

Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte in Systemen aus Wasser, einem organischen Lösungsmittel und (nahekritischem) Ethen

Vom Fachbereich Maschinenbau
und Verfahrenstechnik
der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jörg Freitag

aus Hannover

Kaiserslautern 2003

D 386

Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte in Systemen aus Wasser, einem organischen Lösungsmittel und (nahekritischem) Ethen

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

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Jörg Freitag
aus Hannover

Eingereicht am: 21.08.2002

Mündliche Prüfung am: 10.01.2003

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. M. Neitzel

Referenten: Prof. Dr.-Ing. G. Maurer

Prof. Dr.-Ing. H. Hasse

Dekan: Prof. Dr.-Ing. P. Steinmann

Kaiserslautern 2003

D 386

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 1997 bis 2002 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Maurer am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern.

Herrn Professor Maurer sei an dieser Stelle besonders gedankt. Er hat diese Arbeit angeregt und stets sehr engagiert und detailliert betreut. Ohne die vielen hilfreichen fachlichen Diskussionen wäre diese Arbeit niemals in einer solchen Form gelungen. Dankend anerkennen möchte ich auch seine sehr intensive Einführung in „die Welt der Thermodynamik“ mittels Vorlesungen, Seminaren und Tagungen. Last but not least möchte ich mich bei Herrn Professor Maurer für die mir gegenüber in jedweder Hinsicht entgegengebrachte Geduld und die persönliche Atmosphäre bedanken, die auch die Erörterung privater Themen ermöglichte.

Herrn Professor Dr.-Ing. H. Hasse danke ich für die Übernahme des Koreferats und für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse. Herrn Professor Dr.-Ing. M. Neitzel danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls möchte ich mich für die immer kooperative und freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken. Mein besonderer Dank gilt hierbei Frau Monika Reim, der Ikone des Lehrstuhls, ebenso wie Herrn Berthold Mrawek, der mir bei meinen Arbeiten im Labor immer mit sehr gutem Rat und Tat geholfen hat und dessen Beatles-Poster mich immer wieder ermuntert hat. Herrn Professor Till Adrian und Herrn Doktor Martin Wendland danke ich für ihre vorhergehenden Arbeiten, die Grundlage dieser Arbeit sind. Außerdem hat mich Professor Adrian fachlich wie auch menschlich sehr gut zu Anfang meiner Promotion betreut. Meinem Zimmerkollegen Herrn Doktor Georg Sieder danke ich für die vielen fachlichen wie auch privaten Diskussionen, seine preisgegebenen Computer-, Thermodynamik- und Lehrstuhlkenntnisse sowie seinen ausgesprochen guten Humor. Herrn Doktor Alvaro Perez-Salado Kamps danke ich für die immer unkomplizierte und prompte Hilfe. Ferner bedanke ich mich bei allen Gastwissenschaftlern und wissenschaftlichen Hilfskräften, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere bei Herrn Doktor Kirill Andreev, Frau Alejandra Mariano und Frau Teresa Sanz-Diez.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Garbsen, im März 2003

Jörg Freitag

Meinen Eltern

Abstract

Nowadays, in thermal process engineering there is an increasing number of innovative technologies used for the separation of liquid mixtures. Liquid-liquid extraction is a widely used operation in downstream processing in biotechnology. A successful extraction of natural products demands a non-denaturing environment for the targeted natural product. In the liquid-liquid extraction process, this environment encompasses ambient temperature, non-toxic water-like solvents, specific pH and ionic strength. Due to these special demands on extraction media and a big variety of to be extracted natural products, there is an ongoing search for new water-like extraction media. This search has resulted, e.g., in the application of aqueous two-phase systems. Another promising system consisting of two hydrophilic liquid phases was first described by Elgin and Weinstock (1959). They reported that a mixture of water and a completely water-soluble organic solvent could be forced to split into two water-like liquid phases by pressurisation with a 'near-critical' gas (i.e., a substance which at ambient conditions is a gas, near its critical temperature). As a basis for a new mild liquid-liquid extraction process, this phenomenon was first reported by DiAndreth (1985), D'Souza and Teja (1988), and Wendland et al. (1993). In recent years, the liquid phase split in ternary systems of 'near critical' carbon dioxide + water + hydrophilic organic solvent has been investigated intensively in experimental and theoretical studies (Adrian et al., 1998). In addition to the basic phase equilibrium phenomenon, partitioning of natural products into coexisting water-like liquid phases has been studied. Some results for the partitioning of carbohydrates in ternary systems carbon dioxide + water + hydrophilic organic solvent were reported by Pfohl et al. (1996, 1997). Recently, Adrian et al. (1999, 2000, 2000a, 2001) reported systematic sets of experimental data for the partitioning of natural products in the ternary systems carbon dioxide + water + (acetone or 1-propanol).

This contribution extends existing knowledge on the basic phase split phenomenon and the partitioning of natural products into coexisting water-like liquid phases by the following: At first, the experimental investigation of the partitioning of three further natural products in the ternary system carbon dioxide + water + 1-propanol was performed. Second, two ternary systems comprising of ethene as near critical gas (ethene + water + 1- / 2-propanol) were investigated. The usage of ethene as a near critical gas thus enables the adjustment of the pH of the coexisting liquid phases in contrast to the usage of carbon dioxide which does not allow any pH-adjustments. Third, the partitioning of three pairs of chemically similar natural products into the coexisting liquid phases in the ternary system ethene + water + 2-propanol was investigated. Additionally, the phase behaviour of the ternary systems and the

partitioning of natural products was modelled / correlated by some previous (Adrian et al., 1998) and new approaches mainly being based on equations of state plus mixing rules.

The experimental investigations were carried out in a measurement apparatus based on the static-analytical method. The apparatus was developed by Wendland (1994) and further developed by Adrian (1997) and also during this work. The central part of the equipment is a cylindrical, rotating, high-pressure view cell with an internal volume of about 30 cm³. The cell was filled by means of high-pressure hand pumps with water (or an aqueous solution, respectively) and the hydrophilic organic solvent. A liquid-liquid phase split could be achieved by pressurisation of the homogeneous liquid with the near critical gas. Two of three coexisting fluid phases were pumped simultaneously through two separate, external sample loops. Special sample valves were incorporated into these loops to allow for online analysis. The phase forming low-boiling components and the high-boiling natural products were analysed online by gas chromatography and high-performance liquid chromatography, respectively. Furthermore, there was a thermostated vibrating-tube densimeter incorporated into the sample loops.

Both ternary ethene containing systems ethene + water + 1- / 2-propanol were investigated at temperatures ranging from 293 to 333 K and pressures up to 20.5 MPa. The main focus during these investigations was the determination of the composition of the coexisting fluid phases in the liquid-liquid-vapour equilibrium (*LLV*), and the determination of pressure-temperature co-ordinates of critical endpoint lines. Furthermore, the formation of hydrates was qualitatively investigated, leading to a good understanding of the overall phase behaviour between the critical temperature of ethene (282.4 K) and 333 K.

The centre of interest of this work was the experimental investigation of the natural product partitioning – near infinite dilution - into the coexisting liquid phases of the three-phase equilibrium *LLV*: The measurements of the partitioning of maltol, methyl anthranilate, and salicyl alcohol into coexisting liquid phases in the ternary system carbon dioxide + water + 1-propanol resulted in partition coefficients greater one and thus a preference for the organic liquid rich phase. The magnitude of the partition coefficients allows in all three cases an extraction of the natural product out of an aqueous solution. The single partitioning of each member of three pairs (2,5-hexanediol / 2,5-hexandione, N-acetyl-glucosamine / N-acetyl-mannosamine, L- / D-phenylalanine) of chemically similar natural products into the coexisting liquid phases in the ternary system ethene + water + 2-propanol resulted in pairs of very similar partition coefficients (around one or much less). This does not allow for a

separation process for the pairs. However, a process of an extraction out of an organic liquid phase or a purification of an aqueous liquid containing these natural products is feasible.

In the modelling section the cubic equation of state according to Peng and Robinson (1976) in the modification of Melhem et al. (1989) was used to predict the phase equilibrium of the ternary ethene + water + propanol systems. Several mixing rules were tested and the necessary parameters were fitted to phase equilibrium data of the corresponding binary mixtures. The quantity and quality of the experimental data for the binary ethene containing systems was very poor, e.g., there were no reported high-pressure phase equilibrium data for the binary system ethene + 2-propanol. Thus, the ternary system ethene + water + 2-propanol could not be predicted from the binary data alone, and the ternary system ethene + water + 1-propanol could only be predicted qualitatively. The analysis showed big errors in the prediction of the extension of the mixing gap induced by the liquid phase split and in the prediction of the pressure range at constant temperature for the occurrence of the liquid phase split. A dramatic qualitative as well as quantitative improvement in the description of the measured ternary three-phase equilibrium was achieved when it was exclusively correlated with the measured ternary *LLV*-data. However, with the ternary determined interaction parameters the description of the binary subsystems got worse. Of the applied mixing rules the two parameters containing rules according to Panagiotopoulos and Reid (1986) and Huron and Vidal (1979) showed reasonably good results.

For the correlation of the natural product partitioning two approaches were chosen.

In one approach the pure component parameters for the natural product of the Peng-Robinson EoS were correlated with the partitioning results, whereby the interaction parameters of the natural product with the ternary phase building components were set to zero. Applying different standardizations of the measured and correlated pressures yielded good correlation results and allowed even for a nearly quantitative transfer of natural product partition results from one ternary phase-building system to another.

The other approach was adopted from the work of Adrian (1997) and combines an EoS for the description of the high-pressure multiphase equilibrium and the UNIQUAC excess Gibbs energy equation for describing the partitioning of the natural products. This procedure is not thermodynamically consistent, however, allows as well for a good correlation of the measured partition coefficients.

In conclusion, the investigated liquid-liquid phase-split of a single phase aqueous / organic solution by a near-critical gas is in principle applicable for the extraction of natural products.

However, due to the high costs of high-pressure equipment this technology is commercially feasible for the extraction of valuable natural products only.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	VII
Inhaltsverzeichnis	XI
Formelzeichen, Indizes, Abkürzungen und Definitionen	XVI
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Nahe- und überkritische Fluide – Begriffsbestimmung und besondere Eigenschaften....	3
2.2 Einsatzmöglichkeiten nahe- und überkritischer Fluide.....	6
2.3 Hochdruckextraktion von Naturstoffen.....	7
2.3.1 Überkritische Extraktion von Naturstoffen aus einer Feststoffmatrix.....	8
2.3.2 Überkritische Extraktion von Naturstoffen aus flüssigen organischen Rohstoffen	11
2.3.3 Überkritische Extraktion von Naturstoffen aus einer wässrigen Lösung.....	12
2.3.4 Nahekritische Flüssig-flüssig Extraktion von Naturstoffen.....	14
2.4 Phasenverhalten in nahekritischen Mehrkomponentensystemen.....	17
2.4.1 Binäres Phasenverhalten mit ausschließlich fluiden Phasen.....	17
2.4.2 Binäres Phasenverhalten mit fluiden Phasen und Hydraten.....	23
2.4.3 Ternäres Phasenverhalten mit ausschließlich fluiden Phasen.....	28
2.4.4 Ternäres Phasenverhalten mit fluiden und festen Phasen.....	39
2.5 Hochdruck-flüssig-flüssig-Verteilungsmessungen von Naturstoffen in Anwesenheit eines nahekritischen Gases.....	42
2.6 Modellierung binärer und ternärer fluider Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte mit der Zustandsgleichung nach Peng und Robinson.....	44
2.6.1 Phasengleichgewichtsbedingungen.....	45
2.6.2 Bestimmung der Fugazitätskoeffizienten ϕ_i	47
2.6.3 Details zur numerischen Lösung des Phasengleichgewichtsproblems.....	53

2.7 Modellierung der Naturstoffverteilung	55
2.7.1 Korrelation mit Hilfe einer EoS.....	56
2.7.2 Korrelation mit einer Kombination aus G^E -Ansatz und kubischer EoS	60
3 Experimentelle Untersuchung von Hochdruck-Mehrphasen-	
gleichgewichten	62
3.1 Überblick über die experimentellen Untersuchungen.....	62
3.2 Experimenteller Aufbau	63
3.2.1 Anlagenschema.....	64
3.2.2 Ergänzungen zur Instrumentierung.....	67
3.2.3 Details der chromatographischen Analyse	69
3.3 Versuchsdurchführung	72
3.3.1 Bestimmung ternärer Dreiphasengleichgewichte	72
3.3.2 Messung der Verteilung von Naturstoffen	73
3.3.3 Bestimmung kritischer Punkte.....	73
3.4 Messergebnisse für die ternären Systeme	75
3.4.1 Ethen + Wasser + 1-Propanol.....	75
3.4.2 Ethen + Wasser + 2-Propanol.....	82
3.4.3 Schlussfolgerungen für das Phasenverhalten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten ternären Grundsysteme mit nahekritischem Ethen	85
3.5 Messergebnisse für die Verteilung ausgewählter Naturstoffe auf koexistierende flüssige Phasen von Dreiphasengleichgewichten	89
3.5.1 Verteilungsmessungen im ternären System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol	90
3.5.2 Verteilung von chemisch ähnlichen Naturstoffen im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol.....	96
3.5.3 Schlussfolgerungen aus den Naturstoffverteilungsmessungen.....	107
4 Ergebnisse der Modellierung	109
4.1 Binäre Systeme	109
4.1.1 Ethen + Wasser	110
4.1.2 Ethen + (1-Propanol bzw. 2-Propanol)	111
4.1.3 Wasser + (1- bzw. 2-Propanol).....	113

4.2 Ternäre Systeme.....	115
4.2.1 Ethen + Wasser + 1-Propanol.....	116
4.2.2 Ethen + Wasser + 2-Propanol.....	122
4.2.3 Schlussfolgerungen aus der Modellierung des Phasengleichgewichts der ternären Systeme	126
4.3 Modellierung der Verteilungsgleichgewichte	126
4.3.1 Modellierung mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung	127
4.3.2 Modellierung mit einem Mehrmethodenverfahren – Kombination von EoS und G^E -Ansatz.....	136
4.3.3 Schlussfolgerung aus der Modellierung der Naturstoffverteilung.....	139
5 Zusammenfassung	140
6 Literaturverzeichnis	144
Anhang	
A Ergänzung der Grundlagen	161
A.1 Weitere Anwendungsgebiete nahe- und überkritischer Fluide.....	161
A.2 Einteilung des Phasenverhaltens binärer und ternärer Gemische	163
A.2.1 Neue Klassifizierungsvorschläge binärer Gemische.....	163
A.2.2 Neue Klassifizierungsvorschläge ternärer Gemische.....	165
A.3 Übersicht zu den binären Grundsystemen mit nahekritischem Ethen.....	166
A.3.1 Ethen + Wasser	166
A.3.2 Ethen + 1-Propanol	168
A.3.3 Ethen + 2-Propanol	169
A.4 Übersicht zu ternären Grundsystemen mit nahekritischem Ethen.....	170
A.5 Übersicht zur Verteilung von Naturstoffen in Anwesenheit nahekritischer Gase.....	171
A.6 Ergänzungen zum Michelsen-Kistenmacher-Syndrom.....	172
B Anmerkungen zur experimentellen Vorgehensweise	173
B.1 Eingesetzte Chemikalien	173
B.2 Modifikationen der Versuchsanordnung	174

B.3 Ergänzungen zur Dichtemessung.....	174
B.4 Ergänzungen zur GC-Analyse	175
B.4.1 Details der Analyse	175
B.4.2 Auswertung.....	176
B.4.3 Kalibrierung.....	176
B.4.4 Fehlerbetrachtung	177
B.5 Ergänzungen zur HPLC-Analyse.....	179
B.5.1 Details der Analyse	179
B.5.2 Auswertung.....	181
B.5.3 Kalibrierung.....	182
B.5.4 Fehlerbetrachtung	184
C Messwerte der untersuchten Stoffsysteme	185
C.1 Ternäre Stoffsysteme.....	185
C.1.1 System Ethen + Wasser + 1-Propanol.....	185
C.1.2 System Ethen + Wasser + 2-Propanol.....	188
C.2 Ergebnisse für die Verteilung von Naturstoffen	191
C.2.1 Verteilungen im ternären System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol.....	191
C.2.2 Verteilungen im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol.....	194
D Ergänzungen zur Modellierung der Binär- und Ternärsysteme	200
D.1 Reinstoffparameter.....	200
D.2 Korrelationsergebnisse der binären Randsysteme	200
D.2.1 Ergänzungen zu den wässrigen Randsystemen Wasser + (1- bzw. 2-Propanol)..	203
D.2.2 Ergänzungen zum System Ethen + 1-Propanol	204
D.2.3 Ergänzungen zum System Ethen + 2-Propanol	206
D.3 Modellierungsergebnisse für die ternären Systeme	207
D.3.1 Ergänzungen zum System Ethen + Wasser + 1-Propanol.....	212
D.3.2 Ergänzungen zum System Ethen + Wasser + 2-Propanol.....	215
D.4 Programme und Algorithmen zur Berechnung binärer und ternärer Phasengleichgewichte mit Zustandsgleichungen.....	217
D.4.1 Übersicht zu den Programmen.....	217
D.4.2 Übersicht zu den geänderten Algorithmen.....	218

E Ergänzungen zur Modellierung der Naturstoffverteilung	219
E.1 Ergänzungen zur (ausschließlichen) Modellierung mit einer EoS	219
E.1.1 Parameter für die EoS	219
E.1.2 Ergebnisse für die (ausschließliche) Modellierung mit einer EoS	222
E.1.3 Programme und Algorithmen zur Berechnung der Naturstoffverteilung mit einer EoS	245
E.2 Ergänzungen zur Kombination von EoS und G^E -Ansatz.....	247
E.2.1 Parameter des UNIQUAC-Modells	247
E.2.2 Ergebnisse für die Modellierung der ternären Grundsysteme mit dem UNIQUAC- Modell.....	250
E.2.3 Ergebnisse der Modellierung der Naturstoffverteilung mit der Kombination von EoS und UNIQUAC- G^E -Ansatz.....	255
E.2.4 Programme und Algorithmen zur Beschreibung der Naturstoffverteilung mit dem kombinierten EoS + G^E -Ansatz.....	259
F Liste der betreuten Studien- und Diplomarbeiten	261

Formelzeichen, Indizes, Abkürzungen und Definitionen

Lateinische Formelzeichen

a	Temperaturleitzahl oder: Energieparameter (in kubischen Zustandsgleichungen)
a_i	Aktivität der Komponente i oder: Flächenbruch bei der GC-Analyse
a_{ij}	binärer Wechselwirkungsparameter des UNIQUAC-Modells
A	freie Energie oder: Peakfläche
A, B	Kalibrierkonstanten des Biegeschwingers
b	Kovolumen (in kubischen Zustandsgleichungen)
c_i	Konzentration der Komponente i als Masse pro Volumeneinheit
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
C_i	Kalibrierkonstanten der HPLC-Kalibrierung
C_{ij}	Wechselwirkungsparameter der Huron-Vidal-Mischungsregel
D	Selbstdiffusionskoeffizient
f	Fugazität
F	Freiheitsgrad
<i>Faktor</i>	numerischer Faktor
g_i	Gewichtungsfaktor
g_{ij}	Wechselwirkungsparameter der Huron-Vidal-Mischungsregel
G^E	Gibbs'sche Exzessenthalpie
k_{ij}, K_{ij}	binäre Wechselwirkungsparameter
$K^{(c)}$	Verteilungskoeffizient berechnet als Quotient zweier Konzentrationen
$K^{(x)}$	Verteilungskoeffizient berechnet als Quotient zweier Molanteile
l_{ij}	binärer Wechselwirkungsparameter
m	Korrelationsparameter einer kubischen Zustandsgleichung
M	Molmasse
n	Korrelationsparameter einer kubischen Zustandsgleichung oder: Stoffmenge
N_{BS}	Anzahl der Binärsysteme, für die Messwerte zur Parameteranpassung zur Verfügung stehen.
N_C	Anzahl der Komponenten

N_D	Anzahl der Messpunkte
N_F	Anzahl der Messpunkte, für die kein Dreiphasengleichgewicht <i>LLV</i> bei derselben Temperatur und demselben Druck berechnet wird.
$N_{LL-Split}$	Anzahl der überprüften Mischungen, bei denen ein Flüssig-flüssig-Phasenerfall auftritt.
N_P	Anzahl der Phasen
p	Druck
q	UNIQUAC-Volumenparameter
r	UNIQUAC-Oberflächenparameter
<i>RES</i>	Residuum
\mathcal{R}	allgemeine Gaskonstante
s	mittlere Standardabweichung
T	absolute Temperatur
v	molares Volumen
V	Volumen
\dot{V}	Volumenstrom
x	Molanteil in der flüssigen Phase
\bar{x}	Vektor der Molanteile
y	Molanteil in der Gasphase
z	eine beliebige Messgröße bzw. Variable
Z	Zielvektor, bestehend aus den Zielfunktionen (Z_k) für die Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichts.
ZF	Zielfunktion bei der Anpassung von Wechselwirkungsparametern oder Reinstoffdaten.

Griechische Formelzeichen

α_i, α_{ij}	Proportionalitätsfaktor der GC-Kalibrierung (Reinstoff bzw. binär)
$\alpha(T)$	temperaturabhängiger Korrekturfaktor des Energieparameters (in kubischen Zustandsgleichungen)
α_{ij}	Wechselwirkungsparameter der Huron-Vidal-Mischungsregel bzw. Non-Randomness-Parameter der NRTL-Gleichung
α_u^n	Lösungsvektor zur Erfüllung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen nach dem n-ten Iterationsschritt.
γ	Aktivitätskoeffizient
η	dynamische Viskosität
ϑ	Temperatur in °C

λ	Wärmeleitfähigkeit oder: Wellenlänge
Λ	numerische Konstante
μ	chemisches Potential
ξ	Massenanteil
ϕ	weitere Bedingungen
Π	Auf das Druckintervall zwischen dem UKEP(p) und dem OKEP(p) normierter Druck.
ρ	spezifische Dichte
τ	Schwingungsdauer
φ	Fugazitätskoeffizient
Ψ	Parameter des UNIQUAC-Modells
ω	Azentritätsfaktor nach Pitzer

Sonderzeichen

d	differentielle Größe
δ	infinitesimale Änderung
∂	partielle Größe
Δ	Differenz
Σ	Summenzeichen
\int	Integral

Indizes

*	Index zur Unterscheidung von Phasen ähnlicher Zusammensetzung, die zu verschiedenen Dreiphasengleichgewichten bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gehören. oder: Index zur Kennzeichnung eines gasfrei gerechneten Massen- oder Molanteils
°	Referenzzustand / Normierungszustand
˘	zur wässrigen Phase L_1 gehörig
“	zur an organischem Lösungsmittel reichen Phase L_2 gehörig
1	Komponente 1 oder: flüssige Phase 1 (wasserreich)
2	Komponente 2 oder: flüssige Phase 2 (lösungsmittelreich)

ber	berechnet
c	kritisch
Det	Detektor
exp	experimentell
ext	extensiv
ges	gesamt
i	Komponente i
int	intensiv
j	Komponente j oder: Phase j
k	Komponente k oder: k-tes Element des Zielvektors oder: „ L_1L_2 -Konode“ k
(L)	Flüssigphase
n	Anzahl der Iterationsschritte oder: Messpunkt n
nf	naturstofffrei
r	auf den kritischen Zustand normierte (reduzierte) Größe
ref	Referenzphase
Ret	Retention
s	im Sättigungszustand oder: Binärsystem s
Sys	System
tot	total
Tripel	Tripelpunkt eines Reinstoffes
u	Zählvariable für die unbekanntes Größen
whg	Wiederholgenauigkeit

Abkürzungen

α, β, γ	fluide Phasen
A	Komponente A
AA	2,5-Hexandion
AG	N-Acetyl-D-Glukosamin
AM	N-Acetyl-D-Mannosamin
AZ	Homoazeotrop

B	Komponente B
bin	binär
binneu	binär, neue Modellierungsroutine
CWN	Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol
DDK	Dampfdruckkurve
DKEP	doppelt kritischer Endpunkt
DP	D-Phenylalanin
E	Gleichgewicht (<u>E</u> quilibrium) oder: Ethen
EoS	Zustandsgleichung (<u>E</u> quation of <u>S</u> tate)
EW	Ethen + Wasser
EWI	Ethen + Wasser + 2-Propanol
EWN	Ethen + Wasser + 1-Propanol
H	Hydratphase
HAZ	Heteroazeotrop
HD	2,5-Hexandiol
HV-MR	Huron-Vidal-Mischungsregel (dreiparametrig)
HV2-MR	Huron-Vidal-Mischungsregel (zweiparametrig)
HV2m-MR	modifizierte Huron-Vidal-Mischungsregel (zweiparametrig)
I	Eisphase
KEP	kritischer Endpunkt
KP	kritischer Punkt
L	Flüssigphase
LM	Lösungsmittel
LP	L-Phenylalanin
Ma	Methylantranilat
Mat-MR	Mathias-Mischungsregel
MeOH	Methanol
Ml	Maltol
NA	Naturstoff
OKEP(p)	oberer kritischer Endpunkt eines Dreiphasengleichgewichts bzgl. des Druckes
OKEP(T)	oberer kritischer Endpunkt eines Dreiphasengleichgewichts bzgl. der Temperatur
OKEPL	obere kritische Endpunktlinie
PaR-MR	Panagiotopoulos-Reid-Mischungsregel
POH	Propanol

1-POH	1-Propanol
2-POH	2-Propanol
Q	Quadrupelpunkt
quat	quaternär
S	feste Phase
Sa-MR	Sandoval-Mischungsregel
Sy	Salicylalkohol
ter	ternär
terbin	ternär und binär
TKP	trikritischer Punkt
TP	Tripelpunkt
UKEP(p)	unterer kritischer Endpunkt eines Dreiphasengleichgewichts bzgl. des Druckes
UKEP(T)	unterer kritischer Endpunkt eines Dreiphasengleichgewichts bzgl. der Temperatur
UKEPL	untere kritische Endpunktlinie
vdW-MR	van-der-Waals-Mischungsregel
V	Gasphase
VOKEP	Vierphasen oberer kritischer Endpunkt
VUKEP	Vierphasen unterer kritischer Endpunkt
W	Wasser

Definitionen

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

$$\frac{\Delta z}{z} = \frac{1}{N_D} \cdot \sum_{n=1}^{N_D} \left| \frac{z_{\text{exp}} - z_{\text{ber}}}{z_{\text{exp}}} \right|_n$$

1 Einleitung

In der thermischen Verfahrenstechnik werden zur Trennung flüssiger Gemische neben den weit verbreiteten Grundoperationen Destillation und Extraktion zunehmend innovative Stofftrennverfahren eingesetzt, die in Sonderfällen Vorteile gegenüber den Standardtrennverfahren besitzen. Die Extraktion ist ein häufig eingesetztes Verfahren zur Aufarbeitung wässriger Lösungen temperaturempfindlicher Naturstoffe: Bei der extraktiven Aufarbeitung von Naturstoffen in der Biotechnologie können häufig dadurch Probleme auftreten, dass viele Naturstoffe nur in wässrigen Lösungen innerhalb enger Grenzen von z. B. pH-Wert und Ionenstärke stabil sind und in der hydrophoben Umgebung der üblicherweise eingesetzten Extraktionsmittel denaturieren. Deshalb sucht man nach Extraktionsmitteln, die – wie z. B. wässrige Zwei-Phasen-Systeme – eine für viele Naturstoffe erforderliche „milde Extraktionsumgebung“ gewährleisten. Auf der Suche nach derartig neuen Extraktionsverfahren ist man auf ein Phänomen gestoßen, das den Einsatz von bei Umgebungsbedingungen vollständig mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln wie z. B. Ethanol oder Propanol als Lösungsmittel zur Extraktion empfindlicher Naturstoffe aus wässrigen Lösungen ermöglicht: Durch Aufpressen eines Gases nahe seines kritischen Punktes („nahekritisches“ Gas) auf eine einphasige Mischung aus Wasser und einem hydrophilen Lösungsmittel kann ein Phasenzersplit in zwei flüssige Lösungen (eine wasserreiche und eine an hydrophilem Lösungsmittel reiche) erreicht werden. Dieses Phänomen wurde erstmals von Elgin und Weinstock (1959) beschrieben und danach nur von wenigen Autoren untersucht. Für die Entscheidung, ob auf diesem Phänomen aufbauend ein Verfahren zur Extraktion empfindlicher Naturstoffe aus wässrigen Lösungen entwickelt werden kann, muss neben dem „phasenbildenden“ Phänomen auch die Verteilung von Naturstoffen auf die unter hohem Druck erzeugten wässrig / organischen Phasen untersucht werden. Beide Problemfelder sind klassische Beispiele für die Notwendigkeit der Akquisition thermophysikalischer Daten (vgl. Dohrn und Pfohl, 2002). Die Abschätzung der Machbarkeit und ggf. Auslegung eines derartigen innovativen Hochdruckextraktionsverfahrens nur auf der Grundlage der bisher vorhandenen thermophysikalischen Daten und Vorhersagemethoden ist nicht möglich. Mit der vorliegenden Arbeit wird versucht, diese Ausgangslage zu verbessern:

Ternäre Systeme vom Typ nahekritisches Gas + Wasser + hydrophiles organisches Lösungsmittel, die einen wässrig / organischen Phasensplit bei erhöhtem Druck zeigen, weisen i. d. R. ein sehr komplexes Phasenverhalten mit bis zu vier koexistierenden fluiden Phasen auf. Das Phasenverhalten solcher ternärer Systeme wurde bislang größtenteils mit Kohlendioxid als nahekritischem Gas systematisch untersucht (Wendland, 1994 und Adrian,

1997). Außerdem wurde von Adrian (1997) die bisher einzige systematische Untersuchung zur Verteilung von Naturstoffen auf die nach dem Phasensplit koexistierenden flüssigen Phasen vorgestellt. Die vorliegende Arbeit befasst sich in Weiterführung der Arbeiten von Wendland und Adrian mit experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum Flüssigphasensplit in zwei ternären Systemen mit nahekritischem Ethen. Ethen liegt im Gegensatz zu Kohlendioxid in wässriger Lösung undissoziiert vor und hat somit keinen Einfluss auf den pH-Wert der koexistierenden flüssigen Phasen. Der pH-Wert kann dadurch für eine Extraktion eines „sensiblen“ Naturstoffes durch die Zugabe eines Puffers eingestellt werden. Darüber hinaus befasst sich die vorliegende Arbeit mit der Verteilung von Naturstoffen auf die koexistierenden flüssigen Phasen im Hochdruck-Dreiphasengleichgewicht *LLV*: Es wurde die Verteilung von drei Naturstoffen im ternären System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol sowie schwerpunktmäßig die Verteilung dreier Paare chemisch sehr ähnlicher Naturstoffe auf die koexistierenden flüssigen Phasen im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol untersucht.

Das Phasenverhalten des ternären Systems wurde mit der kubischen Zustandsgleichung (EoS) von Peng und Robinson (1976) in der Modifikation von Melhem et al. (1989) kombiniert mit verschiedenen Mischungsregeln beschrieben. Hierbei wurde sowohl eine Vorhersage des ternären Phasenverhaltens aus Informationen zu den binären Randsystemen als auch die Korrelation des ternären Phasenverhaltens angestrebt. Zur Beschreibung der Verteilung von Naturstoffen wurden zwei Ansätze benutzt. Zum einen eine Kombination aus der kubischen EoS von Peng und Robinson mit einem G^E -Ansatz (Adrian, 1997) und zum anderen eine alleinige Anpassung von den zur Charakterisierung des Naturstoffes verwendeten Parametern der EoS.

Im Folgenden wird zuerst auf die grundsätzliche Einteilung von Hochdruckextraktionsverfahren eingegangen (Kap. 2.3), bevor die Grundlagen des „phasenbildenden“ Phänomens erläutert werden (Kap. 2.4). Daran schließt sich die Beschreibung der auf dem statisch-analytischen Prinzip beruhenden Messapparatur (Kap. 3.2) an, gefolgt von der Zusammenstellung der Messergebnisse für das Phasengleichgewicht der ternären Systeme (Kap. 3.4) und für die Verteilung einiger ausgewählter Naturstoffe (Kap. 3.5). Abschließend werden die Ergebnisse der theoretischen Arbeiten beschrieben (Kap. 4).

2 Grundlagen

2.1 Nahe- und überkritische Fluide – Begriffsbestimmung und besondere 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 ist. Von „nahekritischen“ Zuständen spricht man, wenn der Zustandspunkt in der Nähe des kritischen Punktes liegt. Die Abgrenzung dieser Zustandsbereiche ist eher willkürlich. Der Begriff „Fluid“ wird i. d. R. für einen Stoff dann verwendet, wenn seine kritische Temperatur überschritten ist, sonst wird eher von Gas oder Flüssigkeit gesprochen. Die Abb. 2.1 zeigt das p,T -Verhalten eines reinen Stoffes.

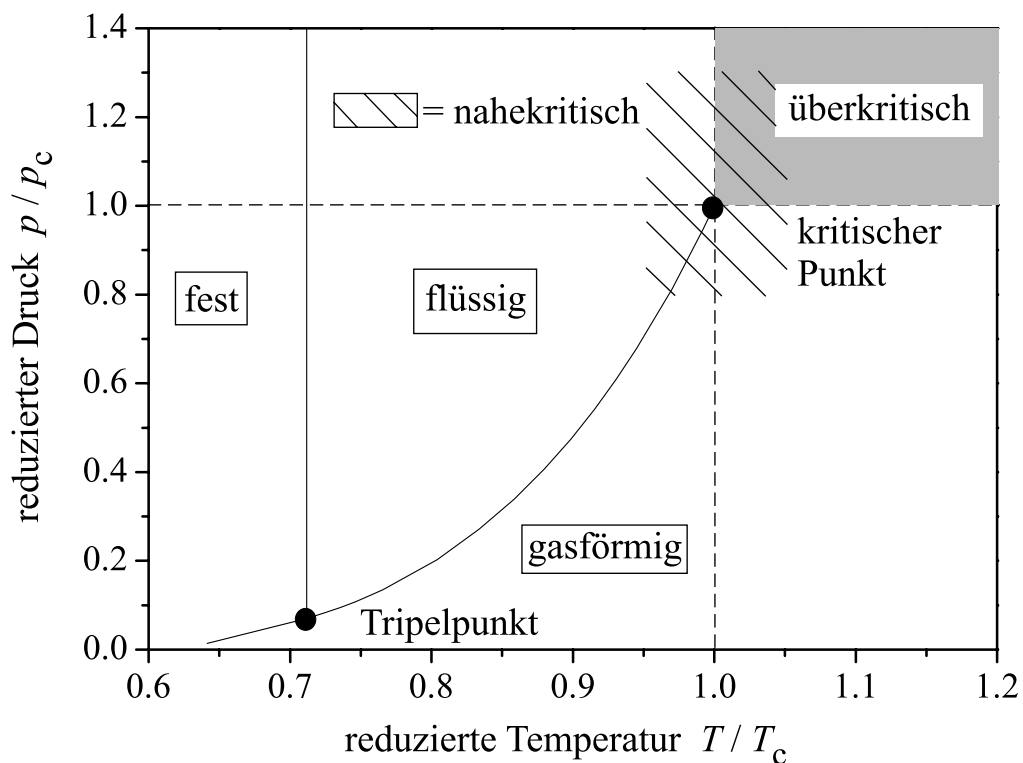


Abb. 2.1: p,T -Diagramm eines reinen Stoffes.

Im Temperaturbereich zwischen dem Tripelpunkt und dem kritischen Punkt lässt sich ein reines Gas durch Druckerhöhung verflüssigen. Der Phasenübergang findet beim Dampfdruck statt. Nach Überschreiten der kritischen Temperatur kann beim isothermen Komprimieren ein Dampf-Flüssigkeits-Phasenübergang nicht mehr beobachtet werden. Dann existiert ein kontinuierlicher Übergang der Stoffeigenschaften, wie z. B. der Dichte und des Selbstdiffusionskoeffizienten. Sie ändern sich ausgehend von den typischen Werten eines

Gases bei niedrigen Drücken bis zu flüssigkeitsähnlichen Werten bei hohen Drücken. Dieses unterschiedliche Verhalten eines reinen Stoffes ist am Beispiel der Dichte in der Abb. 2.2 veranschaulicht.

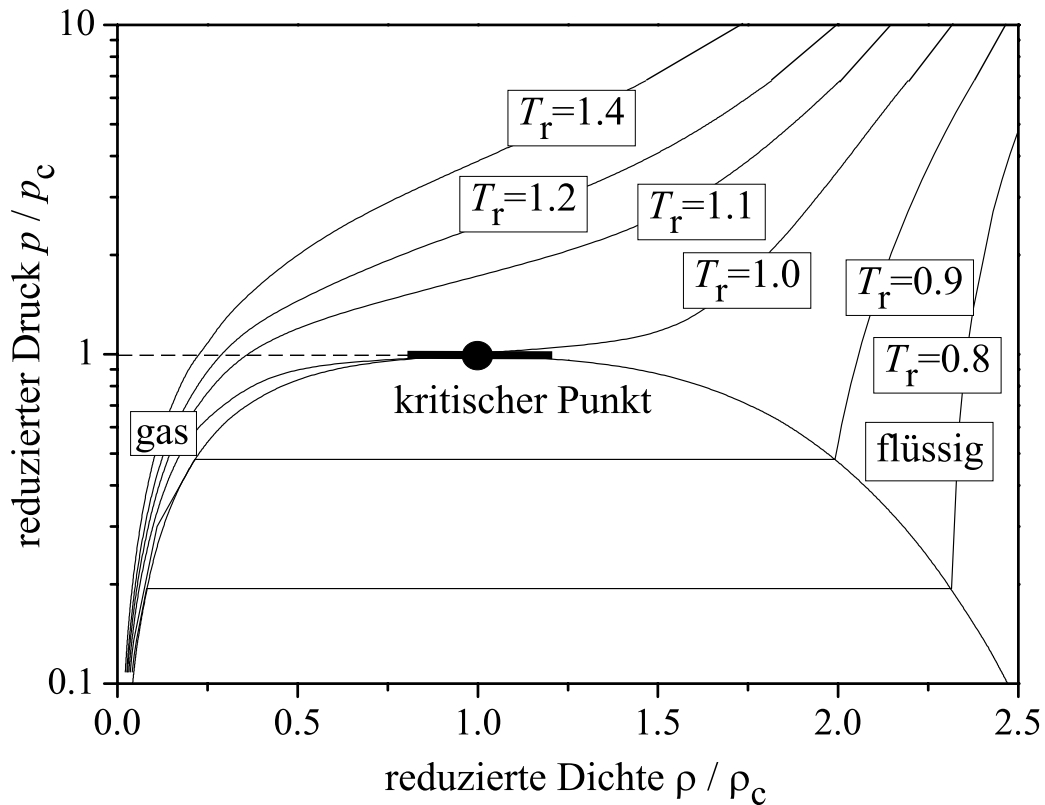


Abb. 2.2: p, ρ -Diagramm eines reinen Stoffes ($T_r = T/T_c$).

Betrachtet man eine isotherme Kompression bei einer unterkritischen Temperatur ($T_r < 1$), dann wird das Nassdampfgebiet durchlaufen, wobei außer in der Nähe des kritischen Punktes sehr große Dichteunterschiede zwischen koexistierender Gas- und Flüssigphase bestehen. Bei Erhöhung der Temperatur in die Nähe der kritischen Temperatur T_c nimmt dieser Dichteunterschied rapide ab, bis er am kritischen Punkt verschwindet. Die Isotherme im p, ρ -Diagramm hat dort einen Sattelpunkt, was gleichbedeutend mit einer unendlich hohen Kompressibilität ist.¹ Jenseits der kritischen Temperatur ($T_r > 1$) wird bei einer isothermen Kompression das Nassdampfgebiet nicht mehr durchquert. Für eine Kompression eines Fluids bei einer überkritischen Temperatur, allerdings in der Nähe der kritischen Temperatur gelegen, bedeutet dies (vgl. Abb. 2.2), dass geringe Änderungen in Druck und Temperatur große Dichteänderungen im nahekritischen Zustandsbereich zur Folge haben. Im

¹ Auch der thermische Ausdehnungskoeffizient und die isobare Wärmekapazität besitzen am kritischen Punkt eine Polstelle.

nahekritischen Bereich ändert sich nicht nur die Dichte auf die beschriebene Weise, sondern auch eine Vielzahl weiterer Stoffeigenschaften. In der Tab. 2.1 sind typische Zahlenwerte für die Dichte und die drei Transportkoeffizienten für Impuls, Wärme und Materie eines Gases, eines überkritischen Fluids und einer Flüssigkeit zusammengestellt.

Tab. 2.1: Vergleich von Stoffeigenschaften eines Gases, eines überkritischen Fluids und einer Flüssigkeit (Dichte ρ , dynamische Viskosität η , Wärmeleitfähigkeit λ und Selbstdiffusionskoeffizient D - soweit nicht anders vermerkt: Brunner (1994) und Saito et al. (1994)).

	$\rho / (\text{kg} / \text{dm}^3)$	$\eta / (\text{kg} / (\text{m s}))$	$\lambda / (\text{W} / (\text{m K})^{\text{a}})$	$D / (\text{m}^2 / \text{s})$
Gas	$(0.6-2) \cdot 10^{-3}$	$(1-3) \cdot 10^{-5}$	0.01–0.025	$(0.1-0.4) \cdot 10^{-4}$
SC Fluid, T_c, p_c	0.2–0.5	siehe unten	siehe unten	$(0.5-4) \cdot 10^{-7}$
SC Fluid, $T_c, 4 p_c$	0.4–0.9	$(3-9) \cdot 10^{-5}$	0.04–0.1	$(0.1-1) \cdot 10^{-7}$
Flüssigkeit	0.6–1.6	$(0.2-3) \cdot 10^{-3}$	0.1–0.2	$(0.2-2) \cdot 10^{-9}$
Unstetigkeit am kritischen Punkt	nein	ja ^b	ja ^b	nein ^c
Einflussbereich der Unstetigkeit	-	kl. T, ρ -Bereich (lokales Max.) ^b	gr. T, ρ -Bereich (lokales Max.) ^b	-

^a)Die Temperaturleitzahl $a = \lambda / (\rho c_p)$ strebt am kritischen Punkt gegen null (Levelt Sengers, 2000).

^b)Sengers (1994)

^c)Levelt Sengers (2000)

Einige Reinstoffeigenschaften besitzen am kritischen Punkt eine Polstelle. Dieses Phänomen ist in Fluiden besonders auf weitreichende Dichtefluktuationen in der Nähe des kritischen Zustandes zurückzuführen. Diese Polstellen beeinflussen das Verhalten eines Stoffes nicht nur singular, sondern abgeschwächt auch in der Umgebung des kritischen Punktes und führen dazu, dass z. B. die Wärmeleitfähigkeit und die dynamische Viskosität nicht kontinuierlich mit Zunahme der Dichte – bei konstanter Temperatur – ansteigen (klassisches Verhalten), sondern dass sie Extremwerte in der Nähe des kritischen Punktes aufweisen (nichtklassisches Verhalten). Der binäre Diffusionskoeffizient strebt im Gegensatz zum Selbstdiffusionskoeffizienten in der Nähe eines binären kritischen Punktes gegen null. Dieses Phänomen tritt aber nur unmittelbar in der Nähe des kritischen Punktes auf. Ansonsten liegen die Zahlenwerte des binären Diffusionskoeffizienten zwischen denen in der Gasphase und denen in der Flüssigphase (Levelt Sengers, 2000). Für eine tiefergehende Betrachtung dieser Phänomene sei auf Levelt Sengers (1991, 2000) und Sengers (1994) verwiesen. Weitere Eigenschaften von nahe- und überkritischen Fluiden sind z. B. in dem Übersichtsbeitrag zur Hochdruckextraktion von Brunner (1994) enthalten.

Die für eine technische Anwendung wichtigen Eigenschaften nahe- und überkritischer Fluide sind, dass sie zum einen durch die hohe Dichte und die damit verbundene Zunahme der zwischenmolekularen Wechselwirkungen ein (verglichen mit Gasen) hohes Lösungsvermögen haben, welches sich durch die Änderung von Druck und bzw. oder Temperatur stark variieren lässt (Damit unterscheiden sie sich wesentlich von konventionellen flüssigen Lösungsmitteln, bei denen der Druck praktisch keinen Einfluss auf das Lösungsvermögen hat.) und dass sie zum anderen deutlich bessere Transporteigenschaften im Vergleich zu einer Flüssigkeit haben, was auf den höheren Diffusionskoeffizienten und die geringere Viskosität zurückzuführen ist (vgl. Tab. 2.1). Außerdem ermöglichen überkritische Fluide schonende Verfahren in der Nähe der Umgebungstemperatur, da sie eine teilweise sehr hohe Selektivität für hydrophobe Komponenten wie z. B. Aromastoffe, Fette oder Öle besitzen, während sich Wasser und andere hydrophile Stoffe bei mäßigen Temperaturen kaum in ihnen lösen.

2.2 Einsatzmöglichkeiten nahe- und überkritischer Fluide

Die im vorhergehenden Kapitel genannten Eigenschaften nahe- und überkritischer Fluide bieten eine Vielzahl von interessanten Einsatzmöglichkeiten, die in unterschiedlichen Bereichen der chemischen Technik von Nutzen sind. Die ersten Anwendungsvorschläge und Anwendungen von nahe- und überkritischen Fluiden stammen aus den 30er bis 40er Jahren des 20. Jahrhunderts aus dem Bereich der Petrolchemie. Wilson et al. erfanden 1936 einen Deasphaltierungsprozess, der noch heute die Basis zur Raffination von Schmierölen darstellt (McHugh und Krukonis, 1994). Die heutigen Einsatzgebiete nahe- und überkritischer Fluide reichen von Hochdruckextraktionsprozessen (vgl. Kap. 2.3) über neuartige chromatographische Verfahren und Nanopartikelbildungen bis hin zu chemischen Reaktionen (vgl. Anhang A.1). Eine Übersicht über derzeitige Forschungsaktivitäten und Anwendungsbeispiele findet man u. a. bei Kiran und Levelt Sengers (1994), Kiran et al. (2000)² sowie in den Berichten der „International Society for the Advancement of Supercritical Fluids, I.S.A.S.F., Nancy³“. Aufgrund der hohen Entwicklungs-, Investitions- und Betriebskosten einer Hochdruckapparatur stehen Verfahren mit nahe- und überkritischen Fluiden immer in starker Konkurrenz zu Verfahren mit herkömmlichen Lösungsmitteln und eignen sich nur für Produkte mit hoher Wertschöpfung. Sie kommen daher bevorzugt in der

² Weitere Übersichtsarbeiten sind z. B. jene von Bruno und Ely (1991), Rizvi (1994), Phelps et al. (1996) und Marr und Gamse (2000).

³ Homepage der I.S.A.S.F.: www.isasf.net

Biotechnologie und Spezialchemie zum Einsatz. Besonders im Bereich der Biotechnologie sind viele Stoffe nur in der Nähe der Umgebungstemperatur beständig, so dass, wenn z. B. halogenierte Kohlenwasserstoffe aufgrund ihres Umweltschädigungspotenzials außer Acht gelassen werden, die in Tab. 2.2 mit einigen ihrer Stoffeigenschaften aufgeführten Gase im nahe- und überkritischen Zustand für ein Extraktionsverfahren zum Einsatz kommen können.

Tab. 2.2: Stoffeigenschaften von Gasen, die für ein Hochdruckverfahren in Frage kommen.

Stoff	M -	T_c K	p_c MPa	ρ_c kg / dm ³
N ₂ O ^{a)}	44.01	309.6	7.24	0.452
CO ₂ ^{a),b)}	44.01	304.1	7.38	0.469
C ₂ H ₄ ^{c)}	28.05	282.4	5.04	0.215
C ₂ H ₆ ^{a)}	30.07	305.4	4.88	0.203
C ₃ H ₈ ^{a)}	44.09	369.8	4.25	0.217
H ₂ O ^{a),d)}	18.02	647.3	22.12	0.315

^{a)}Stoffdaten aus: Reid et al. (1987)

^{b)}Das am häufigsten eingesetzte nahe- und überkritische Fluid, da es toxikologisch unbedenklich, weitgehend chemisch inert, nicht brennbar, vergleichsweise umweltfreundlich und in großen Mengen kostengünstig verfügbar ist.

^{c)}In dieser Arbeit hauptsächlich eingesetztes Gas. (Reinstoffdaten vgl. Nowak et al. (1996, 1996a))

^{d)}Aufgrund seiner einzigartigen Stoffeigenschaften (vgl. Ball, 1999 sowie Stanley, 1999) trotz sehr hoher kritischer Temperatur und sehr hohen kritischen Druckes ein vielfach eingesetztes Fluid (vgl. Anhang A.1).

Im nächsten Kapitel wird ein Überblick über Hochdruckverfahren zur Extraktion von Naturstoffen gegeben. Bezüglich weiterer Anwendungen nahe- und überkritischer Fluide sei auf den Anhang A.1 verwiesen.

2.3 Hochdruckextraktion von Naturstoffen

Einen Überblick über Hochdruckextraktionsverfahren, nicht nur zur Gewinnung von Naturstoffen, sondern auch in der Petrochemie, geben u. a. Stahl et al. (1987), Brunner (1994) sowie Saito et al. (1994). Die zur Zeit in der Industrie eingesetzten bzw. teilweise auch nur in der Forschung diskutierten Hochdruckextraktionsverfahren mit nahe- und überkritischen Fluiden sind in der Tab. 2.3 zusammengestellt. Die angegebene Anzahl von Schlüsselkomponenten ist die Anzahl von Komponenten, die zur korrekten Beschreibung des Phasenverhaltens bei der Hochdruckextraktion betrachtet wurden. So reicht es z. B. bei der Extraktion von Koffein aus Kaffeebohnen aus, das binäre Phasenverhalten überkritisches Gas

+ Koffein zu betrachten, da das überkritische Gas in guter Näherung keine weiteren Stoffe aus Kaffeebohnen löst. Der Extraktionsvorgang wird daher als pseudo-binär bezeichnet.⁴

Tab. 2.3: Einteilung nahe- und überkritischer Hochdruckextraktionsverfahren für Naturstoffe.

Verfahren	Gleichgewichtstyp / Anzahl von Schlüsselkomponenten
Extraktion aus einer Feststoffmatrix	fest – gasförmig pseudo-binär
Extraktion aus einem flüssigen Rohstoff	flüssig – gasförmig pseudo-binär
überkritische Extraktion aus einer wässrigen Lösung	flüssig – gasförmig pseudo-ternär
nahekritische Extraktion aus einer wässrigen Lösung	flüssig – flüssig –(gasförmig) pseudo-quaternär

Die in der Tabelle vorgestellten Extraktionsverfahren werden im Folgenden anhand des Phasenverhaltens, der Forschungsaktivitäten und der technischen Anwendungen diskutiert.

2.3.1 Überkritische Extraktion von Naturstoffen aus einer Feststoffmatrix

Im linken Teil der Abb. 2.3 wird das typische pseudo-binäre Phasenverhalten bei der Extraktion eines hochsiedenden Naturstoffes (NA) bei einer Temperatur T kleiner als der Tripelpunkttemperatur des Naturstoffes $T_{\text{Tripel, NA}}$ aus einer Feststoffmatrix mit einem nahe- bis überkritischen Fluid (LM) in Form eines p,xy -Diagrammes gezeigt.⁵ Der Verlauf der Desublimationslinie ist charakteristisch für viele hochsiedende Naturstoffe: Bei niedrigen Drücken, oberhalb des Sublimationsdrucks des Naturstoffes, kann die Desublimationslinie in guter Näherung dadurch beschrieben werden, dass die Gasphase wie ein ideales Gas behandelt wird (Bereich 1). Bei höheren Drücken im nahe- und überkritischen Bereich des eingesetzten Gases (LM) wird die Dichte der Gasphase immer größer und die Löslichkeit der Komponente 2 – des Naturstoffes – steigt an (Bereich 2).⁶ Schließlich nimmt bei sehr hohen Drücken und sehr hohen Dichten – stark vom individuellen System abhängig – die Löslichkeit des Naturstoffes in der Gasphase wieder ab (Bereich 3). Dies ist darauf zurückzuführen, dass das überkritische Fluid nun eine so hohe Dichte besitzt, dass keine

⁴ I. d. R. liegen meist Multikomponentensysteme vor. Da aber schon das Phasenverhalten von Zwei- und Dreistoffsystemen äußerst kompliziert sein kann (siehe unten und Kap. 2.4), ist man bemüht, nur so wenig Schlüsselkomponenten wie nötig zu betrachten (Brunner, 1994).

⁵ Der rechte Teil der Abbildung enthält ein entsprechendes Diagramm für einen aus einer Flüssigkeit zu extrahierenden hochsiedenden Naturstoff bei $T > T_{\text{Tripel, NA}}$. Hierauf wird im nächsten Kapitel eingegangen.

⁶ Die Flüchtigkeit hochsiedender Komponenten liegt in überkritischen Fluiden in diesem Zustandsbereich teilweise mehrere Größenordnungen über jenen Werten, die bei idealem Gasverhalten zu erwarten wären.

weiteren Feststoffmoleküle mehr aufgenommen, sondern ausgeschieden werden. Prausnitz et al. (1986) verwenden für dieses Phänomen die Bezeichnung „squeezing out“.

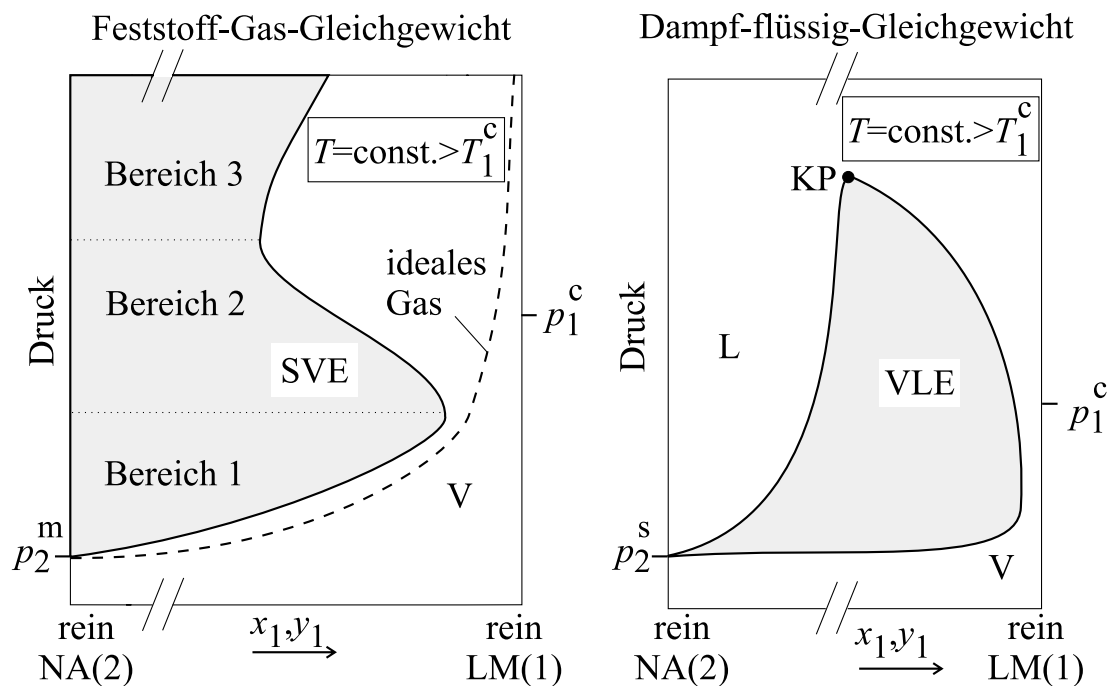


Abb. 2.3: Typisches binäres Phasenverhalten bei der überkritischen Extraktion eines Naturstoffes (NA) – links: Extraktion aus einer festen Matrix (SVE, bei $T < T_{\text{Tripel,NA}}$) – rechts: Extraktion aus einer Flüssigkeit (VLE, bei $T > T_{\text{Tripel,NA}}$); in Anlehnung an Brunner (1994) und Tuma (1999).

Das beschriebene Phasenverhalten (Abb. 2.3, Graphik links) ist die Grundlage zur Extraktion von Naturstoffen (bei $T < T_{\text{Tripel,NA}}$) aus einer festen Matrix, wie z. B. der Entkoffeinierung von Kaffee mit Hilfe von überkritischem Kohlendioxid.⁷ In der Realität kann das binäre Phasenverhalten zwischen einem Feststoff und einem überkritischen Gas, von dem hier nur ein kleiner Ausschnitt gezeigt wurde, deutlich komplexer sein. Da die vorliegende Arbeit sich hauptsächlich mit Fluid-fluid-Phasengleichgewichten befasst, sei zum detaillierten Studium von Fest-Gas-Gleichgewichten auf die umfangreiche Literatur zu diesem Thema verwiesen.⁸

In der Abb. 2.4 ist ein Prozess für das diskutierte Extraktionsverfahren dargestellt. Der Prozess lässt sich prinzipiell in drei Schritte gliedern. Im Extraktor wird das feste Extraktionsgut mit dem kontinuierlich strömenden überkritischen Gas in Kontakt gebracht und dabei das Extrakt (z. B. Koffein aus der Kaffeebohne) im Gas gelöst. Der Extraktor wird

⁷ Der überkritische Extraktionsprozess von Koffein aus Kaffeebohnen wurde in den 60er und 70er Jahren von Zosel erfunden und zur großtechnischen Anwendung entwickelt.

⁸ siehe z. B.: Diepen und Scheffer, 1948, Schneider, 1980, Brunner, 1994, de Loos, 1994, McHugh und Krukonis, 1994, Peters, 1994 und Schneider et al., 2000.

meist absatzweise mit dem Extraktionsgut (G) beschickt, kann aber auch kontinuierlich durch gasdichte Schnecken befüllt und entleert werden. Häufig wird dieses Verfahren auch durch wahlweise Hintereinanderschaltung mehrerer Extraktoren betrieben.⁹ Die Extraktionsbedingungen (T , p , Lösungsmittelverhältnis etc.) werden so gewählt, dass sie im Bereich 2 (vgl. Abb. 2.3) liegen. Zusätzlich wird meistens ein sehr großes Lösungsmittelverhältnis gewählt, da dann der Durchsatz bei hoher Extraktionsrate sehr groß ist. Dies steigert natürlich die Kosten für die Zirkulation des Extraktionsmittels, wird aber durch die hochpreislichen Extrakte bzw. Raffinate ausgeglichen (Brunner, 1994).¹⁰

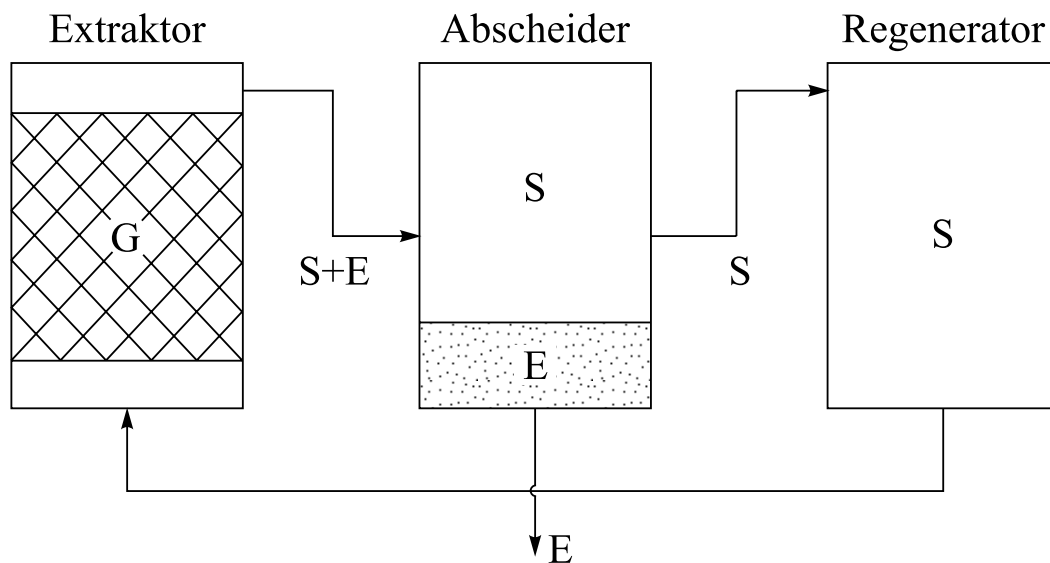


Abb. 2.4: Schema eines Hochdruckextraktionsverfahrens – G = festes Extraktionsgut (z. B. Kaffeebohne), E = Extrakt (z. B. Koffein), S = Extraktionsmittel (z. B. Distickstoffoxid).

Im zweiten Verfahrensschritt werden Extraktionsmittel und Extrakt in einem oder mehreren in Reihe geschalteten Abscheidern voneinander getrennt. Hierzu gibt es verschiedene Möglichkeiten: Es kann z. B. die Löslichkeit des Extrakts im Extraktionsmittel durch eine Reduzierung des Drucks (vgl. Abb. 2.3) und bzw. oder eine Erhöhung der Temperatur reduziert werden. Bei einer Druckerniedrigung ist allerdings auch immer eine teure Rekomprimierung des eingesetzten Gases (S) erforderlich, so dass in der Praxis häufig alternative Verfahren zum Trennen des Extrakts vom Lösungsmittel eingesetzt werden, z. B.

⁹ Dabei lässt sich durch geschickte Führung des Extraktionsmittels mit unterschiedlich langen Extraktionszeiten das Verfahren auch „im Gegenstrom“ betreiben (vgl. Brunner, 1994).

¹⁰ Ein Beispiel ist die Extraktion von Koffein aus Rohkaffee mit überkritischem Distickstoffoxid (N_2O), wie es Brunner (1987) erwähnt, bei 343 K, 20-30 MPa und einem Lösungsmittelverhältnis von $(80-100) \text{ kg}_{\text{Gas}} / (\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{Kaffee}})$ bei einer Extraktionszeit von mehreren Stunden.

die Adsorption des Extrakts an Aktivkohle, die Absorption in Wasser und Membrantrennverfahren.¹¹ Einen Überblick hierzu geben Birtigh und Brunner (1995).

Nach der Aufreinigung des Extraktionsmittels im Regenerator wird es wieder dem Extraktor zugeführt. Brunner (1994) beschreibt das Vorgehen zur Auslegung bzw. Modellierung überkritischer Extraktionsverfahren von Naturstoffen aus einem festen Substrat im Detail.

Die bedeutendsten großtechnischen Anwendungen nahe- und überkritischer Fluide liegen auf dem Gebiet der Extraktion eines Naturstoffes aus einer Feststoffmatrix: Entkoffeinierung von Rohkaffee (Zosel, 1978; Katz, 1989; Brunner, 1987a sowie Gehrig, 1998) und Tee (McHugh und Krukonis, 1994), Entfernung von Nikotin aus Tabak und Herstellung von Hopfenextrakten (Gardner, 1982 sowie Vollbrecht, 1982). Außerdem wird z. B. aus Kakao und Eigelb Fett mit Hilfe der überkritischen Extraktion entfernt (Gehrig, 1998). Im kleineren technischen Maßstab werden u. a. Extrakte aus Pfeffer (Gehrig, 1998) und Paprika sowie Rosmarin (Marr und Gamse, 2000), Ingwer, Vanille und Thymian (Eggers und Sievers, 1989 sowie King et al., 2000) gewonnen, die in der pharmazeutischen Industrie, der Kosmetikindustrie sowie in der Lebensmittelindustrie, besonders als Aromastoffe und Getränkezusätze eingesetzt werden (Eggers und Sievers, 1989). Des Weiteren findet sich in der Literatur eine sehr große Anzahl von Vorschlägen zur Hochdruckextraktion von Gewürzaromen und pharmazeutischen Produkten aus festen Rohstoffen, deren verfahrenstechnische Realisierung jedoch größtenteils noch aussteht (siehe z. B. Reverchon, 1997; Sahle-Demessie, 1997; Marr und Gamse, 2000; Rincon et al., 2000).

2.3.2 Überkritische Extraktion von Naturstoffen aus flüssigen organischen Rohstoffen

Grundsätzlich ist es auch möglich, einen Naturstoff aus einer Flüssigkeit (z. B. einem Speiseöl) mit einem nahe- oder überkritischen Fluid abzutrennen. Das einem solchen Extraktionsvorgang (bei $T > T_{\text{Tripel, NA}}$) zugrunde liegende Phasenverhalten ist im rechten Teil der Abb. 2.3 gezeigt. Dort existiert über einen weiten Druckbereich ein Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht bis zum kritischen Punkt (KP) der Mischung. Im Druckbereich etwa zwischen dem kritischen Druck des Extraktionsmittels und dem kritischen Punkt der binären Mischung besitzt die Gasphase mit steigendem Druck ein zunehmendes Lösungsvermögen für den Naturstoff.¹² Dieses Phasenverhalten kann ebenfalls in einem Hochdruckextraktionsverfahren

¹¹ Soll z. B. eine gezielte Partikelbildung des Extrakts erreicht werden, dann ist dies z. B. durch eine sehr schnelle Entspannung zu erreichen. Dieses Verfahren zur Partikelbildung wird als RESS-Verfahren bezeichnet (vgl. Anhang A.1).

¹² Für eine weitergehende Betrachtung des Phasenverhaltens binärer fluider Systeme siehe Kap. 2.4.1.

ausgenutzt werden. Die Extraktion kann in einer verfahrenstechnisch günstigeren Variante in einer Gegenstromkolonne durchgeführt werden. Ein Beispiel für eine solche Anwendung im großtechnischen Maßstab ist der in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts entwickelte „Solexol“-Prozess. Er wird zur Aufreinigung und Separierung von Pflanzen- und Fischölen eingesetzt (McHugh und Krukonis, 1994) und basiert auf der gleichen Grundlage wie der Deasphaltierungsprozess bei der Herstellung von Schmierölen. Von Brunner (1994, 1998) wird ausführlich die Auslegung von Verfahren im Labormaßstab zur Extraktion von Tocopherolen aus flüssigen Rückständen der Margarineherstellung und zur Extraktion ungesättigter Fettsäuren aus Fischöl beschrieben. Eine Vielzahl weiterer im Labormaßstab betriebener bzw. diskutierter Extraktionsverfahren wurde von Reverchon (1997)¹³ beschrieben. Gegenstromextraktions- und bzw. oder Fraktionierungsverfahren erweisen sich allerdings häufig als unwirtschaftlich, wenn sich nicht mindestens ein Massenprozent des Naturstoffes im Extrakt löst, wünschenswert sind mindestens fünf Massenprozent (Brunner, 1994). Um eine höhere Löslichkeit des Naturstoffes in der Gasphase zu erreichen, werden daher sogenannte „Modifier“ oder Schleppmittel (engl. „Entrainer“) eingesetzt. Ein „Modifier“ ist eine Komponente, welche eine höhere kritische Temperatur als das eingesetzte Extraktionsmittel besitzt. Als Schleppmittel werden meistens organische Lösungsmittel vorgeschlagen, die sehr gute Lösungseigenschaften für den zu extrahierenden Naturstoff besitzen. Eine Zugabe von 5–10 mol-% eines Schleppmittels kann zu einer Steigerung der Löslichkeit eines Naturstoffs im überkritischen Fluid um den Faktor fünf führen (Peter et al., 1973; Brunner, 1983, 1994). Schleppmittel und Modifier werden teilweise auch bei der zuvor beschriebenen Extraktion aus einem Feststoff eingesetzt.

2.3.3 Überkritische Extraktion von Naturstoffen aus einer wässrigen Lösung

Grundsätzlich ist es möglich, einen in einer wässrigen Lösung vorliegenden Naturstoff mit einem überkritischen Fluid in eine dichte Fluidphase zu extrahieren. Das Phasenverhalten bei der überkritischen Extraktion eines organischen Lösungsmittels (LM) wie z. B. Ethanol aus einer wässrigen Lösung kann dann wie in der Abb. 2.5 dargestellt aussehen. Das Phasenverhalten ist dort in einem Dreiecksdiagramm für konstanten Druck ($p \gg p_{c, \text{Gas}}$) und konstante Temperatur ($T > T_{c, \text{Gas}}$) dargestellt. Im in der Abb. 2.5 betrachteten Fall liegt das binäre Randsystem Gas + organisches Lösungsmittel oberhalb seines kritischen Punktes vor und im binären Randsystem Wasser + organisches Lösungsmittel sind beide Komponenten

¹³ Weitere Literaturquellen sind z. B.: Catchpole und von Kamp (1997), Reverchon et al. (1997), Guan et al. (1998), Sato et al. (1998), Budich und Brunner (1999) und Riha und Brunner (1999).

vollständig mischbar. Im binären Randsystem Gas + Wasser existiert eine (Dampf-Flüssigkeits)-Mischungslücke, die bei hohen Drücken auch als Flüssig-flüssig-Mischungslücke bezeichnet wird. Die Mischungslücke ragt in das ternäre System (Innere des Dreiecks) hinein. Bei der Hochdruckextraktion enthält nun die gasreiche Phase L_2 deutlich mehr organisches Lösungsmittel als die mit ihr koexistierende wasserreiche Phase L_1 . Im Bereich der Mischungslücke lässt sich somit ein Hochdruck-flüssig-flüssig-Extraktionsverfahren realisieren.

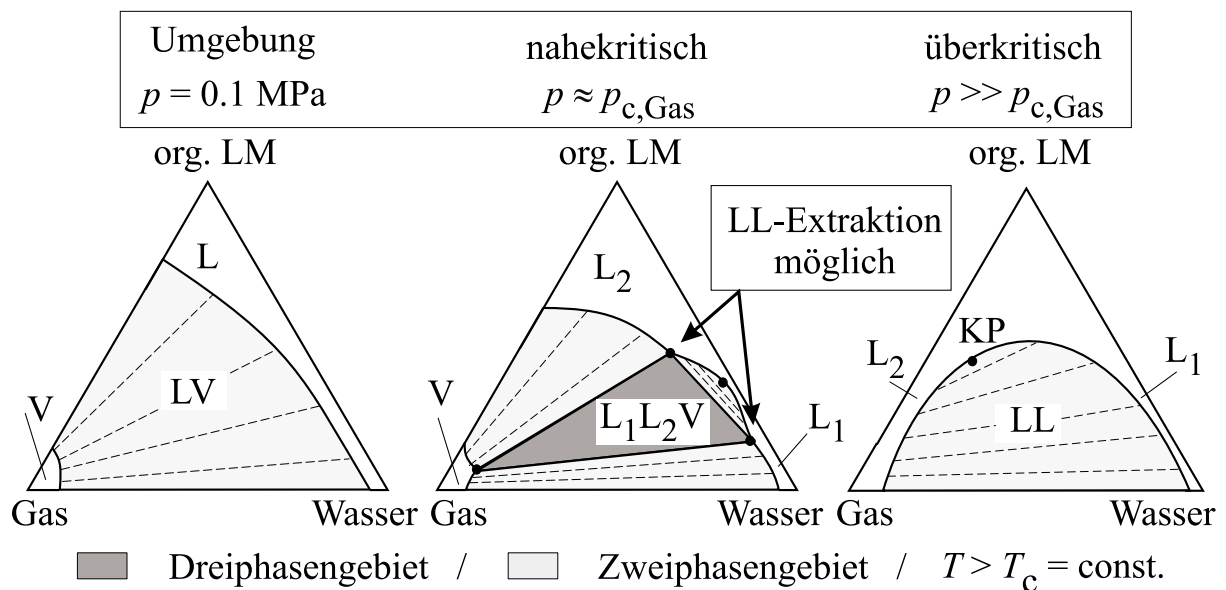


Abb. 2.5: Nahe- und überkritisches Hochdruckextraktionsverfahren zur Aufarbeitung wässriger Naturstofflösungen.

Solche Verfahren werden bevorzugt in Gegenstromkolonnen durchgeführt. Die Grundlagen der Anwendung eines solchen Extraktionsverfahrens wurden intensiv mit dem Ziel der Abtrennung von Alkoholen (besonders Ethanol) und Säuren aus Fermentationsbrühen untersucht (Paulaitis et al., 1984; Brunner und Kreim, 1986; Takishima et al., 1986; Willson, 1988 sowie Güvenc et al., 1998). Es wurden auch Test- und Pilotanlagen gebaut, mit denen die technische Machbarkeit nachgewiesen wurde (vgl. de Filippi und Moses, 1982 sowie Ikawa et al., 1993). Allerdings erwiesen sich die Verfahren aufgrund des Energiepreises als nicht wettbewerbsfähig. Untersuchungen zum Phasenverhalten solcher Systeme wurden z. B. von Bamberger (1997) und Sieder (2002) für wässrige, salzhaltige Lösungen von Essigsäure durchgeführt. Eine besonders interessante Anwendung der überkritischen Extraktion aus einem wässrigen Medium ist die von Willson (1988) vorgeschlagene kontinuierliche Abtrennung primärer Metabolite, wie z. B. Propionsäure, während eines

Fermentationsprozesses. Dieses Vorgehen vermeidet eine Produktinhibierung der Mikroorganismen und erhöht somit die Ausbeute.¹⁴ Auch bei der chemischen Synthese, z. B. der Furfuralsynthese in einem wässrigen Gemisch, kann das Reaktionsprodukt, wie Sako et al. 1991 zeigten, vor seinem Abreagieren in Neben- und Folgereaktionen mittels überkritischem Kohlendioxid kontinuierlich extrahiert werden.

Bei der Extraktion von Naturstoffen (hydrophilen Alkoholen und Säuren) aus wässrigen Lösungen mit überkritischen Gasen muss beachtet werden, dass in der Nähe des kritischen Punktes des eingesetzten Gases, im sogenannten nahekritischen Bereich (vgl. Kap. 2.1), ein sehr komplexes Phasenverhalten mit drei, teilweise auch vier koexistierenden Phasen auftreten kann (vgl. Kap. 2.4.3). Insbesondere das Auftreten einer dritten Phase, zumeist mit einer flüssigkeitsähnlichen Dichte, bietet den Ansatzpunkt für ein neues Hochdruckextraktionsverfahren für hochpreisliche Naturstoffe. Es ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit und wird im Folgenden skizziert.

2.3.4 Nahekritische Flüssig-flüssig Extraktion von Naturstoffen

Bei der Aufarbeitung sensibler Naturstoffe, die nur in engen Grenzen von Temperatur, pH-Wert und Ionenstärke stabil sind und von denen viele in herkömmlichen Flüssig-flüssig Extraktionsmitteln denaturieren, gibt es eine Tendenz, wasserähnliche, hydrophile Extraktionsmittel einzusetzen. DiAndreth (1985), D'Souza und Teja (1988) sowie Wendland et al. (1993) schlugen daher komplett wasserlösliche organische Lösungsmittel wie z. B. Ethanol oder Propanol zum Einsatz als Extraktionsmittel in einem neuartigen nahekritischen Flüssig-flüssig-Extraktionsverfahren vor.¹⁵ Der Vorschlag basiert auf einem thermodynamischen Phänomen, welches erstmals von Elgin und Weinstock (1959) beschrieben wurde. Sie fanden heraus, dass eine Mischung aus Wasser und einem komplett wasserlöslichen organischen Lösungsmittel durch Aufpressen eines nahekritischen Gases in

¹⁴ Willson (1988) hat aus diesem Grund ternäre Systeme bestehend aus einem überkritischen Gas + Wasser + Propionsäure untersucht und getrennt davon den Einfluss von überkritischen Gasen auf die fermentative Herstellung von Propionsäure ermittelt. Condoret et al. (1998) und Fabre et al. (1999) gelang bei der fermentativen Herstellung von 2-Phenylethylalkohol (PEA, dem Rosenaroma) die kontinuierliche Abtrennung des inhibierenden Produktes mittels überkritischer Kohlendioxid-Extraktion, wobei dem Extraktionsschritt allerdings eine Ultrafiltration zur Zellabtrennung vorgeschaltet werden musste, da andernfalls die Mikroorganismen zu stark geschädigt wurden.

¹⁵ D'Souza und Teja (1988) untersuchten das quinäre System Kohlendioxid + Wasser + Ethanol + Fruktose + Glukose. Die anderen Veröffentlichungen beschäftigen sich mit den ternären Systemen Kohlendioxid + Wasser + 2-Propanol (oder + Ethanol), wobei DiAndreth (1985) das Phasenverhalten jener ternärer Systeme zur Extraktion von Proteinen vorschlug.

zwei hydrophile Flüssigphasen plus eine überlagerte Gasphase aufgespalten werden kann.¹⁶ Dieser Flüssigphasensplit ist in der Abb. 2.5 veranschaulicht. Im linken Dreiecksdiagramm ist das Phasenverhalten bei Umgebungsdruck gezeigt, wo in weiten Konzentrationsbereichen ein Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht LV beobachtet wird. Bei einer Drucksteigerung bis in die Nähe des kritischen Drucks des Gases (vgl. das mittlere Dreiecksdiagramm) tritt ein Flüssig-flüssig-Phasenzersplit auf, so dass ein ternäres Dreiphasengebiet L_1L_2V ¹⁷, umrandet von drei Zweiphasengebieten (L_1L_2 , L_1V und L_2V), beobachtet wird. Die beiden flüssigen Phasen L_1 und L_2 , entweder im Dreiphasengleichgewicht mit der Gasphase V oder im Zweiphasengleichgewicht, können in einem neuen Flüssig-flüssig-Extraktionsverfahren ausgenutzt werden. Die Gasphase V des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V besitzt bei den nahekritischen vergleichsweise niedrigen Drücken meist nur eine geringe Dichte und damit auch nur eine geringe Lösefähigkeit für Naturstoffe, so dass sie nicht für ein Extraktionsverfahren in Frage kommt. Wird der Druck noch weiter erhöht, dann verschwindet das Dreiphasengleichgewicht bei einem charakteristischen Druck (vgl. Kap. 2.4.3), und der zuvor beschriebene Bereich der überkritischen Extraktion wird erreicht (rechtes Dreiecksdiagramm in der Abb. 2.5).

Der hier beschriebene Flüssigphasensplit kommt dadurch zustande, dass das aufgespresste nahekritische Gas die gegenseitige Löslichkeit der beiden Flüssigkeiten Wasser + organisches Lösungsmittel verringert. Diese Erscheinung ist mit dem Aussalzen eines organischen Lösungsmittels aus einer wässrigen Lösung durch Zugabe eines Salzes (siehe z. B. Apelblat, 1990 und Taniewska-Osińska, 1993) vergleichbar. Elgin und Weinstock (1959) nannten dieses Phänomen „Aussalzen mit einem überkritischen Gas.“

Für eine nahekritische Hochdruckextraktion von Naturstoffen bleibt als Fazit festzustellen: Wenn ein Naturstoff in einer wässrig-organischen Ausgangslösung vorliegt, dann wird er sich wie bei einer herkömmlichen Flüssig-flüssig-Extraktion nach Aufpressen eines nahekritischen Gases auf die durch den Flüssigphasensplit entstehenden Phasen L_1 und L_2 verteilen. Solche Verteilungen wurden bisher ansatzweise in der Dissertation von Pfohl (1998)¹⁸ und

¹⁶ Elgin und Weinstock (1959) schlugen diesen Flüssigphasensplit zur Dehydrierung von organischen Lösungsmitteln vor (nicht zur Flüssig-Flüssig-Extraktion von Naturstoffen, wie hier diskutiert).

¹⁷ Die schwerere Flüssigphase L_1 des Dreiphasengleichgewichts besteht hauptsächlich aus Wasser, die leichtere Flüssigphase L_2 des Dreiphasengleichgewichts enthält den Großteil des organischen Lösungsmittels, und die Gasphase V besteht hauptsächlich aus dem nahekritischen Gas.

¹⁸ Die wichtigsten Ergebnisse bzgl. der nahekritischen Flüssig-flüssig-Extraktion sind in den Veröffentlichungen von Pfohl et al. (1996, 1997) zusammengestellt.

systematisch in der Dissertation von Adrian (1997)¹⁹ untersucht. In beiden Arbeiten wurde als nahekritisches Gas Kohlendioxid eingesetzt.

Pfohl (1998) hat die Verteilung einiger Mono- und Disaccharide auf die koexistierenden flüssigen Phasen des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V in den sogenannten ternären Grundsystemen²⁰ Kohlendioxid + Wasser + Aceton und Kohlendioxid + Wasser + 2-Propanol untersucht. Ihm war bekannt, dass sich hydrophile bzw. polare Kohlenhydrate wegen der geringen Polarität überkritischer Extraktionsmittel nicht aus einer Feststoffmatrix extrahieren lassen (Stahl und Schilz, 1978; Yau und Tsai, 1994 sowie Pfohl et al., 1996). Außerdem war bekannt, dass auch bei der überkritischen Extraktion von Kohlenhydraten aus einer wässrigen Phase heraus erhebliche Mengen eines polaren Schlepptomittels, z. B. Ethanol oder 2-Propanol, zugesetzt werden müssen, um zu höheren Verteilungskoeffizienten – $K^{(x)} = x_{\text{Kohlehydrat}}^V / x_{\text{Kohlehydrat}}^L$ – zu gelangen, die aber dennoch mit Werten zwischen 10^{-2} bis 10^{-5} (D'Souza und Teja, 1988; Dohrn et al., 1993 sowie Bünz et al., 1994) für eine wirtschaftliche Nutzung des Verfahrens zu gering sind. Aufgrund dieser Befunde wählte Pfohl Saccharide als Teststoffe für die nahekritische Flüssig-flüssig-Extraktion. Bei der nahekritischen Flüssig-flüssig-Extraktion ergeben sich Verteilungskoeffizienten zwischen den beiden flüssigen Phasen L_1 und L_2 $K^{(x)} = x_{\text{Kohleh.}}^{L_2} / x_{\text{Kohleh.}}^{L_1}$ von bis zu 0.2. Die Schlussfolgerungen von Pfohl (1998) sind, dass mit überkritischen Gasen sehr schwer zu extrahierende hydrophile Naturstoffe besser bei nahekritischen Drücken mit Hilfe der flüssigen Phase L_2 des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V abgetrennt werden können.

Adrian (1997) hat damit begonnen, eine systematische Stoffdatensammlung für dieses nahekritische Extraktionsverfahren zu erstellen. Er hat die systematischen experimentellen Untersuchungen zu ternären phasenbildenden Grundsystemen Kohlendioxid + Wasser + hydrophiles organisches Lösungsmittel von Wendland (1994) fortgeführt. Daran schlossen sich experimentelle Untersuchungen zur Verteilung einiger Naturstoffe auf die koexistierenden flüssigen Phasen L_1L_2 im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V der beiden Grundsysteme Kohlendioxid + Wasser + Aceton und Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol an. Das Spektrum der untersuchten Naturstoffe reichte von hydrophilen Aminosäuren und Sacchariden über Aromastoffe (Vanillin) zu hydrophoben Glykosiden (Digitoxin und Digoxin). Eine komplette Übersicht der von Adrian (1997) sowie Pfohl (1998)

¹⁹ Die wichtigsten Ergebnisse bzgl. der nahekritischen Flüssig-flüssig-Extraktion sind in den Veröffentlichungen von Adrian et al. (1999, 2000, 2000a und 2001) zusammengefasst.

²⁰ Im Folgenden wird als ternäres Grundsystem immer ein Dreistoffsystem bezeichnet, welches aus einem nahekritisches Gas, Wasser und einem hydrophilen organischen Lösungsmittel besteht.

durchgeführten Verteilungsmessungen von Naturstoffen befindet sich im Anhang A.5. Weitere Erörterungen zu den Verteilungsmessungen sowie zum quaternären Phasenverhalten des Systems Kohlendioxid + Wasser + org. Lösungsmittel + Naturstoff folgen im Kap. 2.5. Alle Messergebnisse zeigen, dass das Extraktionsverfahren die grundlegenden Anforderungen erfüllt, die an ein im technischen Maßstab zu betreibendes Verfahren gestellt werden. Eine Realisierung des Verfahrens ist als Mixer-Settler-Anlage (ggf. mit Kreuzstrom) im dreiphasigen Gebiet L_1L_2V möglich. Die Extraktion kann auch im Gegenstrombetrieb in einer Hochdruckkolonne durchgeführt werden. Hierbei sollte die Kolonne im zweiphasigen Flüssig-flüssig-Gebiet L_1L_2 betrieben werden. Einen Verfahrensvorschlag machten Adrian et al. (2000) für die Trennung der Herzglykoside Digitoxin und Digoxin durch Extraktion im ternären System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zunächst die von Adrian (1997) untersuchte Verteilung von Naturstoffen auf die Flüssigphasen L_1L_2 des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V im ternären Grundsystem Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol ergänzt. Im Mittelpunkt der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit steht jedoch der Einsatz von Ethen als nahekritischem Gas. Der Wechsel des nahekritischen Gases wurde vorgenommen, da Ethen nicht wie Kohlendioxid dissoziiert und somit auch nicht den pH-Wert der koexistierenden flüssigen Phasen beeinflusst. Nahekritisches Ethen steht somit einer Einstellung des pH-Werts der koexistierenden Flüssigphasen und einer Extraktion pH-empfindlicher Naturstoffe nicht entgegen. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei ethenhaltige ternäre Grundsysteme untersucht sowie die Verteilung dreier Paare chemisch ähnlicher, meist hydrophiler Naturstoffe auf die unter Druck koexistierenden Phasen.

In den folgenden Kapiteln werden die relevanten Phasengleichgewichte detailliert diskutiert.

2.4 Phasenverhalten in nahekritischen Mehrkomponentensystemen

2.4.1 Binäres Phasenverhalten mit ausschließlich fluiden Phasen

Das Phasenverhalten der in der vorliegenden Arbeit behandelten ternären Grundsysteme lässt sich aus der Kenntnis der binären Randsysteme zumindest teilweise erschließen, so dass hier zunächst das grundsätzliche Phasenverhalten der für die vorliegende Arbeit relevanten binären Systeme insbesondere jener mit nahekritischen Gasen diskutiert wird.

Nach der Gibbsschen Phasenregel,

$$F_{\text{int.}}^{\text{Sys.}} = N_C - N_P + 2 - \phi \quad (2.1)$$

können in einem binären Gemisch ($N_C = 2$) bis zu vier Phasen ($N_P = 4$) miteinander im Gleichgewicht stehen, wenn es keine weiteren Bedingungen (ϕ) wie z. B. chemische Reaktionen gibt. Die vollständige graphische Beschreibung des Phasenverhaltens eines binären Systems kann nur in räumlicher Form, z. B. als p,T,x -Diagramm, erfolgen. Übliche zweidimensionale Darstellungen dieses Verhaltens sind zum einen Schnitte, wie das isotherme $p,(x,y)$ -, das isobare $T,(x,y)$ - und das bei konstanter Zusammensetzung (x) herausgeschnittene p,T -Diagramm (sog. Isoplethe), und zum anderen Projektionen, z. B. von Druck und Temperatur. Dieses sogenannte p,T -Diagramm wird üblicherweise benutzt. Allerdings ist es mitunter schwierig zu verstehen, so dass zur Erläuterung Schnittdarstellungen des p,T,x -Zustandsraums nötig werden.

Den einfachsten Fall des Phasenverhaltens eines binären Systems, z. B. aus einem nahekritischen Gas (A) und einem organischen Lösungsmittel (B) bestehend, zeigt die Abb. 2.6. Im p,T -Diagramm (links) sind für die beiden Reinstoffe die Dampfdruckkurven (DDK) eingezeichnet. 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.²¹ Im rechten Teil der Abb. 2.6 ist das Phasenverhalten für drei Temperaturen in einem $p,(x,y)$ -Diagramm dargestellt. Die Temperaturen T_1 und T_2 sind kleiner als die kritische Temperatur der leichtersiedenden Komponente A, d. h. die Siede- und Taulinie enden bei den Dampfdrücken der reinen Stoffe. Bei der Temperatur T_3 gehen die Siede- und Taulinie vom Dampfdruck der schwerersiedenden Komponente B aus und treffen sich in einem kritischen Punkt.

²¹ In einer IUPAC-Richtlinie werden zur Kennzeichnung einer Phase Kleinbuchstaben empfohlen (Mills et al., 1993). In der vorliegenden Arbeit werden - wie bei allen Vorgängerarbeiten - traditionell nur Großbuchstaben zur Kennzeichnung einer Phase benutzt. Vom Fachausschuss Physikalische Chemie der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) wird eine Reihe von Bezeichnungen (inkl. Abkürzungen) einzelner Gleichgewichtszustände (speziell binärer fluider Mischungen) wie z. B. kritische Endpunkte (KEP) vorgeschlagen (Bolz et al., 1998). Diese Bezeichnungen werden vom Englischen ins Deutsche übersetzt in teilweise leichter Abwandlung in der vorliegenden Arbeit übernommen und auch auf ternäre Systeme übertragen. Zur vollständigen Klassifizierung binären und ternären Phasenverhaltens sei auf die folgenden Kapitel verwiesen.

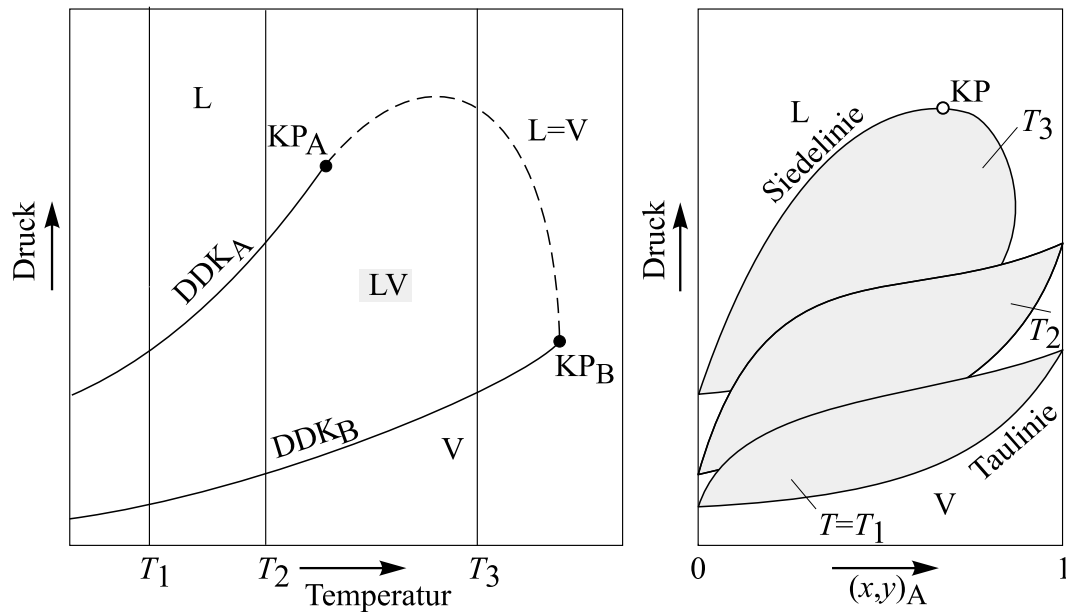


Abb. 2.6: Der einfachste Fall des Dampf-Flüssigkeits-Phasenverhaltens eines binären Systems, z. B. aus einem nahekritischen Gas A und einem organischen Lösungsmittel B bestehend. Darstellung links in Form eines p,T -Diagramms und rechts in Form eines $p,(x,y)_A$ -Diagramms.

Das Phasenverhalten binärer fluider Systeme ist oftmals weitaus komplizierter, so treten z. B. unterbrochene kritische Linien, Dreiphasengleichgewichte und Azeotrope auf. Zur Beschreibung wird heute meistens eine Klassifizierung in sechs Grundtypen (vgl. Abb. 2.7), die auf van Konynenburg und Scott (1980) – Typ I bis V – sowie Rowlinson und Swinton (1982) – Typ VI – zurückgeht, verwendet. Van Konynenburg und Scott haben mit Hilfe der van-der-Waals-Gleichung sog. „globale Phasendiagramme“ entwickelt und aus ihnen die Typen I bis V abgeleitet. Rowlinson und Swinton (1982) haben danach den experimentell gefundenen Typ VI ergänzt.²²

Der **Typ I** wurde bereits in der Abb. 2.6 ausführlich beschrieben. Es treten hier nur Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte auf. Die kritische Linie ($L = V$) verläuft kontinuierlich zwischen den beiden kritischen Punkten und besitzt ein Druckmaximum.²³

²² In neuen Rechnungen mit teilweise ähnlichen thermischen Zustandsgleichungen wurde in den Gruppen von Boshkov (Boshkov und Yelash, 1997), Deiters (Bolz, 1992 sowie Kraska und Deiters, 1992) und W. R. Smith (Kolafa et al., 1998) eine große Anzahl weiterer Klassen binären Phasenverhaltens gefunden, wobei die zuvor gefundenen Grundtypen sich auch mit diesen Zustandsgleichungen bestätigten. Um die vielen rechnerischen und teilweise auch experimentell bestätigten Klassen einheitlich darzustellen, gibt es neue Klassifizierungsvorschläge, auf die kurz in Anhang A.2.1 eingegangen wird. Da der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit im ternären und quaternären Phasenverhalten liegt, wird hier die traditionelle binäre Klassifizierung nach van Konynenburg und Scott beibehalten. Auch für ternäre Systeme gibt es Klassifizierungsvorschläge (vgl. Kap. 2.4.3 und Anhang A.2.2).

²³ Es sind auch andere Verläufe der kritischen Linie, z. B. ohne Extrema oder mit mehreren Extrema in Druck bzw. Temperatur, möglich (vgl. Schneider, 1970 und Bamberger, 1997).

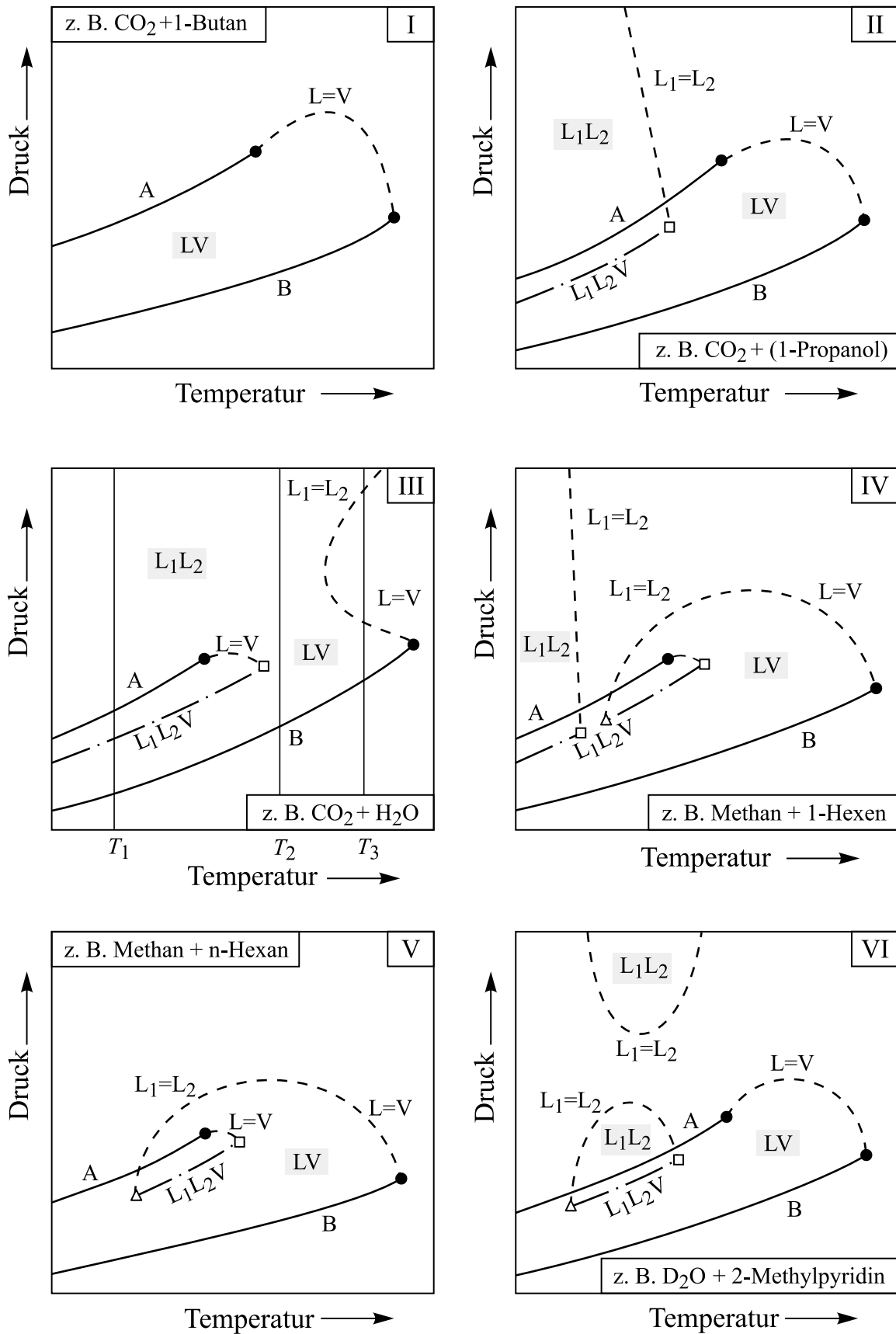


Abb. 2.7: Klassifizierung des Phasenverhaltens binärer Gemische nach van Konynenburg und Scott (1980) mit Beispielsystemen nach Lam et al. (1990) – Nr. II, Schneider (1966 und 1970) – Nr. VI und I, IV, V und Tödheide und Franck (1963) – Nr. III: (●) = kritischer Punkt eines reinen Stoffes, (□) = oberer kritischer Endpunkt (OKEP(T)) und (Δ) = unterer kritischer Endpunkt (UKEP(T)).

Das Phasendiagramm des **Typs II** ist dem des Typs I sehr ähnlich. Hierbei treten zusätzlich bei tiefen Temperaturen Dreiphasengleichgewichte L_1L_2V auf. Bei Drücken oberhalb der entsprechenden Dreiphasenlinie treten sowohl Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte LV als auch Flüssig-flüssig-Gleichgewichte L_1L_2 auf. Die Dreiphasenlinie endet bei hohen Temperaturen in einem charakteristischen Punkt, in dem die beiden flüssigen Phasen L_1 und L_2 kritisch werden. Dieser Punkt wird als **oberer** (bzgl. der Temperatur) **kritischer Endpunkt** bezeichnet ($\text{OKEP}(T), (L_1 = L_2)V$)²⁴. Hier beginnt gleichzeitig die kritische Linie ($L_1 = L_2$), die das zweiphasige Gebiet der Flüssig-flüssig-Entmischung begrenzt.²⁵

Ein Phasenverhalten nach **Typ III** liegt vor, wenn bei abnehmender gegenseitiger Mischbarkeit der Komponenten A und B die kritische Linie ($L_1 = L_2$) des Flüssig-flüssig-Gleichgewichts zu höheren Temperaturen verschoben wird und schließlich kontinuierlich in die kritische Kurve ($L = V$) übergeht. Diese verläuft dann nicht mehr kontinuierlich zwischen den kritischen Punkten der beiden Reinstoffe, sondern sie wird in zwei Äste aufgetrennt. Der kürzere der beiden Äste ($L = V$) beginnt am kritischen Punkt der Komponente A und endet am $\text{OKEP}(T)$, welcher zu einer Temperatur größer als die kritische Temperatur der Komponente A verschoben ist. Der andere Ast ist mit dem kritischen Punkt der schwerer flüchtigen Komponente B verbunden und geht kontinuierlich in die kritische Linie ($L_1=L_2$) über. Je nach Stoffsystem weist dieser zweite Ast unterschiedliche Verläufe auf, die zu einer Unterklassifizierung dieses Typs führen.²⁶ In der Abb. 2.7 ist das Verhalten des binären Systems Kohlendioxid + Wasser gezeigt. Dieses Verhalten wird anhand dreier isothermer Schnitte in der Abb. 2.8 genauer beschrieben. Die Temperatur T_1 ist kleiner als die kritische Temperatur von Kohlendioxid. Hier tritt ein Dreiphasengleichgewicht auf. Bei der Temperatur T_2 , die größer als die Temperatur am $\text{OKEP}(T)$ ist, existieren nur Zweiphasengleichgewichte. Bei der Temperatur T_3 wird die kritische Linie ($L = V$) bzw. ($L_1 = L_2$) zweimal geschnitten, es treten hier zwei voneinander getrennte zweiphasige Gebiete auf, wobei jenes bei hohen Drücken auch als Gas-Gas-Gleichgewicht (2. Art) bezeichnet wird.²⁷

²⁴ Eigentlich wäre die Bezeichnung Dreiphasen-oberer-kritischer-Endpunkt (DOKEP) korrekt. Auf den Zusatz „Dreiphasen“ wird aber stets verzichtet.

²⁵ Für das gezeigte Beispiel Kohlendioxid + 1-Propanol liegt der $\text{OKEP}(T)$ bei 246 K und 1.5 MPa (Lam, 1990). Das vom Typ I abweichende Phasenverhalten bei Temperaturen kleiner als 246 K ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit ohne Belang.

²⁶ Schneider (1970) geht auf diese Unterklassifizierung genauer ein und führt Beispielsysteme auf (vgl. auch Bamberger, 1997).

²⁷ Nur das fluide Phasenverhalten zwischen T_1 und T_2 ist in der vorliegenden Arbeit von Interesse.

Beim Phasenverhalten der **Typen IV und V** durchläuft die kritische Linie ($L = V$) von der reinen Komponente B ausgehend ein Maximum und geht dann in die kritische Linie ($L_1 = L_2$) über, welche am $UKEP(T)$, d. h. am **unteren** (bzgl. der Temperatur) **kritischen Endpunkt** der Dreiphasenlinie L_1L_2V endet. Für eine Temperatur unterhalb jener am $UKEP(T)$ tritt nur beim Typ IV eine weitere Flüssig-Flüssig-Entmischung auf.

Bezüglich der Diskussion des in der vorliegenden Arbeit nicht relevanten **Typ VI** sei auf z. B. Schneider (1966) verwiesen.

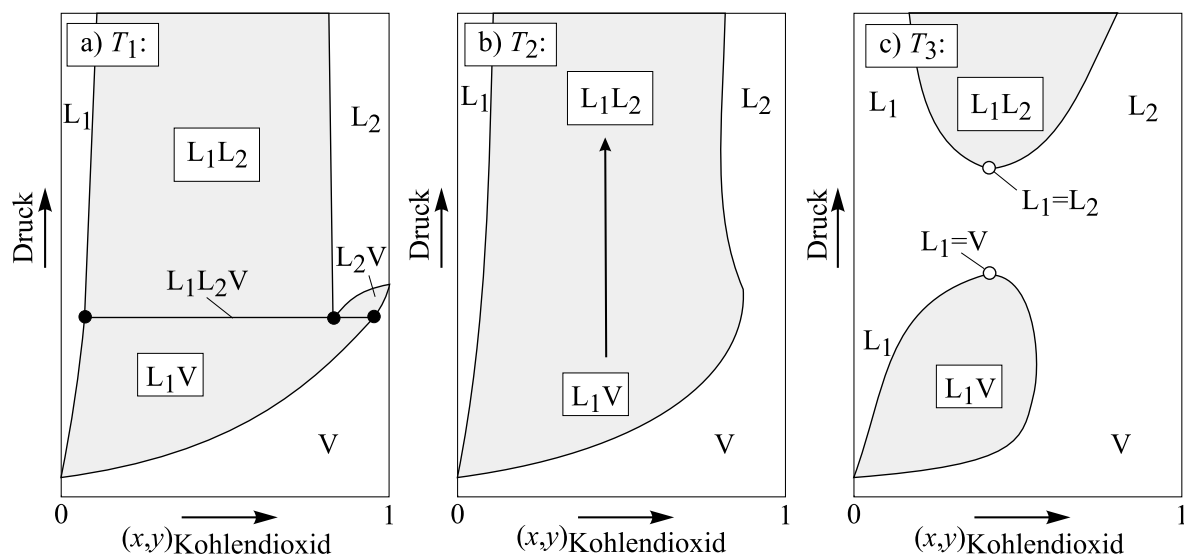


Abb. 2.8: Qualitatives Phasenverhalten des binären Systems Kohlendioxid + Wasser in Form von $p, (x,y)$ -Diagrammen.

Van Konynenburg und Scott (1980) haben auch azeotropes und heteroazeotropes Verhalten mit der van-der-Waals-Gleichung gefunden und hieraus vier weitere auf den Grundtypen (I–V) aufbauende Phasengleichgewichtstypen abgeleitet (vgl. auch Wendland, 1994). In der Literatur sind auch noch weitere azeotrope Phasenverhaltenstypen bekannt (vgl. Wichterle, 1977 und 1977/1978 sowie McGlashan, 1983). In der vorliegenden Arbeit sind azeotropes und heteroazeotropes Verhalten von geringer Relevanz, so dass sie nicht näher erläutert werden.²⁸

Für einige in der vorliegenden Arbeit interessierende binäre Mischungen liegen systematische Untersuchungen des Phasenverhaltens vor, so dass eine Einteilung in die zuvor erläuterten Grundtypen möglich ist. Eine Zusammenstellung aller für die vorliegende Arbeit relevanter binärer Systeme und ggf. deren Einteilung in einen Grundtyp enthält Tab. 2.4. Bezüglich der

²⁸ Azeotropes und heteroazeotropes Verhalten spielen eine kleine Rolle beim Verständnis und der Korrelation der wässrig-organischen binären Systeme (vgl. Kap. 4.1.3 und Anhang D.2.1).

ethenhaltigen binären Systeme sei außerdem auf den Anhang A.3 verwiesen und bezüglich der kohlendioxidhaltigen Systeme auf Adrian (1997).

Tab. 2.4: Einteilung der in der vorliegenden Arbeit interessierenden binären fluiden Systeme nach van Konynenburg und Scott (1980).

Stoff A	Stoff B	Typ	Bemerkung
CO ₂	Wasser	III	vgl. Abb. 2.7 und nächster Abschnitt
	1-Propanol	II	vgl. Abb. 2.7
Ethen	Wasser	-	vgl. nächsten Abschnitt und Anh. A.3.1
	1-Propanol	III oder V	siehe auch Anhang A.3.2
	2-Propanol	vermutlich I	siehe auch Anhang A.3.3
1-Propanol	Wasser	I + Azeot. ^{a)}	vgl. Kap. 4.1.3 und Anhang D.2.1
2-Propanol	Wasser	I + Azeot. ^{a)}	vgl. Kap. 4.1.3 und Anhang D.2.1

^{a)}Die auftretenden Homoazeotrope beobachtet man nur in der Nähe des Dampfdrucks einer der reinen Komponenten (Wasser oder Lösungsmittel). Sie sind bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen von Hochdruckphasengleichgewichten im Temperaturbereich von 293 bis 333 K ohne Bedeutung.

2.4.2 Binäres Phasenverhalten mit fluiden Phasen und Hydraten

In binären Gemischen aus einem Gas und Wasser können deutlich oberhalb der Schmelztemperatur von Wasser feste, kristalline Verbindungen, sog. Gashydrate, auftreten. Dabei handelt es sich um Einschlussverbindungen, d. h. ein Kristallgitter aus Wassermolekülen wird durch den Einschluss von Molekülen eines unpolaren Gases, des sog. Hydratbildners, stabilisiert. Der Wirt (Wasser) und der Gast (eingeschlossenes Gas) gehen dabei keine chemische Verbindung miteinander ein, im Gegensatz zu einer Vielzahl von Salz- oder Ionenhydraten.

Praktisches Interesse an Gashydraten besteht vor allen Dingen in der Erdgasindustrie. Das ursprüngliche Interesse rührt daher, dass Gaspipelines durch die Bildung von Hydraten auch bei Temperaturen deutlich über 0 °C verstopfen. Dieses versucht man durch Reduzierung des Wassergehaltes oder Zumischen von polaren Lösungsmitteln als Inhibitoren, z. B. Methanol, zu verhindern. Hydrate kommen aber auch in der Natur vor. Es gibt umfangreiche Lagerstätten von Erdgashydraten in Regionen mit Dauerfrostboden (in einer Tiefe von 200–1000 m) und auf dem Boden von Ozeanen (> 1000 m Tiefe) besonders in der Nähe von Plattengrenzen. Da die Dichte von Methan im Hydrat ungefähr 150 mal größer als die Dichte von Erdgas unter Normalbedingungen ist, stellen diese Lagerstätten ein beträchtliches Energiereservoir dar. Ein großes Problem ist allerdings die Förderung des Hydrates. Bis vor kurzem gab es nur Methoden, es als Feststoff zu fördern, was mit zu hohen Kosten verbunden

ist. Einem internationalen Forschungsteam ist es in den Northwest-Territorien Kanadas gelungen, durch Pumpen von heißem Wasser (90 °C) in ein 1000 m tiefes Bohrloch Methangas zu fördern.²⁹ Auf dem Meeresgrund vorkommenden Kohlendioxidhydrat wird ein großer Einfluss auf den Kohlendioxidkreislauf und damit auf das Weltklima attestiert (Henriet und Mienert, 1998). Auch wird die Kraftstoffspeicherung in Form von Hydraten, z. B. bei mit Brennstoffzellen betriebenen Automobilen, diskutiert.³⁰

Bisher wurden weit über 100 verschiedene Hydratbildner identifiziert, wobei größere Moleküle wie z. B. n-Butan oder Cyclopentan nur zusammen mit einem Hilfgas stabile Hydrate bilden (Nixdorf, 1996). In der vorliegenden Arbeit interessiert nur der Einfluss von nahekritischen Gasen auf die Hydratbildung. Die Arbeit von Wendland (1994) enthält hierzu eine Übersicht von Literaturstellen.

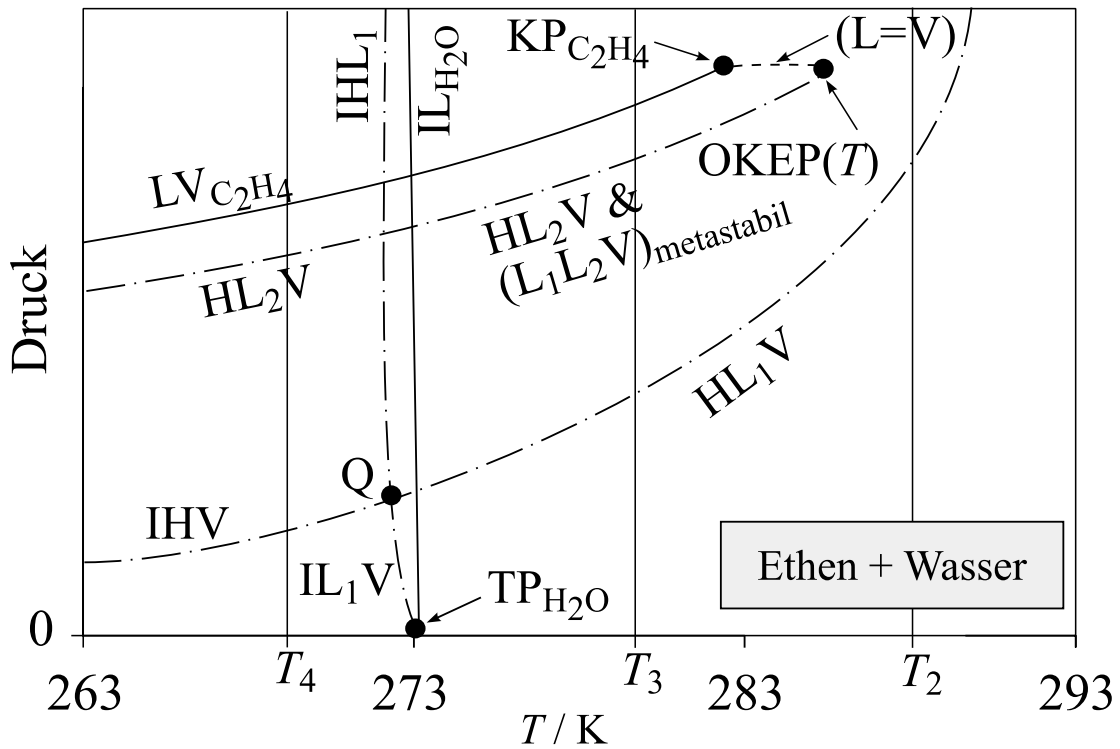
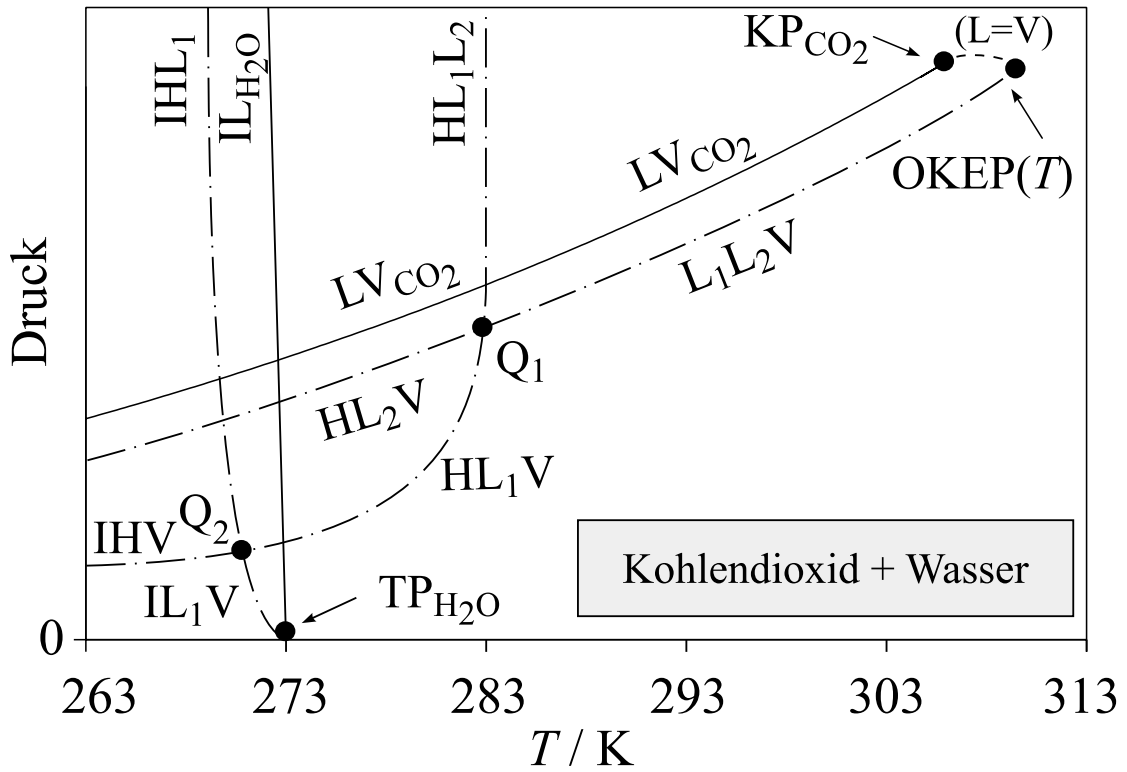
Das binäre System Kohlendioxid + Wasser (vgl. oben und Wendland, 1999) zeigt das für eine Hydratbildung typische Phasenverhalten eines binären Systems nahekritisches Gas + Wasser. Das Phasenverhalten ist im oberen Teil der Abb. 2.9 in Form eines p,T -Diagramms gezeigt. Von einem Quadrupelpunkt HL_1L_2V (Q_1) geht eine Dreiphasenlinie vom Typ L_1L_2V aus. Sie endet in der Nähe des kritischen Punktes des Gases in einem OKEP(T). Dies entspricht dem Phasenverhalten vom Typ III. Von besagtem Quadrupelpunkt Q_1 gehen drei weitere Dreiphasenlinien aus: HL_1V , HL_2V und HL_1L_2 . Dabei ist L_1 eine flüssige Phase, die überwiegend aus Wasser besteht, L_2 eine Phase, die überwiegend aus dem nahekritischen Gas besteht. H ist die Hydratphase, deren Struktur am Ende dieses Abschnitts noch etwas genauer erläutert wird. Bei tieferen Temperaturen tritt ein zweiter Quadrupelpunkt auf (Q_2), bei dem ein Teil der wässrigen flüssigen Phase L_1 zu Eis (I) erstarrt.³¹

Das binäre System Ethen + Wasser bildet bereits bei der kritischen Temperatur des Gases Hydrate und zeigt daher ein vom System Kohlendioxid + Wasser abweichendes Phasenverhalten (vgl. Abb. 2.9, unten). Es existieren keine stabilen Phasengleichgewichte vom Typ L_1L_2V und somit auch kein Quadrupelpunkt Q_1 (HL_1L_2V). Es wurden aber metastabile Dreiphasengleichgewichte L_1L_2V nahe der Dampfdruckkurve von Ethen in einem Zustandsbereich gefunden, in welchem stabile Hydrate existieren bzw. die Dreiphasenlinie

²⁹ Quelle: „The Japan Times Online“ vom 13.03.2002 (www.japantimes.co.jp).

³⁰ Einen Überblick zur Anwendung und Forschung im Themenbereich „Gashydrate“ liefern die Monographien von Berecz und Balla-Achs (1983), Nixdorf (1996), Sloan (1998) und Holder und Bishnoi (2000).

³¹ Wendland (1994) zeigt sieben isobare T,x -Diagramme zur näheren Erläuterung des binären Phasenverhaltens Kohlendioxid + Wasser.



—	2-Phasenlinie (rein)	KP/kritischer Pkt.	OKEP/oberer krit. Endpunkt
- - -	3-Phasenlinie (bin.)	TP/Tripelpunkt	
· · · · ·	krit. Linie (binär)	Q/Quadrupelpunkt	

Abb. 2.9: p, T -Diagramme der binären Systeme Kohlendioxid + Wasser (oben; nach Wendland et al., 1999) und Ethen + Wasser (unten; nach Diepen und Scheffer, 1950). (I = Eis, H = Hydrat, L_1 = schwerere flüssige Phase, L_2 = leichtere flüssige Phase, V = Gasphase).

HL_2V verläuft (vgl. Abb. 2.9, Diepen und Scheffer, 1950). Da es keinen Quadrupelpunkt Q_1 gibt, besitzt die Dreiphasenlinie HL_1V auch keinen Endpunkt mehr. Letzteres bedeutet, dass Hydrate nicht nur wie bei den meisten binären wässrigen nahekritischen Systemen bis zu einer Temperatur von 283–288 K (lt. Wendland, 1994) auftreten können, sondern dass bei hohen und sehr hohen Drücken selbst bei Temperaturen über 325 K noch Hydrate anzutreffen sind.³² Auch in dem in der vorliegenden Arbeit interessierenden Temperatur- und Druckbereich findet im binären Randsystem Ethen + Wasser noch eine Hydratbildung statt (vgl. Deutung des ternären Phasenverhaltens, Kap. 3.4.3).

In der Abb. 2.10 ist das p,T,x -Verhalten des binären Systems Ethen + Wasser anhand von vier isothermen Schnitten dargestellt. Bei 333 K (a) existiert vom Dampfdruck des Wassers ausgehend zu höheren Drücken hin ein zweiphasiges Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht (L_1V). Bei 288 K (b, vgl. T_2 in Abb. 2.9) wird beim Erhöhen des Drucks die Dreiphasenlinie HL_1V erreicht. Hier erstarrt aus dem Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht L_1V ein Teil der wässrigen Phase L_1 unter Aufnahme von Ethen zur Hydratphase H . Bei höheren Drücken existieren zwei zweiphasige Gebiete mit Hydratbeteiligung (HV und HL_1).³³ Bei 280 K (c, vgl. T_3 in Abb. 2.9) wird nach dem Überschreiten der Dreiphasenlinie HL_1V die Dreiphasenlinie HL_2V überschritten, d. h. aus der Gasphase V kondensiert die ethenreiche flüssige Phase L_2 aus. Über einen kleinen Druckbereich bis zum Dampfdruck von Ethen existieren dann drei zweiphasige Gebiete (HL_1 , HL_2 und L_2V), bis schließlich bei hohen Drücken die beiden hydrathaltigen Zweiphasenregionen verbleiben. Das $p,(x,y)$ -Diagramm (d, vgl. T_4 in Abb. 2.9) bei 270 K unterscheidet sich von dem zuvor beschriebenen Diagramm dadurch, dass die Flüssigphase L_1 durch reines Eis I ersetzt ist.

Die Struktur von Gashydraten ist dem räumlichen Netzwerk von Eis sehr ähnlich. Gashydrate besitzen ein Netzwerk mit definierten Hohlräumen (Käfigen). Gastmoleküle entsprechender Größe werden in den Hohlräumen eingeschlossen und durch Wechselwirkungskräfte fixiert. Durch die Belegung der Hohlräume wird das Gitter stabilisiert. Die gängigen Hydratstrukturen I und II wurden bereits in den 40er und 50er Jahren des 20. Jahrhunderts von v. Stackelberg (1949) und v. Stackelberg und Müller (1954) entdeckt. Beide Strukturen

³² Sugahara et al. (2000) haben bei ihrer Untersuchung der Hydratbildung im binären System Ethen + Wasser noch bei 328 K einen Gleichgewichtspunkt auf der Dreiphasenlinie HL_1V bei einem Druck von 465 MPa bestimmt.

³³ Die Zusammensetzung der Hydratphase ändert sich mit der Temperatur nicht und ist auch nicht von der Phase abhängig, mit der das Hydrat im Gleichgewicht steht. Diepen und Scheffer machten 1950 den Strukturvorschlag, dass jeweils ein Ethenmolekül von sieben Wassermolekülen umgeben ist (vgl. b)).

sind kubisch, und sowohl bei Ethen als auch bei Kohlendioxid wird die Struktur I³⁴ gebildet. Da in jeden Hohlraum nur ein Gastmolekül eingelagert werden kann, ergibt sich für Struktur I ein idealer Besetzungsgrad von $5 \frac{3}{4}$ Wassermolekülen pro Gasmolekül. In der Realität bleiben 5–20 % der Hohlräume aber unbesetzt, dies ist der Grund, warum Hydrate auch als nichtstöchiometrische Einschlussverbindungen bezeichnet werden. Es erklärt auch, warum Diepen und Scheffer (1950) ein ungefähres Verhältnis von Wasser zu Ethenmolekülen von 7:1 gefunden haben.

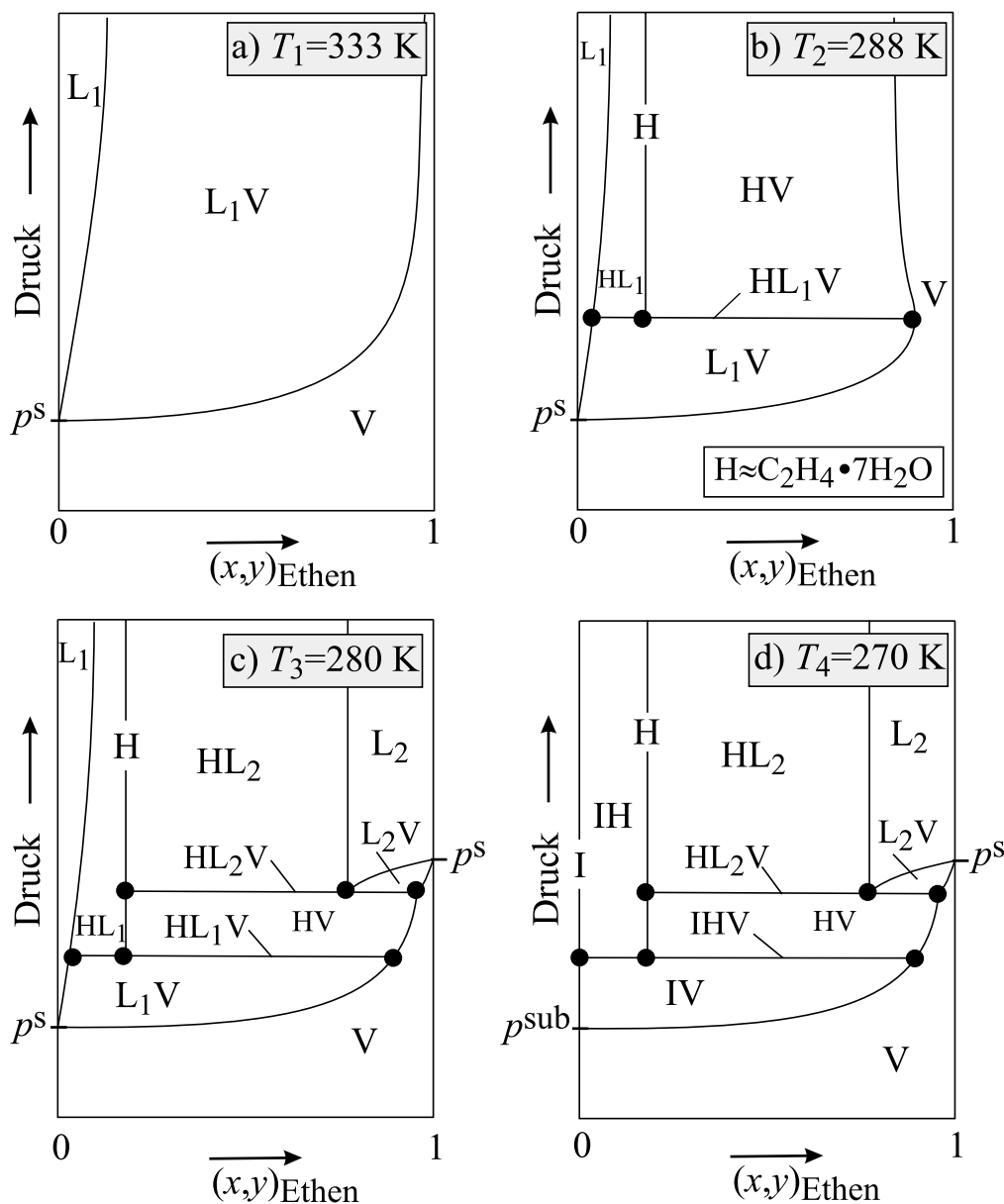


Abb. 2.10: p,x -Diagramme des binären Systems Ethen + Wasser (vgl. Abb. 2.9).

³⁴ Die Struktur I entspricht zwei kleinen Käfigen 5^{12} (d. h. ein Käfig mit 12 pentagonalen Außenflächen) angeordnet zusammen mit sechs großen Käfigen $5^{12}6^2$ (d. h. ein Käfig mit 12 pentagonalen und 2 hexagonalen (insg. 14) Außenflächen).

Eine Zusammenstellung zur Hydratbildung im binären System Ethen + Wasser enthält der Anhang A.3.1.

2.4.3 Ternäres Phasenverhalten mit ausschließlich fluiden Phasen

Zur Erläuterung des in Kap. 2.3.4 beschriebenen Flüssigphasensplits wird in diesem Abschnitt das ternäre Phasenverhalten in Systemen aus einem nahekritischen Gas + Wasser + einem komplett wasserlöslichen organischen Lösungsmittel erläutert, wobei speziell auf ternäre Systeme mit nahekritischem Kohlendioxid eingegangen wird, da hierfür die Datenlage aufgrund der Arbeiten von Wendland (1994) und Adrian (1997) (vgl. auch Adrian et al., 1998) sehr gut ist. Es werden zuerst Mehrphasengleichgewichte mit nur fluiden Phasen behandelt, bevor auf das Auftreten von Feststoffen (ggf. Hydraten) eingegangen wird.

In ternären Systemen nahekritisches Gas + Wasser + hydrophiles organisches Lösungsmittel gibt es bei nahekritischen Gasen, die ein binäres Phasenverhalten mit Wasser entsprechend dem von Kohlendioxid zeigen (vgl. Abb. 2.9), zwei Erklärungsansätze für das Auftreten eines ternären Hochdruck-Dreiphasengleichgewichtes L_1L_2V :

Eine Erklärung für das Entstehen eines ternären Hochdruck-Dreiphasengleichgewichtes L_1L_2V geht vom Dreiphasengleichgewicht im binären Randsystem nahekritisches Gas + Wasser aus. Das binäre System Kohlendioxid + Wasser besitzt ein solches Dreiphasengleichgewicht bei Drücken ein wenig unterhalb des Dampfdruckes von Kohlendioxid und bei Temperaturen niedriger als der Temperatur am oberen kritischen Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts (304.6 K – Wendland et al., 1999). Wenn nun kleine Mengen eines organischen Lösungsmittels zum binären Dreiphasengleichgewicht hinzugegeben werden, dann verteilt sich das Lösungsmittel auf die drei koexistierenden Phasen und man erhält ein ternäres Dreiphasengleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + organisches Lösungsmittel. Derartige Dreiphasengleichgewichte findet man immer bei Drücken unterhalb der binären Dreiphasenlinie des Systems Kohlendioxid + Wasser. Im weiteren Verlauf wird ein solches ternäres Dreiphasengleichgewicht als „induziert durch das binäre Dreiphasengleichgewicht im System nahekritisches Gas + Wasser“ bezeichnet. Im linken Teil der Abb. 2.11 ist dieses Phasenverhalten anhand einer gebräuchlichen isothermen Darstellungsweise, bei der mehrere Dreiecksdiagramme für eine konstante Temperatur aber jeweils unterschiedliche Drücke zu einem p,x -Prisma getürmt werden, gezeigt. Der Druck nimmt vom Fuß zum Kopf des Prismas zu. Bei hohen Drücken, oberhalb des Dampfdruckes reinen Kohlendioxids, gibt es nur ein einziges zweiphasiges ternäres Gleichgewicht (L_1L_2). Bei einem etwas niedrigeren Druck, der aber immer noch oberhalb des binären Dreiphasengleichgewichtsdrucks des Systems Kohlendioxid + Wasser liegt, existieren zwei zweiphasige Gebiete: Ein Dampf-Flüssigkeits-

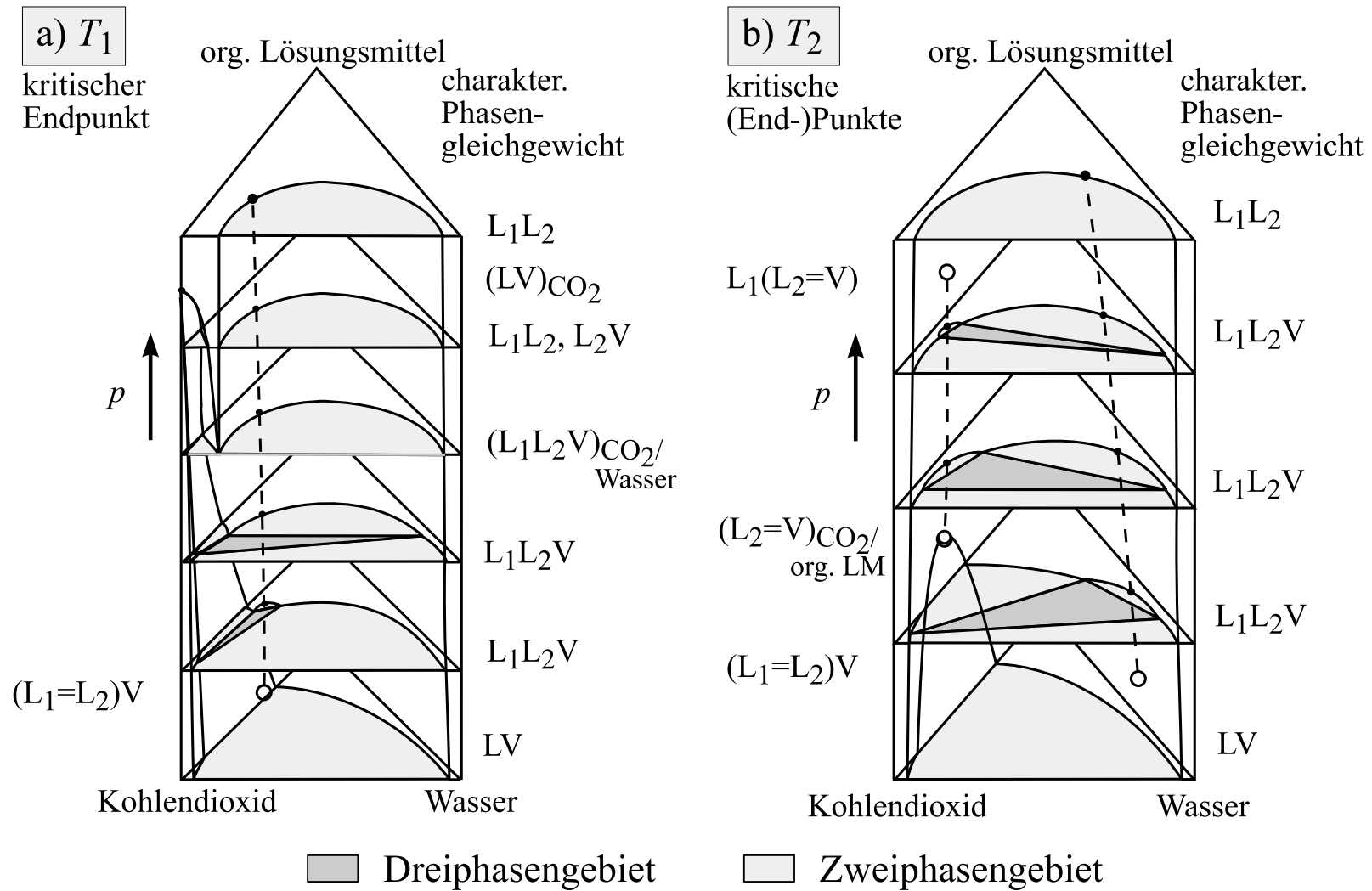


Abb. 2.11: Dreiphasengleichgewichte L_1L_2V in ternären Systemen Kohlendioxid + Wasser + org. Lösungsmittel induziert durch ein binäres Dreiphasengleichgewicht im Randsystem Kohlendioxid + Wasser (links, a) oder induziert durch einen ternären wässrigen Flüssigflüssig-Phasensplit – sog. „Aussalzen mit einem nahekritischen Gas“ – (rechts, b).

Gleichgewicht, welches sich vom binären Randsystem Kohlendioxid + organisches Lösungsmittel zum binären Randsystem Kohlendioxid + Wasser erstreckt, und das zuvor erwähnte Flüssig-flüssig-Gebiet. Wird der Druck auf den binären Dreiphasendruck des Systems Kohlendioxid + Wasser reduziert, dann berühren sich beide zweiphasigen Gebiete auf der Frontseite des p,x -Prismas, welche das binäre Randsystem Kohlendioxid + Wasser abbildet (vgl. Abb. 2.8, a)). Bei niedrigeren Drücken ist ein ternäres Dreiphasengleichgewicht (L_1L_2V) zu beobachten. Es ist begrenzt von zwei Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten. Ein L_1V -Gebiet erstreckt sich vom Dreiphasengleichgewicht zum binären Randsystem Kohlendioxid + Wasser. Das andere Gebiet (L_2V)³⁵ erstreckt sich vom Dreiphasengleichgewicht bis zum binären Randsystem Kohlendioxid + organisches Lösungsmittel. Des Weiteren ist das Dreiphasengleichgewicht von dem schon zuvor erwähnten Flüssig-flüssig-Gebiet (L_1L_2) eingegrenzt, dessen kritische Punkte ($L_1 = L_2$) bei unterschiedlichen Drücken durch eine gestrichelte Linie verbunden sind. Mit abnehmendem Druck schrumpft das Flüssig-flüssig-Gebiet und gleichzeitig das Dreiphasengebiet, dabei bleiben die Zusammensetzungen der an organischem Lösungsmittel reichen flüssigen Phase L_2 und der Gasphase V nahezu konstant, wohingegen sich die Zusammensetzung der wasserreichen Flüssigphase L_1 der Flüssigphase L_2 nähert. Außerdem nähert sich der kritische Punkt des Flüssig-flüssig-Gebietes immer mehr dem Dreiphasengleichgewicht. Letztlich wird bei weiterer Druckreduzierung der sogenannte untere kritische Endpunkt des ternären Dreiphasengleichgewichts – UKEP(p)³⁶ – erreicht. Es koexistieren hier die beiden kritischen Flüssigphasen L_1 und L_2 mit einer nicht kritischen Dampfphase V , abgek. ($L_1 = L_2$) V (vgl. Abb. 2.11). Alle drei im UKEP(p) koexistierenden Phasen besitzen einen geringen Wassergehalt. Bei tieferen Drücken verbleibt nur noch ein Dampf-Flüssigkeits-Gebiet, welches sich vom binären Randsystem Kohlendioxid + Wasser zum binären Randsystem Kohlendioxid + organisches Lösungsmittel erstreckt.

Der zweite Erklärungsansatz für das Auftreten eines ternären Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V in einer homogenen wässrig-organischen Mischung ist der schon kurz in Kap. 2.3.4 beschriebene wässrige Flüssigphasensplit mit Hilfe eines nahekritischen Gases (sog. „Aussalzen mit einem nahekritischen Gas“). Dieses Phänomen tritt auch bei Temperaturen weit oberhalb jener am OKEP(T) im binären Randsystem nahekritisches Gas + Wasser auf. Das Phasenverhalten zeigt das p,x -Prisma (b) in Abb. 2.11 (vgl. auch Abb. 2.5). Wird von

³⁵ Zur Nomenklatur vgl. Abb. 2.5.

³⁶ Im Gegensatz zum OKEP(T) des binären Dreiphasengleichgewichts ist dieser Endpunkt eines ternären Dreiphasengleichgewichts bei der hier gewählten isothermen Betrachtungsweise vom Druck begrenzt (zur Bezeichnung vgl. auch Fußnote 21).

niedrigen Drücken des einen Dampf-Flüssigkeits-Gebietes ausgehend, der Druck bis zu jenem, am unteren kritischen Endpunkt des ternären Dreiphasengleichgewichts $UKEP(p)$ erhöht, dann spaltet sich die Flüssigphase L auf – $(L_1 = L_2)V$. Die beiden (kritischen) Flüssigphasen besitzen nun im Vergleich zum im vorhergehenden Absatz beschriebenen Erklärungsansatz allerdings einen deutlich höheren Wasseranteil und einen viel geringeren Gasanteil. Wird nun der Druck weiter erhöht, dann ändert sich die Zusammensetzung der wasserreichen Flüssigphase L_1 und der Gasphase V des Dreiphasengleichgewichts kaum, wohingegen sich die Zusammensetzung der an organischem Lösungsmittel reichen Flüssigphase L_2 der der Gasphase V nähert. Wenn der kritische Druck des binären Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts Kohlendioxid + organisches Lösungsmittel überschritten wird, dann löst sich das Dampf-Flüssigkeits-Gebiet L_2V vom binären Randsystem ab, es existieren dann ternäre kritische Punkte $(L_2 = V)$, die in der Abb. 2.11 durch eine zweite gestrichelte Linie verbunden sind. Diese kritische Linie endet im sogenannten oberen kritischen Endpunkt des ternären Dreiphasengleichgewichts $OKEP(p)$, in dem die beiden kritischen fluiden Phasen L_2 und V mit der Flüssigphase L_1 des Dreiphasengleichgewichts koexistieren – $L_1(L_2 = V)$. Bei höheren Drücken verbleibt das fluide zweiphasige Gebiet L_1L_2 .

Das bis hier diskutierte Phasenverhalten des Systems nahekritisches Kohlendioxid + Wasser + org. Lösungsmittel ist anhand einer p,T -Projektion in Abb. 2.12 zusammengestellt.³⁷ Die Abbildung zeigt die Projektion des sich nach Typ III verhaltenden binären Randsystems Kohlendioxid + Wasser (vgl. Abb. 2.7) sowie die kritische Linie $(L = V)$ des binären Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts im Randsystem Kohlendioxid + org. Lösungsmittel. Ausgehend vom $OKEP(T)$ des binären Dreiphasengleichgewichts $L_1L_2V_{CO_2-H_2O}$ verläuft die das ternäre Dreiphasengebiet L_1L_2V zu hohen Drücken abgrenzende obere kritische Endpunktlinie $OKEPL(p)$, die die Verbindung der Drücke bei $L_1(L_2 = V)$ bei konstanter Temperatur darstellt. Die entsprechende Grenze zu niedrigen Drücken ist die sogenannte untere kritische Endpunktlinie $UKEPL(p)$. Der Abb. 2.12 ist zu entnehmen, dass der Druckbereich, in dem Dreiphasengleichgewichte auftreten, mit steigender Temperatur abnimmt. Beide kritische Endpunktlinien laufen in einem sogenannten trikritischen Punkt (TKP), in dem alle drei

³⁷ In der Literatur werden neben dem p,x -Prisma und der p,T -Projektion noch weitere Darstellungsweisen ternären Phasenverhaltens eines Systems bestehend aus einem nahe- oder überkritischen Gas und zwei Lösungsmitteln – auch Wasser – gewählt. Eine Übersicht liefert Valyashko (2002). Besonders hervorzuheben ist die in der vorliegenden Arbeit größtenteils nicht eingesetzte pseudo-binäre Darstellungsweise, bei der die Temperatur über die gasfreien Molenbrüche aufgetragen wird (T,x^* -Projektion). Diese sogenannte pseudo-binäre Betrachtungsweise findet besonders bei der Betrachtung des Phasenverhaltens während der Hochdruckextraktion eines Naturstoffes aus einem festen oder flüssigen Rohstoff unter Zugabe eines Entrainers Beachtung, wobei pauschale Gaskonzentrationen über 90 mol-% die Regel sind (vgl. Peters und Gauter, 1999).

koexistierenden fluiden Phasen simultan kritisch sind ($L_1 = L_2 = V$), zusammen. Bei Temperaturen über derjenigen am trikritischen Punkt existiert kein Dreiphasengleichgewicht mehr. Bezüglich des Phasenverhaltens unmittelbar in der Nähe des trikritischen Punktes und der Vermessung solcher Gleichgewichte sei auf Adrian (1997) und Adrian et al. (1998) verwiesen.

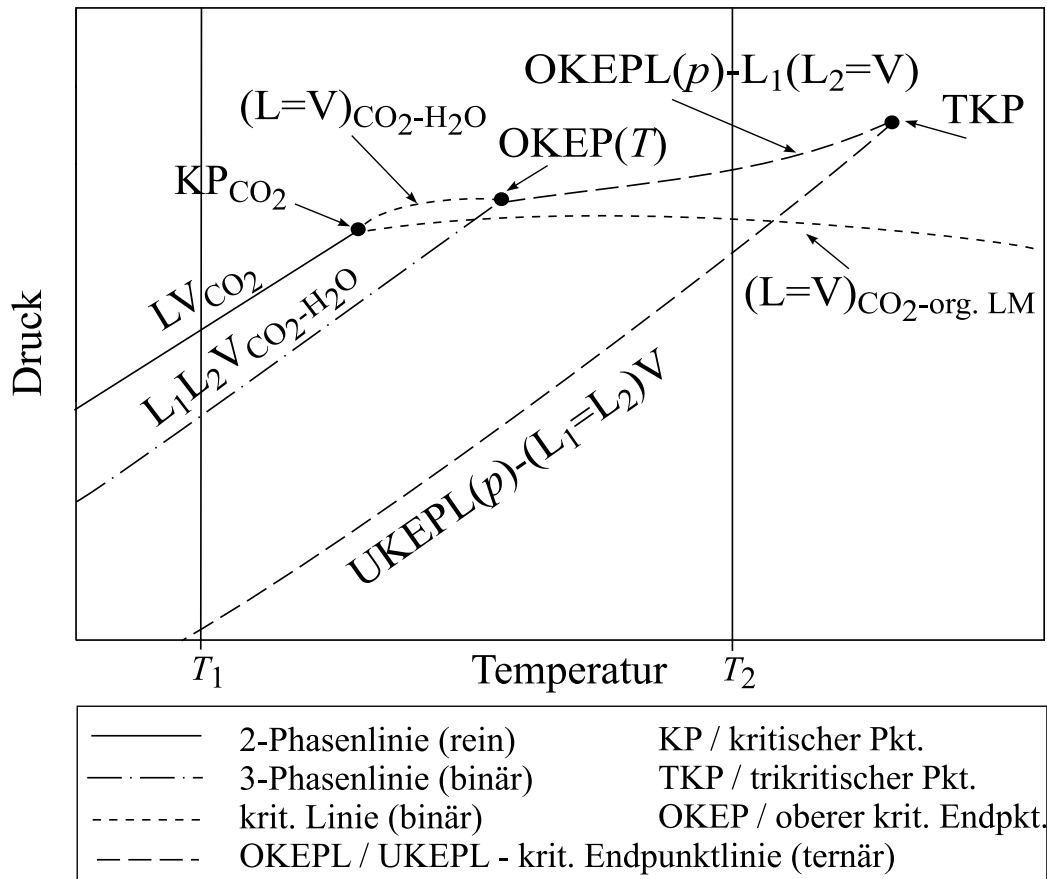


Abb. 2.12: Qualitatives p,T -Diagramm eines ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + ein vollständig wasserlösliches organisches Lösungsmittel, wie z. B. Methanol, Ethanol, Aceton oder Propionsäure.

Das in Abb. 2.12 gezeigte p,T -Verhalten gilt qualitativ auch für die Systeme Kohlendioxid + Wasser + (Methanol bzw. Ethanol) (Adrian et al., 1998). Das Phasenverhalten bei der in der Abb. 2.12 mit T_1 bezeichneten Temperatur entspricht dem in der Abb. 2.11 gezeigten. Bei Temperaturen über derjenigen am $OKEP(T)_{CO_2+H_2O}$ ($OKEP(T)_{CO_2+H_2O}$: 304.63 K, 7.411 MPa, Wendland et al., 1999), existiert kein binäres Dreiphasengleichgewicht mehr. Die trikritische Temperatur liegt bei den Systemen mit Ethanol bzw. Methanol nur knapp über der Temperatur am $OKEP(T)$ des binären Systems Kohlendioxid + Wasser³⁸, so dass die

³⁸ TKP im wässrigen ternären System mit Methanol: $T = 317.8$ K, $p = 8.92$ MPa (Efremova und Shvarts, 1966 und 1969); TKP im System mit Ethanol: $T = 320.6$ K, $p = 9.29$ MPa (Shvarts und Efremova, 1970).

Zusammensetzung bei der Temperatur T_2 koexistierender flüssiger Phasen nahe denen im binären Randsystem Kohlendioxid + Wasser liegt. D. h. auch die koexistierenden kritischen Phasen am $UKEP(p)$ sind kohlendioxidreich und es findet praktisch kein Aussalzen durch das nahekritische Gas (vgl. Kap. 2.3.4) statt. Bei den im Vergleich zu Ethanol bzw. Methanol hydrophoberen Lösungsmitteln Aceton und Propionsäure kann allerdings vom Aussalzen mit nahekritischem Kohlendioxid gesprochen werden: Die ternären Systeme mit diesen Lösungsmitteln zeigen ebenfalls das in der Abb. 2.12 gezeigte Phasenverhalten. Das binäre Dreiphasengleichgewicht hat in diesen Systemen allerdings für das ternäre Phasenverhalten nur eine mindere Bedeutung, der trikritische Punkt liegt bei weitaus höheren Temperaturen³⁹ und die am $UKEP(p)$ koexistierenden kritischen Phasen L_1 und L_2 besitzen eine für das Aussalzen mit nahekritischen Gasen typische an Wasser und dem organischen Lösungsmittel reiche Zusammensetzung.

In Bezug auf das Ziel einer nahekritischen Extraktion mit den beiden flüssigen Phasen L_1 und L_2 eines ternären Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V ist festzustellen, dass das Dreiphasengleichgewicht in den ternären Systemen mit Methanol und Ethanol sich nicht für dieses neue Extraktionsverfahren eignet. Bei den eher hydrophoben Lösungsmitteln Propionsäure und Aceton wird das Ziel zweier koexistierender wässriger flüssiger Phasen dagegen gut erreicht.

Es ist nicht verwunderlich, dass es in ternären Systemen aus nahekritischem Kohlendioxid + Wasser + org. Lösungsmittel auch Lösungsmittel gibt, die beide Typen von ternären Dreiphasengleichgewichten gleichzeitig induzieren, was u. a. zu zwei gleichzeitig auftretenden getrennten dreiphasigen Gebieten führt. Dieses ist bei den Lösungsmitteln 1- und 2- Propanol der Fall und wurde von Adrian et al. (1996, 1997) sowie Wendland et al. (1993) ausführlich untersucht. Die Ergebnisse für das ternäre System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol werden im Folgenden kurz zusammengefasst. Das p,x -Prisma auf der linken Seite von Abb. 2.13 zeigt qualitativ das Phasenverhalten bei 313 K. Bei dieser Temperatur existieren zwei Dreiphasengleichgewichte. Das mit L_1L_2V bezeichnete Dreiphasengleichgewicht existiert über einen großen Druckbereich.⁴⁰ In einem viel kleineren Druckbereich und anderem Konzentrationsbereich existiert gleichzeitig ein zweites

³⁹ TKP im System mit Propionsäure: $T = 345.6$ K, $p = 13.2$ MPa (Adrian et al., 1996); TKP im System mit Aceton: $T \gg 333$ K – wurde nicht exakt bestimmt (Wendland, 1994; Wendland et al., 1994).

⁴⁰ Der Druck am $UKEP(p)$ des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V bei 313 K beträgt $p_{UKEP} = 6.784$ MPa und der Druck am $OKEP(p)$ beträgt $p_{OKEP} = 15.00$ MPa (Adrian et al., 1997).

Dreiphasengleichgewicht, das in der Abb. 2.13 mit $L_2^*L_3V^*$ ⁴¹ bezeichnet ist. Es gehört zum Typ der durch das binäre Dreiphasengleichgewicht im Randsystem nahekritisches Gas + Wasser induzierten Gleichgewichte, deren organische lösungsmittelreiche Phase L_2^* immer einen sehr hohen Gasgehalt besitzt.⁴² Das rechte Prisma in der Abb. 2.13 zeigt das qualitative Phasenverhalten bei 308 K. Hier kommt es bei einem Druck von 8.23 MPa (Adrian et al., 1997) zum Zusammenwachsen der beiden Dreiphasengebiete zu einem Vierphasengleichgewicht. Wie die Abb. 2.13 zeigt, wächst das Vierphasengleichgewicht auf der einen Diagonalen des Vierecks beim isothermen Erhöhen des Drucks zum Vierphasendruck zusammen und fällt auf der zweiten Diagonalen beim Erhöhen des Druckes wieder auseinander. Dieser „Vorgang“ geht mit einer kompletten Umstrukturierung der beiden Dreiphasengleichgewichte „vor und nach“ dem Vierphasendruck einher.⁴³ Allerdings existieren sowohl bei Drücken, die kleiner als auch größer als der Vierphasendruck sind, jeweils ein durch Aussalzen induziertes Dreiphasengleichgewicht (L_1L_2V und $L_1^*L_2L_3$) sowie ein durch das binäre Dreiphasengleichgewicht induziertes Dreiphasengleichgewicht ($L_2^*L_3V^*$ und $L_1L_3^*V$).

⁴¹ Die Bezeichnung der mehrphasigen Gebiete findet von hohem Wassergehalt (L_1) zu niedrigem ($L_2 \rightarrow L_3 \rightarrow V$) statt, wobei ähnliche Phasen ggf. einen Stern (*) zur Unterscheidung erhalten. Bei der Namensgebung wird isotherm von niedrigen zu hohen Drücken vorgegangen; die als zweites auftretenden Phasen erhalten dabei einen Stern (*).

⁴² Für das Gleichgewicht $L_2^*L_3V^*$ bei 313 K gilt: $p_{\text{UKEP}} = 8.08$ MPa und $p_{\text{OKEP}} = 8.24$ MPa (Adrian et al., 1997).

⁴³ Das gleiche Phänomen wird auch im ternären System Kohlendioxid + Wasser + 2-Propanol beobachtet (Wendland et al., 1993). Es ist vermutlich allgemeingültig, dass Vierphasengleichgewichte durch das isotherme Zusammenwachsen zweier Dreiphasengleichgewichte entstehen und ein „Diagonalenwechsel“ der paarweise angeordneten Dreiphasengleichgewichte beim „Durchschreiten“ des Vierphasengleichgewichts stattfindet.

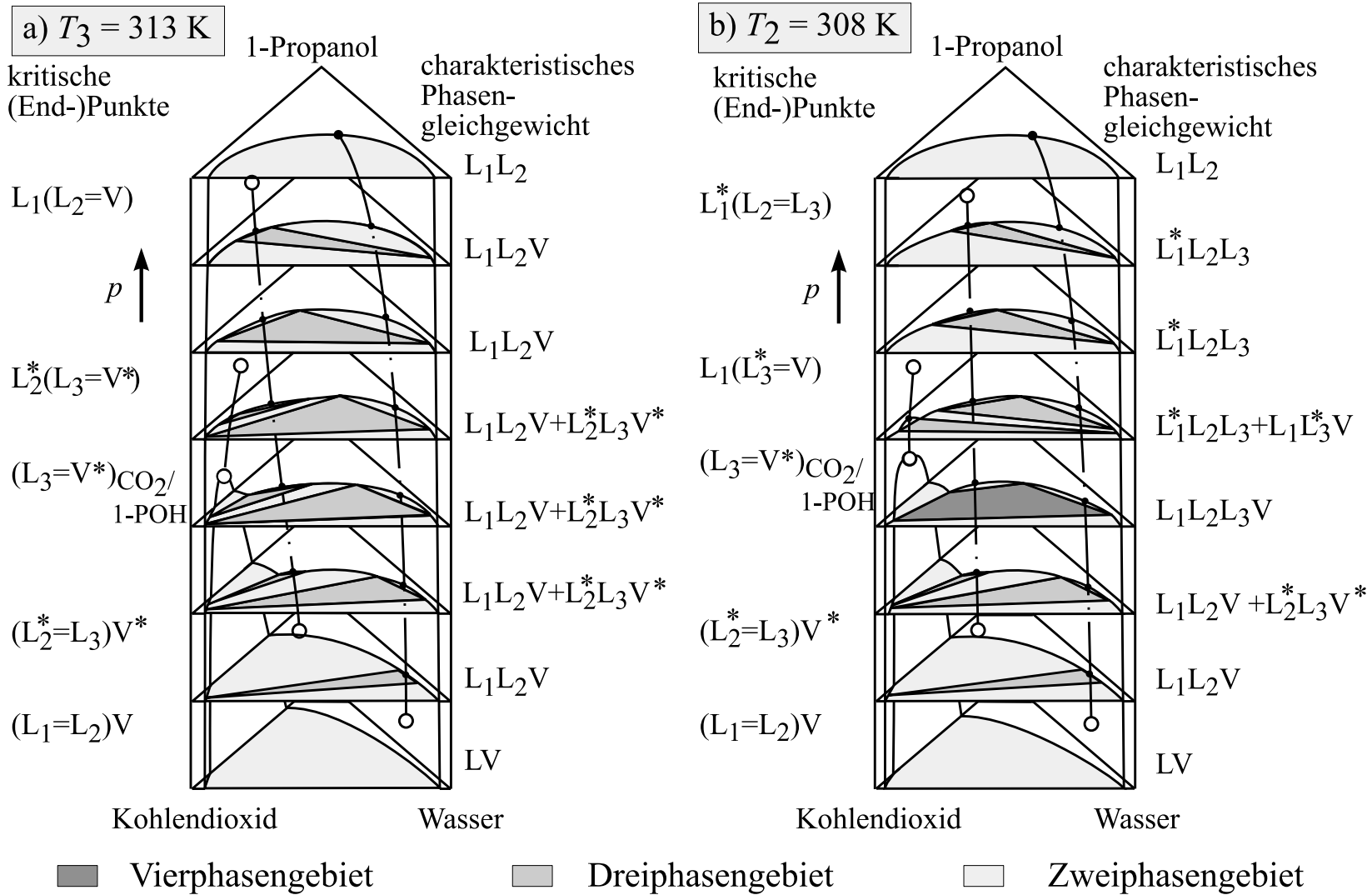


Abb. 2.13: Qualitative Darstellung des ternären Phasenverhaltens Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol in Form zweier p,x -Prismen bei 313 K (links) und 308 K (rechts).

Die Abb. 2.14 zeigt das Phasenverhalten des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol in Form eines p,T -Diagrammes. Die ternäre UKEPL(p)-($L_1 = L_2$) V und die OKEPL(p)- $L_1(L_2 = V)$ grenzen zusammen mit dem trikritischen Punkt TKP_2 den großen Zustandsbereich ab, in dem induziert durch den wässrigen Flüssig-flüssig-Phasensplit ein für die nahekritische Naturstoffextraktion relevantes Dreiphasengebiet existiert.⁴⁴ In diesem Zustandsbereich liegt auch das p,T -Gebiet, in dem induziert durch das binäre Dreiphasengleichgewicht im binären Randsystem Kohlendioxid + Wasser ein weiteres Dreiphasengebiet auftritt. Es wird zu hohen Temperaturen durch den TKP_1 begrenzt.⁴⁵ Letztere Region ähnelt dem in Abb. 2.12 beschriebenen p,T -Diagramm. Der entscheidende Unterschied zu Abb. 2.12 ist allerdings, dass in diesem Zustandsbereich zwei Dreiphasengleichgewichte gleichzeitig auftreten und bei bestimmten p,T -Kombinationen auch ein Vierphasengleichgewicht, was in der gezeigten Projektion durch die Vierphasenlinie $L_1L_2L_3V$ deutlich wird. Diese charakteristische Linie endet in einem invarianten ternären Punkt, dem sogenannten doppelt kritischen Endpunkt (DKEP), in dem die beiden OKEPL(p) des Dreiphasengleichgewichts $L_1L_3^*V$ und des Dreiphasengleichgewichts $L_2^*L_3V^*$ zusammentreffen^{46,47}. Die noch nicht diskutierten isothermen Schnitte in der Abb. 2.14 bei 333 und 303 K entsprechen zum einen dem rechten Prisma in der Abb. 2.11 und zum anderen einer Mischung aus dem linken Prisma in der Abb. 2.11 und dem rechten Prisma in der Abb. 2.13 (vgl. Adrian et al., 1997). Ansätze zur Klassifizierung von Typen ternären Phasenverhaltens wurden in den letzten Jahren von Bluma und Deiters (1999) und Valyashko (2002) gemacht. Diese Ansätze sind im Anhang A.2.2 zusammengestellt.

Eine Übersicht über experimentell bestimmte Drei- und teilweise Vier-Phasengleichgewichte ternärer Systeme aus einem nahekritischen Gas + Wasser + einem hydrophilen komplett wasserlöslichen organischen Lösungsmittel enthalten die Veröffentlichungen von Adrian

⁴⁴ Die p,T -Koordinaten des TKP_2 liegen außerhalb des von Adrian et al. (1997) vermessenen Bereichs (288–333 K).

⁴⁵ Der TKP_1 im ternären System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol liegt bei $T = 320.75$ K und $p = 9.26$ MPa (Adrian et al., 1997).

⁴⁶ Der Unterschied zwischen einem DKEP und einem TKP ist, dass bei einem TKP zwei unterschiedliche Typen kritischer Endpunktlinien, OKEPL- $L(L = V)$ und UKEPL- $(L = L)V$, ein und desselben Dreiphasengleichgewichts zusammentreffen, so dass letztlich drei Phasen gleichzeitig kritisch sind, und im Gegensatz dazu an einem DKEP zwei gleiche Typen von kritischen Endpunktlinien unterschiedlicher Dreiphasengleichgewichte zusammentreffen; hier: OKEPL- $L_1(L_3^* = V)$ und $-L_2^*(L_3 = V^*)$, so dass nur zwei Phasen in diesem Punkt kritisch sind. Zum besseren Verständnis des DKEP dienen auch die isothermen Schnitte für die Temperaturen $T_2 = 308$ K und $T_3 = 313$ K, dargestellt in Abb. 2.13 a) und b). Weitere Literaturstellen zu DKEP sind z. B. Peters und Gauter (1999) und Gauter et al. (2000). Weitere Hinweise zur Benennung einzelner Phasengleichgewichtszustände finden sich in Fußnote 21.

⁴⁷ Erwähnenswert ist noch, dass der hier beschriebene DKEP gleichfalls der sogenannte Vierphasen-obere-kritische-Endpunkt $VOKEP(T)$ der Vierphasenlinie $L_1L_2L_3V$ ist.

(1997), Adrian et al. (1998) sowie Pfohl (1998), wobei Adrian et al. (1998) sowie Pfohl (1998) sich ausschließlich mit Systemen, die nahekritisches Kohlendioxid enthalten, befassen. Die wenigen Literaturangaben über ternäre Systeme mit nahekritischem Ethen sind im Anhang A.4 zusammengestellt. Ein ähnliches Phasenverhalten wie das in der vorliegenden Arbeit behandelte zeigen z. B. ternäre wässrige Systeme bei Umgebungsdruck, die des Weiteren aus einem Öl und einer oberflächenaktiven Substanz bestehen. Letztere Systeme werden auch als Mikroemulsionen bezeichnet, da sie in weiten Mischungsbereichen Phasen, die eine Mikrostruktur besitzen, aufweisen. Besonders die Gruppe um Strey hat diese Systeme untersucht (z. B. Burauer et al., 1999) und ist dabei auf ein sehr ähnliches Phasenverhalten gestoßen: Das ternäre System Wasser + 1-Dodekan + (der oberflächenaktiven Substanz) Ethylenglykolmonobutylether zeigt z. B. ein Phasenverhalten, welches in weiten Bereichen dem „reinen“ Aussalzen mit einem nahekritisches Gas (vgl. rechtes Prisma in Abb. 2.11) entspricht. Allerdings muss man sich die Abhängigkeiten vom Druck durch die von der Temperatur ersetzt denken, so dass aus der Abb. 2.11 ein T,x -Prisma entsteht, wobei der $UKEP(p)$ durch $UKEP(T)$ und der $OKEP(p)$ durch $OKEP(T)$ zu ersetzen ist.⁴⁸

⁴⁸ Bei Temperaturen unterhalb der am $UKEP(T)$ besteht die zweiphasige Region aus einer Öl-in-Wasser-Mikroemulsion und einer ölreichen Phase. Die im Dreiphasengleichgewicht koexistierenden Phasen sind eine bikontinuierliche Mikroemulsion, eine wässrige und eine ölreiche Phase. Bei Temperaturen oberhalb der am $OKEP(T)$ koexistieren im zweiphasigen Gebiet eine Wasser-in-Öl-Mikroemulsion und eine wässrige Phase (Burauer et al., 1999).

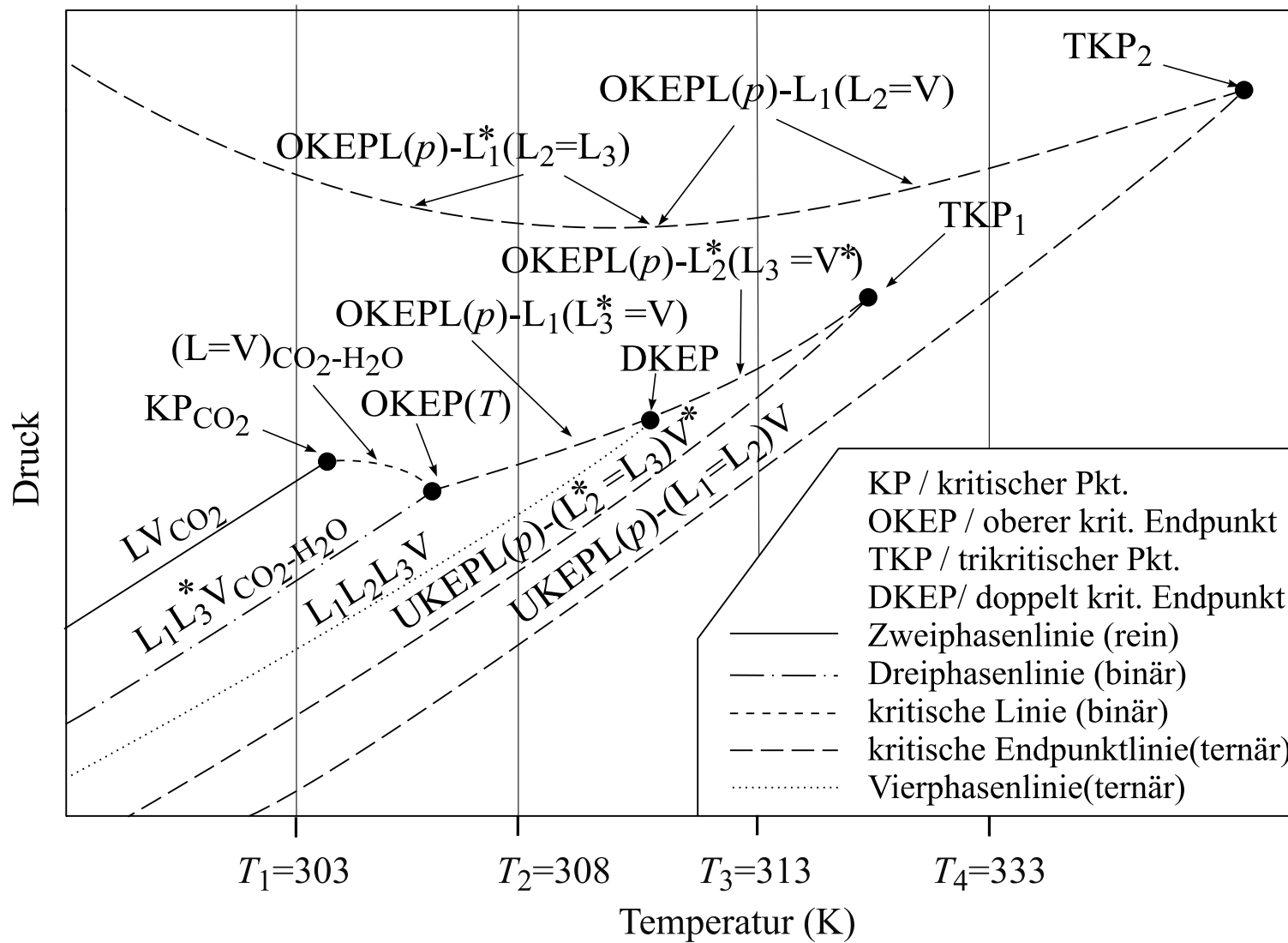


Abb. 2.14: Qualitatives p,T -Diagramm des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol nach Adrian (1997).

2.4.4 Ternäres Phasenverhalten mit fluiden und festen Phasen

In diesem Abschnitt werden Ansätze zusammengestellt, mit denen die Begrenzung dreiphasiger ternärer fluider Zustandsbereiche zu niedrigen Temperaturen erklärt werden kann. Die Dreiphasenlinie L_1L_2V des binären Systems Kohlendioxid + Wasser endet in einem Quadrupelpunkt Q_1 (HL_1L_2V , vgl. Abb. 2.9), in dem die fluiden Phasen mit einer festen Hydratphase im Gleichgewicht stehen. Ng und Robinson (1985) haben gezeigt, dass durch die Zugabe von Methanol als Inhibitor das Auftreten von Hydraten (in Gemischen aus Wasser und z. B. Ethan oder Kohlendioxid) zu niedrigen Temperaturen verschoben wird. Der binäre Quadrupelpunkt Q_1 ist somit als Ausgangspunkt einer ternären Vierphasenlinie zu betrachten, die nach einer Vermutung von Wendland (1994) nahe der Dampfdruckkurve des Gases verläuft und den L_1L_2V -Zustandsbereich zu tiefen Temperaturen begrenzt.

Luks und Mitarbeiter haben den dreiphasigen fluider Zustandsbereich L_1L_2V ternärer Gemische aus einem (nahekritischen) Gas und (hauptsächlich) Erdölkomponenten systematisch untersucht (vgl. z. B. Luks, 1986; Miller und Luks, 1989). Sie fanden, dass das ternäre Dreiphasengebiet L_1L_2V im p,T -Diagramm von binären Dreiphasenlinien L_1L_2V , ternären Vierphasenlinien SL_1L_2V , kritischen Endpunktlinien und ternären Falten (siehe unten) begrenzt wird, woraus sie vier Klassen (vgl. Abb. 2.15) ternären fluider Dreiphasenverhaltens L_1L_2V ableiteten (Miller und Luks, 1989). Diese Klassen liefern auch Ansätze zum Verständnis der in der vorliegenden Arbeit behandelten ternären Systeme, bei denen als feste Phase eine Hydratphase auftritt (vgl. Kap. 3.4.3).

Typ „T-I“ tritt in ternären Gemischen auf, in deren binären Randsystemen keine Dreiphasengleichgewichte L_1L_2V auftreten. Das fluide Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V wird von der UKEPL(p)-($L_1 = L_2$) V , der OKEPL(p)- $L_1(L_2 = V)$ und der Vierphasenlinie SL_1L_2V begrenzt.⁴⁹ Dieser Typ wird z. B. im ternären System Kohlendioxid + Toluol + Naphthalin beobachtet (Hong und Luks, 1992). Beim Typ T-II existieren in einem der binären Randsysteme fluide Dreiphasengleichgewichte L_1L_2V . Das ternäre Dreiphasengebiet wird zusätzlich zu den Berandungen des Typs T-I von dieser binären Dreiphasenlinie begrenzt. Experimentell untersuchte Beispiele sind die Systeme Stickstoff + Methan + (Ethan bzw. Propan) (Llave et al., 1987).⁵⁰ Beim Typ T-III existiert in zwei binären Randsystemen ein fluides Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V .

⁴⁹ Zur Benennung der Eckpunkte des dreiphasigen Zustandsgebiets L_1L_2V siehe die Legende zu Abb. 2.15.

⁵⁰ Wendland (1994) behauptet anhand vorliegender Indizien (vgl. oben), dass ternäre Systeme aus nahekritischem Kohlendioxid / Ethan + Wasser + z. B. Methanol ebenfalls ein solches Phasenverhalten zeigen.

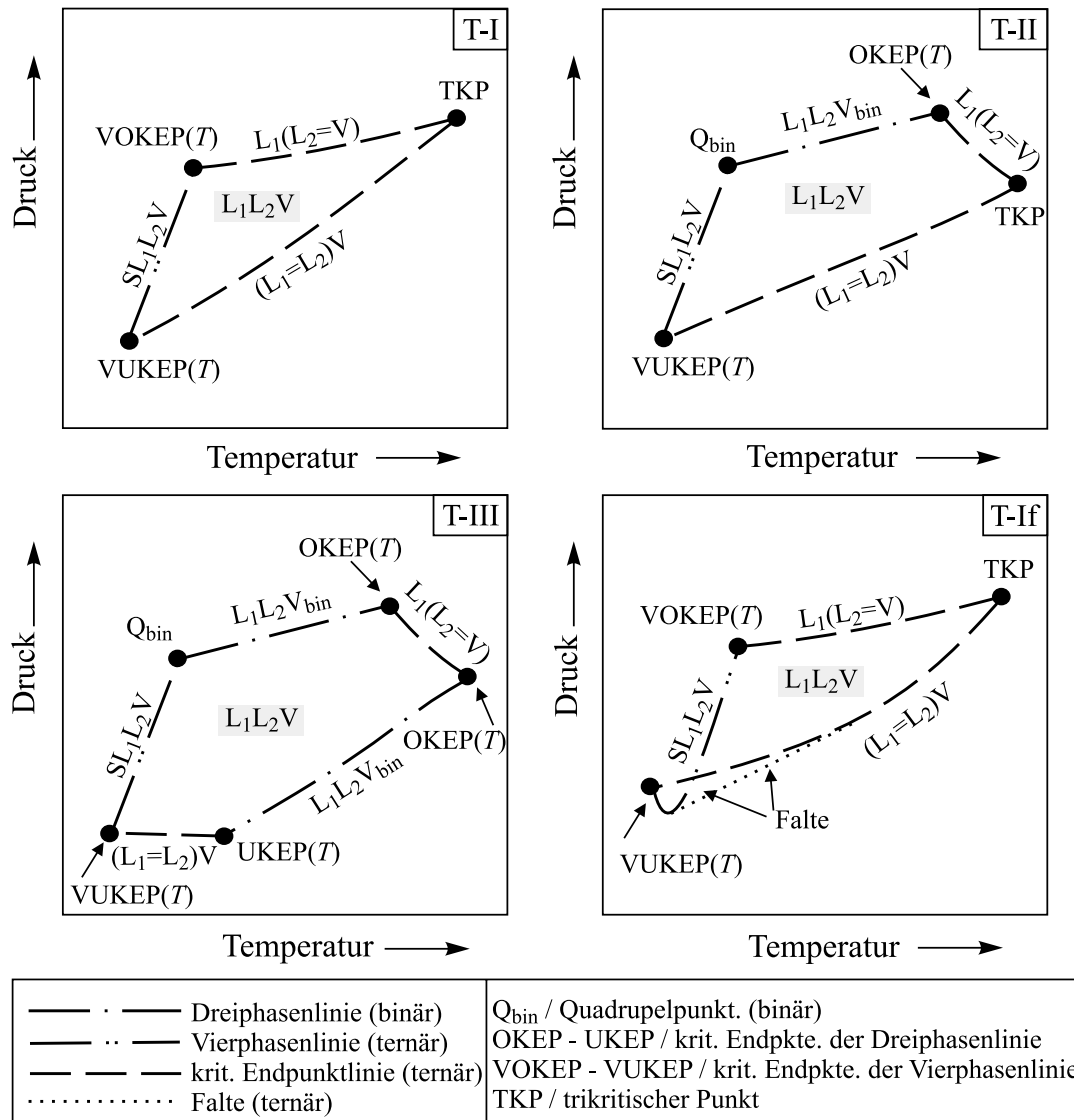


Abb. 2.15: Phasenverhalten eines ternären Gemisches unter Berücksichtigung fester Phasen: Klassen des p, T -Zustandsbereichs von fluiden Dreiphasengleichgewichten L_1L_2V nach Miller und Luks (1989).

Der in Abb. 2.15 gezeigte Typ T-If zeigt ein ähnliches Phasenverhalten wie der Typ T-I, allerdings wird der dreiphasige fluide Zustandsbereich in einer Teilzone zu niedrigen Drücken nicht durch die UKEPL(p)-($L_1=L_2$)V begrenzt, sondern durch eine sogenannte „Falte“ (Miller und Luks, 1989).⁵¹ Im p, T -Zustandsbereich der Falte existieren gleichzeitig zwei Dreiphasengleichgewichte mit Ausnahme der Faltenkante. Die Abb. 2.16 verdeutlicht den Zustandsbereich einer Falte anhand einer schematischen Darstellung eines ternären Dreiphasengleichgewichts: Entsprechend dem Typ T-If besitzt die in Abb. 2.16 gezeigte Falte

⁵¹ Eine Falte ist das ternäre Analogon zum binären Homoazeotrop, sie kann auch als Abgrenzung zu hohen Drücken auftreten.

eine „Kante“ mit Druckminimum. Im Druckminimum können zwei überlappende Dreiphasengleichgewichte nicht gleichzeitig existieren. Folglich muss das Dreiphasengleichgewicht an dieser Stelle immer die Form einer Linie annehmen (Miller und Luks, 1989). Die Zusammensetzung der drei koexistierenden Phasen ($\alpha\beta\gamma$) ist dort kollinear.⁵² Falten können u. a. in allen der hier beschriebenen Klassen ternären Phasenverhaltens T-I–T-III auftreten. Eine ausführliche experimentelle Untersuchung zum Phasenverhalten mit Falten wurde von Miller und Luks (1989a) für das ternäre System Kohlendioxid + Ethan + n-Tetradecylbenzol durchgeführt.⁵³

Bei den vorgestellten Klassen ternären Phasenverhaltens handelt es sich keineswegs um die einzig möglichen. So treten z. B. im ternären System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol ternäre fluide Vierphasengleichgewichte *LLLV* und doppelt kritische Endpunkte auf (vgl. vorhergehenden Abschnitt), die in der hier vorgestellten Betrachtungsweise gänzlich fehlen. Zur kompletten Klassifizierung des ternären Phasenverhaltens (gasförmig + flüssig + fest) sei auf Valyashko (2002) (vgl. Anhang A.2.2) verwiesen.

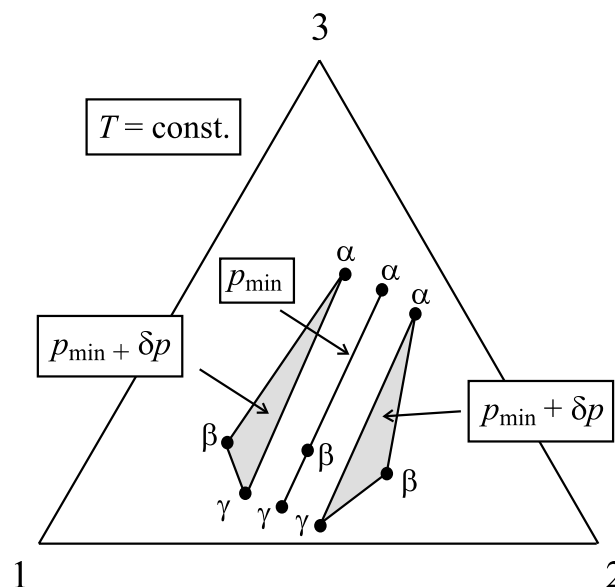


Abb. 2.16: Schematische Darstellung eines fluiden ternären Dreiphasengleichgewichts ($\alpha\beta\gamma$) im Bereich einer Falte mit Druckminimum ($p = p_{\min}$) nach Patton et al. (1992).

⁵² Dass die ternäre Zusammensetzung des Dreiphasengleichgewichts ($\alpha\beta\gamma$) kollinear ist, bedeutet, dass sie der Glg.: $x_{i\alpha} = \zeta x_{i\beta} + (1 - \zeta) x_{i\gamma}$ mit $i = 1, 2, 3$ gehorcht. Wenn $\zeta = 0$ ist, dann liegt ein ternäres Azeotrop vor. Dies ist allerdings nur für einen Punkt der Kante der Fall (Patton et al., 1992).

⁵³ Weitere experimentelle Arbeiten sind z. B. bei Merrill et al. (1984) und Miller et al. (1989) zu finden.

2.5 Hochdruck-flüssig-flüssig-Verteilungsmessungen von Naturstoffen in Anwesenheit eines nahekritischen Gases

Im Folgenden wird eine knappe Übersicht der hauptsächlich von Adrian erarbeiteten Messergebnisse zur Verteilung von Naturstoffen auf die koexistierenden flüssigen Phasen L_1L_2 im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V in ternären Grundsystemen mit einem nahekritischen Gas gegeben. Bei den Verteilungsmessungen war die Konzentration des Naturstoffes i. d. R. so gering, dass man von „unendlicher“ Verdünnung ausgehen darf. Eine Verschiebung des ternären Phasenverhaltens aufgrund der Naturstoffzugabe wurde nicht beobachtet.⁵⁴ Adrian führte Verteilungsmessungen bei zwei Temperaturen (313 und 333 K) und Drücken, von der Nähe des $UKEP(p)$ bis in die Nähe des $OKEP(p)$ (vgl. Kap. 2.4.3), durch. In der Abb. 2.17 bzw. Abb. 2.18 sind als Beispiel die Ergebnisse der Verteilung von Koffein auf die koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V zweier ternärer Systeme mit unterschiedlichen hydrophilen organischen Lösungsmitteln – Kohlendioxid + Wasser + (1-Propanol bzw. + Aceton) – zusammengestellt. Der Verteilungskoeffizient ist definiert als Quotient der Naturstoffkonzentrationen c_{NA} (in g / dm^3) in den koexistierenden flüssigen Phasen L_1 und L_2 im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V .

$$K_{NA}^{(c)} = \frac{c_{NA}^{L_2}}{c_{NA}^{L_1}} \quad (2.2)$$

Der Verteilungskoeffizient $K^{(c)}$ ist in der Abb. 2.17 und der Abb. 2.18 über einen dimensionslosen normierten Druck Π aufgetragen. Letzterer ist definiert als der Druckunterschied zwischen dem aktuellen Druck und dem Druck am unteren kritischen Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V bezogen auf die maximal auftretende Druckdifferenz, d. h. der Druckdifferenz zwischen oberem und unterem kritischen Endpunkt:

$$\Pi = \frac{p - p_{UKEP}}{p_{OKEP} - p_{UKEP}} \quad (2.3)$$

Durch diese Darstellung wird eine für mehrere Isothermen gemeinsame Präsentation der Mess- und Modellierungsergebnisse (siehe auch Kap. 2.7) in einem einzigen Diagramm möglich.

⁵⁴ Zusätzliche Informationen zum Einfluss von in geringen Mengen vorliegenden Naturstoffen (und weiterer Komponenten) auf das ternäre Grundsystem nahekritisches Gas + Wasser + hydrophiles organisches Lösungsmittel sind im Kap. 3.5 zusammengestellt.

Die Abb. 2.17 zeigt den typischen Verlauf des Verteilungskoeffizienten $K^{(c)}$ eines hydrophoben⁵⁵ Naturstoffes in Abhängigkeit von Π : Am unteren kritischen Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V , d. h. bei $\Pi = 0$, sind die beiden flüssigen Phasen L_1 und L_2 kritisch: Somit sind alle intensiven Zustandsgrößen und damit auch die Zusammensetzung gleich. Der Verteilungskoeffizient $K^{(c)}$ hat dort den Wert eins. Mit steigendem Druck nimmt der Verteilungskoeffizient zunächst zu, durchläuft ein Maximum (in diesem Fall bei beiden untersuchten Temperaturen $K_{\max}^{(c)} \approx 1.5$), bevor er wieder abnimmt. Am oberen kritischen Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V ($\Pi = 1$) nimmt der Verteilungskoeffizient i. d. R. nicht den Wert von eins an, da in diesem Punkt nicht die beiden flüssigen Phasen, sondern die Flüssigphase L_2 zusammen mit der Gasphase V kritisch wird.⁵⁶

Die Abb. 2.18 zeigt den typischen Verlauf des Verteilungskoeffizienten $K^{(c)}$ eines hydrophilen Naturstoffes in Abhängigkeit von Π : Der Verteilungskoeffizient nimmt ausgehend vom Wert eins kontinuierlich ab.⁵⁷

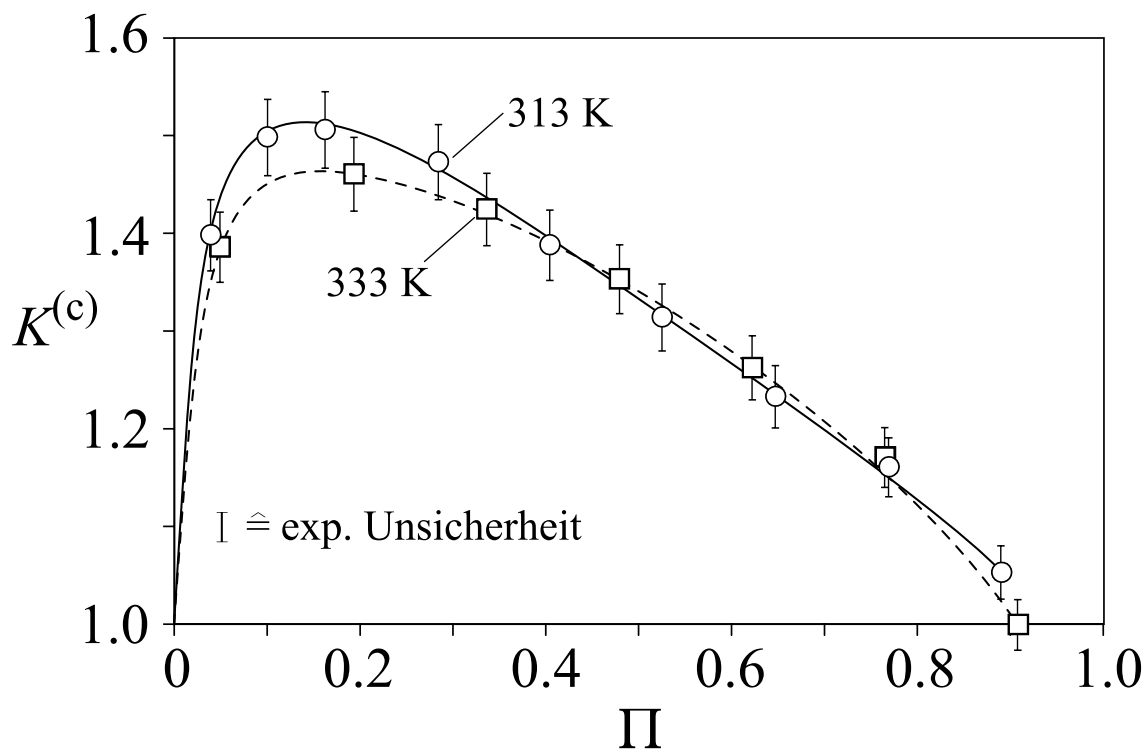


Abb. 2.17: Verteilung geringer Mengen Koffein ($c_{\text{Koffein}} < 1.0 \text{ g / dm}^3$) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol; (Adrian, 1997).

⁵⁵ Die Einteilung der Naturstoffe in hydrophile und hydrophobe Stoffe geschieht aufgrund der Ergebnisse der Verteilungsexperimente.

⁵⁶ Für eine Deutung des hier beschriebenen Kurvenverlaufes siehe Kap. 3.5.

⁵⁷ Für eine Deutung des Kurvenverlaufes siehe Kap. 3.5.

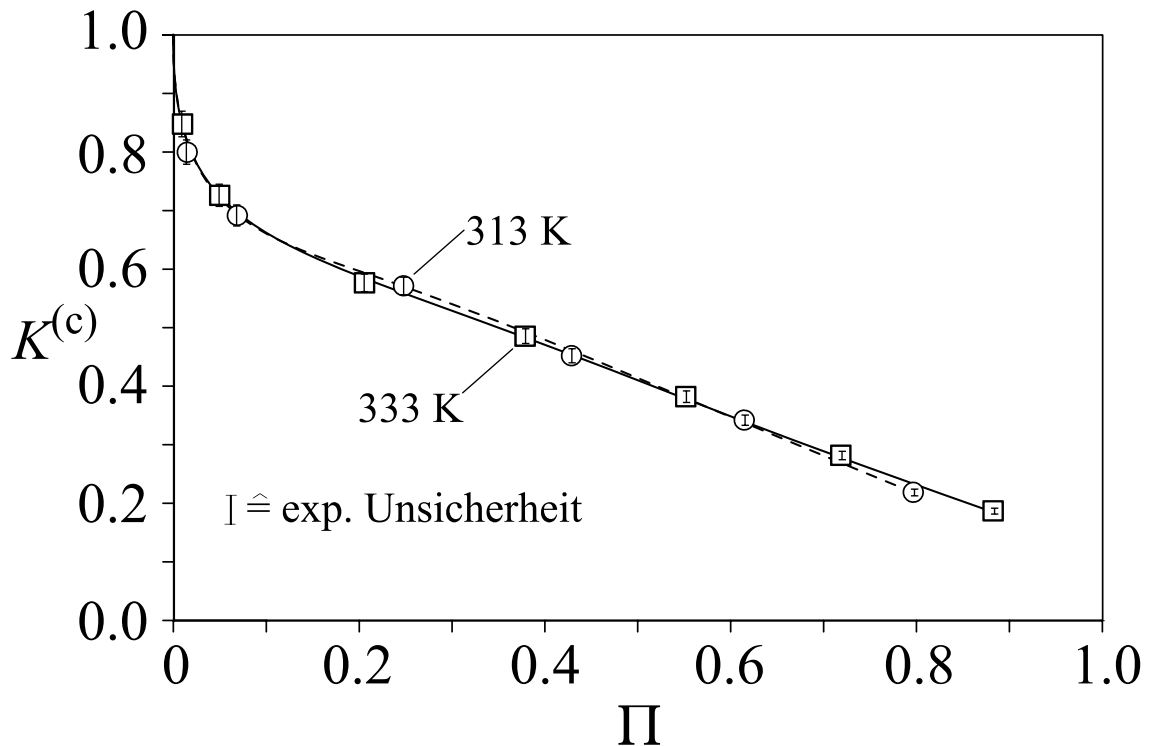


Abb. 2.18: Verteilung geringer Mengen Koffein ($c_{\text{Koffein}} < 1.6 \text{ g / dm}^3$) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + Aceton; (Adrian, 1997).

Im Falle von Koffein ist es schwer zu entscheiden, ob dieser Naturstoff hydrophil oder hydrophob ist. Es lässt sich aber sehr gut mit diesem hier gewählten Modellnaturstoff zeigen, dass die Wahl des ternären Grundsystems einen nicht unerheblichen Einfluss auf das (Trenn-) Extraktionsergebnis hat.

Eine Zusammenstellung sämtlicher nicht aus der vorliegenden Arbeit stammenden experimentellen Angaben zur Verteilung von Naturstoffen bzw. Modellkomponenten auf die koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V ist im Anhang A.5 zu finden.

2.6 Modellierung binärer und ternärer fluider Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte mit der Zustandsgleichung nach Peng und Robinson

Das fluide Phasenverhalten ternärer Mischungen aus einem nahekritischen Gas, Wasser und einem hydrophilen organischen Lösungsmittel kann bei erhöhtem Druck sehr komplex sein. Neben Hochdruck-fluid-fluid-Gleichgewichten können in solchen Systemen Mehrphasengleichgewichte mit bis zu vier fluiden Phasen auftreten. Die Modellierung

fluider⁵⁸ Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte erfolgt üblicherweise mit Hilfe thermischer Zustandsgleichungen (vgl. z. B. Wendland, 1994; Pfohl, 1998 und Sieder, 2002). In der vorliegenden Arbeit wurde die kubische Zustandsgleichung von Peng und Robinson (1976) zur Modellierung benutzt. Das für die Modellierung benutzte Programmpaket beruht größtenteils auf Arbeiten von Wendland (1994). Es wurde - im Bereich der Parameteranpassung - von Adrian (1997) erweitert.⁵⁹ Im Folgenden werden die thermodynamischen Grundlagen der Modellierung und die numerischen Grundlagen kurz skizziert. Bezüglich weiterer Details sei auf die Arbeiten von Adrian (1997), Bamberger (1997) sowie Wendland (1994) verwiesen.

2.6.1 Phasengleichgewichtsbedingungen

Im thermodynamischen Gleichgewicht einer Mischung aus N_C Komponenten, die sich auf N_P koexistierende Phasen verteilen, sind die Bedingungen für das thermische, mechanische und stoffliche Gleichgewicht:

$$\text{thermisches Gleichgewicht:} \quad T^{(1)}=T^{(2)}=\dots=T^{(N_P)}=T \quad (2.4)$$

$$\text{mechanisches Gleichgewicht:} \quad p^{(1)}=p^{(2)}=\dots=p^{(N_P)}=p \quad (2.5)$$

$$\text{stoffliches Gleichgewicht:} \quad \mu_i^{(1)}=\mu_i^{(2)}=\dots=\mu_i^{(N_P)} \quad i=1..N_C \quad (2.6)$$

Zur Auswertung der Gleichgewichtsbedingungen muss das chemische Potential $\mu_i^{(j)}$ einer Komponente i in der homogenen Phase j bekannt sein. Es kann in allgemeiner Form wie folgt dargestellt werden:

$$\mu_i^{(j)}(T, p, \bar{x}^{(j)}) = \mu_i^{\circ(j)} + \Re T \ln a_i^{(j)} \quad (2.7)$$

Wobei $\mu_i^{\circ(j)}$ das chemische Potential einer Komponente i in der Phase j im Referenzzustand (Normierungszustand) und $a_i^{(j)}$ die Aktivität der Komponente i in der Phase j ist.

Als Normierungszustand für das chemische Potential einer Komponente i in einem nahekritischen Hochdruck-Mehrphasengleichgewicht ist das reine ideale Gas im Zustand $T, p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ üblich:

⁵⁸ Da die Bildung von Hydraten nur in einem Randbereich des für die vorliegende Arbeit interessanten Phasenverhaltens auftritt (vgl. Kap. 3.4.3) und keine genauen Messwerte für das Auftreten von Hydraten im ternären Grundsystem vorliegen (vgl. Kap. 3.4), wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf eine Modellierung dieses Phänomens verzichtet.

⁵⁹ Auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Parameteranpassung teilweise modifiziert (vgl. Anhang D.2.1 und D.4).

$$\mu_i^{(j)}(T, p, \bar{x}^{(j)}) = \mu_i^{\text{rein}}(T, p^\circ)_{\text{id.Gas}} + \mathfrak{R}T \ln a_i^{(j)} \quad (2.8)$$

wobei:

$$a_i^{(j)}(T, p, \bar{x}^{(j)}) = \frac{f_i^{(j)}(T, p, \bar{x}^{(j)})}{f_i^\circ} = \frac{x_i p \varphi_i^{(j)}(T, p, \bar{x}^{(j)})}{p^\circ} \quad (2.9)$$

Hierbei ist $f_i^{(j)}$ die von Lewis (1901) eingeführte Fugazität ($f_i^\circ = \text{Standardfugazität}$), die einem korrigierten Partialdruck entspricht, und $\varphi_i^{(j)}$ ist der Fugazitätskoeffizient der Komponente i in der Phase j . Er ist von der Temperatur T , dem Druck p und der Zusammensetzung der Phase j ($\bar{x}^{(j)}$) abhängig und beschreibt die Abweichungen vom idealen Gasverhalten.

Damit lässt sich das stoffliche Gleichgewicht (Glg. (2.6)) zur sogenannten Isofugazitätsbedingung umformen:

$$x_i^{(1)} \varphi_i^{(1)} = x_i^{(2)} \varphi_i^{(2)} = \dots = x_i^{(N_P)} \varphi_i^{(N_P)} \quad i = 1 \dots N_C \quad (2.10)$$

In früheren Arbeiten (z. B. Sood und Haselden, 1970; Wichterle, 1978 und 1978a) zur Modellierung von Hochdruck-Mehrphasengleichgewichten wurden Modelle für die Gibbssche Exzessenthalpie (G^E) zur Beschreibung der Nichtidealitäten in den flüssigen Phasen (γ), deren Komponenten nach Raoult oder im Falle des nahekritischen Gases ggf. auch nach Henry normiert wurden, mit „Modellen“ zur Beschreibung der Nichtidealitäten in der Gasphase ($\varphi_i^{(j)}$) kombiniert. Diese sogenannte kombinierte Methode (asymmetrische Normierung) war aber wenig erfolgreich, so stellen z. B. Prausnitz et al. (1986) fest: „Es ist möglich, Hochdruck-Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte analytisch mit herkömmlichen thermodynamischen Größen, der Henry-Konstanten, Aktivitätskoeffizienten und partiellen molaren Volumina zu beschreiben, aber die Erfahrung hat gezeigt, dass diese Größen bei typischen Anwendungsfällen nicht sinnvoll sind, insbesondere bei Vielstoffgemischen. Eine erfolgreichere Herangehensweise, Hochdruck-Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte quantitativ, zu beschreiben, liefert die Anwendung des Fugazitätskoeffizienten ($\varphi_i^{(j)}$) auf alle koexistierenden Phasen ...“

Im folgenden Abschnitt wird auf die Bestimmung der Fugazitätskoeffizienten eingegangen.

2.6.2 Bestimmung der Fugazitätskoeffizienten φ

Den Fugazitätskoeffizienten $\varphi_i^{(j)}$ einer Komponente i in einer mehrere Komponenten enthaltenden Phase j erhält man aus einer druckexpliziten thermischen Zustandsgleichung wie folgt:⁶⁰

$$\ln \varphi_i^{(j)}(T, p, \bar{x}^{(j)}) = \frac{1}{\Re T} \int_{V^{(j)}}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i^{(j)}} \right)_{T, V, n_z^{(j)} \neq i} - \frac{\Re T}{V^{(j)}} \right] dV^{(j)} - \ln \left(\frac{p V^{(j)}}{n_{\text{ges}}^{(j)} \Re T} \right) \quad (2.11)$$

Die thermische Zustandsgleichung besitzt stoffspezifische Parameter. Behandelt man die Eigenschaften reiner Stoffe, so werden diese Parameter i. d. R. an den Dampfdruck, eventuell auch an die Dichten koexistierender Phasen, angepasst. Durch die Einführung von Mischungsregeln für die stoffspezifischen Parameter einer thermischen Zustandsgleichung lassen sich die Zustandsgleichungen auf die Beschreibung von Gemischen erweitern.

Die Anzahl der in der Literatur vorgeschlagenen thermischen Zustandsgleichungen und Mischungsregeln ist unüberschaubar groß. Übersichten über verschiedene Typen von Zustandsgleichungen gaben z. B. Anderko (1990), Dohrn (1994), Sandler et al. (1994) und Sengers et al. (2000). An dieser Stelle sei auf eine Zusammenstellung von Adrian (1997) verwiesen, die sich an einer Einteilung von Dohrn (1994) und Sandler et al. (1994) orientiert und vier Grundtypen von Zustandsgleichungen – kubische; Virialgleichungen und deren Modifikationen, auf der statistischen Thermodynamik basierende sowie auf dem Korrespondenzprinzip beruhende Gleichungen - behandelt.

In der vorliegenden Arbeit wird die kubische Zustandsgleichung von Peng und Robinson (1976) verwendet, die wegen ihrer Einfachheit und Flexibilität häufig zur Berechnung nahe- und überkritischer Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte herangezogen wird. Besonders im Bereich der statistischen Thermodynamik gibt es u. a. aufgrund gesteigerter Rechnerleistungen sehr viele neue Ansätze zur Modellierung von Phasengleichgewichten auch im nahekritischen Zustandsbereich. Exemplarisch sei an dieser Stelle ein Ansatz von Pfohl (1998)⁶¹ skizziert: Pfohl benutzt die „statistical-associating-fluid-theory“ (SAFT) in Kombination mit der Boublik-Alder-Chen-Kreglewski-Gleichung (BACK), die sogenannte „SAFT-2-Gleichung“, um Hochdruckphasengleichgewichte für Extraktionsprozesse zu

⁶⁰ Die Fugazitätskoeffizienten können z. B. auch aus einem Ansatz für die freie Energie direkt berechnet werden:

$$\Re T \ln \varphi_i(T, p, \bar{x}) = \left(\frac{\partial \mathcal{A}^{\text{real}}}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \Re T \ln \frac{pV}{n_{\text{ges}} \Re T}$$

⁶¹ Siehe auch Pfohl et al. (1998) sowie Pfohl und Brunner (1998).

beschreiben. Hierbei wird ein Molekül des überkritischen Fluids als konvexer Körper modelliert (aus: BACK), der gelöste Stoff als kovalent miteinander verbundene Kugellkette (aus: SAFT). Diese Kombination wurde gewählt, da andernfalls schon die Beschreibung der kritischen Reinstoffdaten (T_c , p_c) nur unbefriedigend gelingt, was sich negativ auf die Beschreibung nahekritischer binärer- und ternärer Systeme auswirkt. Als Fazit seiner Untersuchungen stellt Pfohl (1998) fest, dass man mit einfachen kubischen Zustandsgleichungen plus Mischungsregeln (z. B. Peng-Robinson-EoS und Mathias-Mischungsregel, vgl. unten), ohne Betrachtung von Assoziationen, bessere (und schneller erzielbare) Modellierungsergebnisse erhält.

- **Peng-Robinson-Zustandsgleichung**

Die Peng-Robinson-Zustandsgleichung ist eine kubische Zustandsgleichung. Kubische Zustandsgleichungen besitzen den Vorteil, dass sie mit wenigen teilweise physikalisch interpretierbaren stoffspezifischen Parametern, bei vergleichsweise geringem numerischen Aufwand, ein auch ggf. sehr kompliziertes fluides Phasenverhalten, besonders bei hohen Drücken mit für die Ingenieurwissenschaften befriedigender Genauigkeit beschreiben können. Im Vergleich zu komplizierteren Zustandsgleichungen ist es mit kubischen Zustandsgleichungen jedoch nicht möglich, das p, V, T -Verhalten eines Reinstoffes oder einer Mischung über einen großen Zustandsbereich mit sehr guter Genauigkeit wiederzugeben. Besondere Schwächen zeigen sie bei der Wiedergabe von Dichten im flüssigen Zustand und bei der genauen Beschreibung des Phasenverhaltens in der Nähe kritischer Punkte. Umfassende Informationen zu Vor- und Nachteilen sowie Grenzen der Anwendung kubischer Zustandsgleichungen finden sich in zahlreichen Übersichtsartikeln (z. B. Abbott, 1979; Trebble und Bishnoi, 1986; Tsonopoulos und Heidman, 1986).

Die erste kubische Zustandsgleichung hat van der Waals (1873) vorgeschlagen:

$$p = \frac{\Re T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.12)$$

Mit dieser Beziehung konnte erstmals das Phasenverhalten von Fluiden, inklusive des Phasenübergangs aus der flüssigen in die gasförmige Phase, qualitativ richtig beschrieben werden. Der Parameter b (das Kovolumen) berücksichtigt Eigenvolumeneffekte der Moleküle und entspricht deren vierfachem Eigenvolumen. Mit dem Energieparameter a werden anziehende Wechselwirkungen (Kohäsionskräfte) zwischen den Molekülen beschrieben. Dabei wird angenommen, dass der Kohäsionsdruck proportional zum Quadrat der Dichte ist. Um die Beschreibung des Phasenverhaltens realer Fluide zu verbessern, wurden zahlreiche überwiegend empirische Modifikationen der van-der-Waals-Gleichung entwickelt.

Eine solche Weiterentwicklung ist die Zustandsgleichung von Peng und Robinson (1976):

$$p = \frac{\mathfrak{R} T}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.13)$$

Die beiden stoffspezifischen Parameter a und b werden i. d. R. aus Bedingungen am kritischen Punkt ermittelt. Da die kritische Isotherme hier einen Sattelpunkt aufweist, muss gelten:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2.14)$$

Damit erhält man:

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{\mathfrak{R}^2 T_c^2}{p_c} \quad (2.15)$$

und

$$b = 0.07780 \frac{\mathfrak{R} T_c}{p_c} \quad (2.16)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Energieparameters a wird durch den Ansatz

$$a(T) = \alpha(T) \cdot a(T_c) \quad (2.17)$$

beschrieben. Gewöhnlich wird $\alpha(T)$ mit Hilfe eines einparametrischen Ansatzes unter Zuhilfenahme des von Pitzer (1955) eingeführten azentrischen Faktors ω beschrieben. Um vor allen Dingen den Dampfdruck organischer Stoffe besser wiederzugeben, wird in der vorliegenden Arbeit die zweiparametrische Korrelation von Melhem et al. (1989) benutzt.

$$\ln \alpha(T) = m \cdot (1 - T_r) + n \cdot (1 - \sqrt{T_r})^2 \quad \text{mit: } T_r = T/T_c \quad (2.18)$$

Die beiden stoffspezifischen Parameter m und n wurden von Melhem et al. (1989) an die Dampfdruckkurven von über 100 reinen Fluiden angepasst und tabelliert, wobei auch eine Extrapolation von $\alpha(T)$ zu überkritischen Temperaturen vorgenommen wurde. Ähnliche Korrelationen wurden auch von anderen Autoren vorgeschlagen (z. B. Mathias und Copeman, 1983; Twu et al., 1995), dabei liegen aber i. d. R. nur für wenige Stoffe die erforderlichen Parameter vor.

- **Mischungsregeln für die Peng-Robinson-Gleichung**

Die meisten Zustandsgleichungen wurden zuerst zur Beschreibung von Reinstoffen vorgestellt, bevor sie zur Berechnung von Eigenschaften von Mischungen eingesetzt wurden.

Die zur Berechnung von Gemischeigenschaften mit Hilfe von Zustandsgleichungen sehr verbreitete Vorgehensweise ist die sogenannte „one-fluid-theory“. Dabei wird die Zustandsgleichung in ihrer für Reinstoffe aufgestellten Form auch für Gemische benutzt, wobei die Parameter eines hypothetisch reinen Stoffes, der stellvertretend für ein makroskopisch homogenes Gemisch gegebener Zusammensetzung (z. B. eine homogene Phase) steht, so gewählt werden, dass sie für dieses „one-fluid“ repräsentativ sind.⁶² Die Beziehungen, mit denen diese Parameter berechnet werden, werden Mischungsregeln genannt.

Die Auswahl geeigneter Mischungsregeln für die Parameter einer auf Mehrstoffkomponenten zu erweiternden Zustandsgleichung ist von großer Bedeutung. Sie ist häufig von größerer Bedeutung als die Wahl der Zustandsgleichung selbst.

Die "one-fluid-theory" wurde erstmals von van der Waals (1890) formuliert, der für den Volumenparameter b der van-der-Waals-Gleichung eine lineare und für den Energieparameter a eine quadratische Mischungsregel vorschlug:

$$b = \sum_{i=1}^{N_c} x_i b_i \quad (2.19)$$

$$a = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \cdot (1 - K_{ij}) \quad (2.20)$$

In der Literatur sind sehr viele Vorschläge für Mischungsregeln bekannt. Diese lassen sich nach Mühlbauer und Raal (1995) (siehe auch Bamberger, 1997) in fünf Grundtypen einteilen.⁶³ Der Vergleich dieser Mischungsregeln in vielen Übersichtsartikeln⁶⁴ ergibt, dass es keine molekulartheoretisch fundierte und allgemein anwendbare Mischungsregel zur Beschreibung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen in fluiden Mischungen gibt.

⁶² An dieser Stelle der Erläuterungen / Argumentation ist nun ersichtlich, dass mehrere Phasen eines inhomogenen Gesamtsystems auch ggf. mit jeweils verschiedenen Zustandsgleichungen modelliert werden können (vgl. Glg. (2.11)).

⁶³ „Klassische“ van-der-Waals-, „Local composition“ (G^E -Modell)-, dichteabhängige, konzentrationsabhängige sowie Wong-Sandler-Mischungsregeln.

⁶⁴ Z. B.: Adachie und Sugie (1985), Knudsen et al. (1993) und Wilczek-Vera und Vera (1987).

Im Folgenden werden die in der vorliegenden Arbeit benutzten Mischungsregeln vorgestellt. Der Volumenparameter b wird gemäß Glg. (2.19) formuliert und die Mischungsregel für den Energieparameter a variiert:

Van-der-Waals-Mischungsregel (Abk.: vdW-MR, einparametrig, van der Waals, 1890):

$$K_{ij} = K_{ji} \quad \text{mit } K_{ii} = 0 \quad (2.21)$$

Panagiotopoulos-Reid-Mischungsregel (Abk.: PaR-MR, zweiparametrig, Panagiotopoulos und Reid, 1986).⁶⁵

$$K_{ij} = k_{ij} - (k_{ij} - k_{ji}) x_i \quad \text{mit } k_{ij} \neq k_{ji} \quad \text{und } k_{ii} = 0 \quad (2.22)$$

Mathias-Mischungsregel (Abk.: Mat-MR, zweiparametrig, Mathias et al., 1991):

$$a = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \cdot (1 - k_{ij}) + \sum_{i=1}^{N_c} x_i \left(\sum_{j=1}^{N_c} x_j \sqrt{a_i a_j} l_{ji}^{1/3} \right)^3 \quad (2.23)$$

$$\text{mit } k_{ij} = k_{ji}; k_{ii} = 0 \quad \text{und } l_{ij} = -l_{ji}; l_{ii} = 0$$

Sandoval-Mischungsregel (Abk.: Sa-MR, dreiparametrig, Sandoval et al., 1989):

$$K_{ij} = \frac{k_{ij} + k_{ji}}{2} + \frac{k_{ij} - k_{ji}}{2} \cdot x_i + \frac{k_{ji} - k_{ij}}{2} \cdot x_j + l_{ij} [x_i \cdot (1 - x_i) + x_j \cdot (1 - x_j)] \quad (2.24)$$

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

Setzt man den Parameter l_{ij} der Sandoval-Mischungsregel zu null, dann erhält man die Mischungsregel von Panagiotopoulos-Reid. Wird darüber hinaus $k_{ij} = k_{ji}$ gesetzt, so erhält man die konzentrationsunabhängige, einparametrig van-der-Waals-Mischungsregel.

Bei den bis hierhin vorgestellten Mischungsregeln handelt es sich – mit Ausnahme der vdW-MR - um konzentrationsabhängige Mischungsregeln. In der vorliegenden Arbeit wurden auch drei Modifikationen der "Huron-Vidal"-Mischungsregel verwendet, hierbei handelt es sich um Vertreter der „Local composition“- bzw. G^E -Mischungsregeln: Huron und Vidal (1979) führten Ausdrücke für die Gibbssche Exzessenthalpie (G^E) in die Mischungsregel für den Parameter a der Zustandsgleichungen ein. Bei Verwendung des NRTL-Modells („Non-Random-Two-Liquid“) von Renon und Prausnitz (1968) erhielten sie:

⁶⁵ Von Adachi und Sugie (1986) wurde diese Mischungsregel in anderer Schreibweise (vgl. Pfohl, 1998) nochmals vorgeschlagen.

$$a = b \sum_{i=1}^{N_c} x_i \left(\frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\Lambda} \frac{\sum_{j=1}^{N_c} x_j C_{ji} b_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT}\right)}{\sum_{k=1}^{N_c} x_k b_k \exp\left(-\alpha_{ki} \frac{C_{ki}}{RT}\right)} \right) \quad \text{mit } C_{ii} = 0 \quad (2.25)$$

Dabei sind b und b_i die Volumenparameter der Mischung (vgl. Gleichung (2.19)) bzw. der reinen Komponente i und Λ ist eine numerische Konstante, im Falle der Peng-Robinson-Gleichung:

$$\Lambda = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{2+\sqrt{2}}{2-\sqrt{2}} \right) \quad (2.26)$$

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzten Modifikationen der Huron-Vidal-Mischungsregel unterscheiden sich bezüglich der Annahmen für die Wechselwirkungsparameter C_{ij} bzw. C_{ji} aber nicht bezüglich der Annahmen für den Non-Randomness-Parameter α_{ij} der NRTL-Gleichung:

„Klassische“ **Huron-Vidal-Mischungsregel** (Abk.: HV-MR, dreiparametrig, Huron und Vidal, 1979):

$$C_{ji} \neq C_{ij} \quad \text{und } \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (2.27)$$

In beiden benutzten zweiparametrischen Versionen der Huron-Vidal-Mischungsregel wird der Parameter C_{ij} als Differenz zweier Terme berechnet:⁶⁶

$$C_{ij} = g_{ij} - g_{ii} \quad \text{mit } g_{ii} = \Lambda \frac{a_i}{b_i} \quad (2.28)$$

Zweiparametrische Huron-Vidal-Mischungsregel (Abk.: HV2-MR, Huron und Vidal, 1979):

$$g_{ij} = -\frac{\sqrt{b_i b_j}}{(b_i + b_j)/2} \sqrt{g_{ii} g_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad \text{mit } k_{ij} = k_{ji}; k_{ii} = 0 \quad (2.29)$$

⁶⁶ Dabei ist g_{ii} für beide Versionen eine Reinstoffeigenschaft und g_{ij} ein binärer Parameter.

Modifizierte zweiparametrische Huron-Vidal-Mischungsregel (Abk.: HV2m-MR, Wendland, 1994):

$$g_{ij} = -\sqrt{\frac{b_j}{b_i}} \sqrt{g_{ii} g_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad \text{mit} \quad k_{ij} = k_{ji}; k_{ii} = 0 \quad (2.30)$$

Bei der Modellierung wurden die zuvor beschriebenen Mischungsregeln mit Ausnahme der Mathias-Mischungsregel eingesetzt.

Viele der konzentrationsabhängigen Mischungsregeln (z. B. PaR-MR und Sa-MR) zeigen bei Mischungen ternärer und höherer Ordnung das sogenannte Michelsen-Kistenmacher-Syndrom (Michelsen und Kistenmacher, 1990), d. h. wenn der Molenbruch einer Komponente gegen mehrere Molenbrüche derselben Komponente ausgetauscht wird, die in der Summe wieder den ursprünglichen Molenbruch ergeben, dann verhält sich die neue Mischung anders als die ursprüngliche. Beispiele hierzu sind in Anhang A.6 zusammengestellt. Bei der Entwicklung der Mathias-Mischungsregel, die im Falle eines binären Systems in die Panagiotopoulos-Reid-Mischungsregel übergeht, wurde spezieller Wert darauf gelegt, dass das Michelsen-Kistenmacher-Syndrom vermieden wird (Mathias et al., 1991). Die Mathias-Mischungsregel bewirkt allerdings bei der Modellierung der Eigenschaften asymmetrischer ternärer Systeme keine Verbesserung gegenüber den das Michelsen-Kistenmacher-Syndrom zeigenden Mischungsregeln (z. B. PaR-MR).⁶⁷ Daher wurde in der vorliegenden Arbeit auf die Implementierung der Mathias-Mischungsregel in das Programmpaket zur Modellierung ternärer Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte verzichtet.

2.6.3 Details zur numerischen Lösung des Phasengleichgewichtsproblems

In der Literatur sind viele numerische Methoden zur Lösung des Phasengleichgewichtsproblems beschrieben (z. B. Castillo und Grossmann, 1981; Michelsen 1980 und 1982; Heidemann, 1983). In der vorliegenden Arbeit wurden die von Wendland (1994) entwickelten FORTRAN-Programme verwendet. Die dabei benutzten numerischen Methoden (Newton-Raphson-Verfahren) werden im Folgenden kurz skizziert:

In einem ersten Schritt werden die Isofugazitätsbedingungen für jede Komponente i (Glg. (2.10)) logarithmiert und so umgestellt, dass ein nichtlineares Gleichungssystem erhalten wird, wobei der Zielvektor (Z) aus $N_C(N_P-1)$ Komponenten (Z_k) besteht:

⁶⁷ Vgl. Sieder (2002) und die Schlussfolgerung von Mathias et al. (1991).

$$Z_k = \ln\left(\frac{x_i^{(j)}}{x_i^{(j_{\text{ref}}(i,j))}}\right) + \ln\left(\frac{\varphi_i^{(j)}}{\varphi_i^{(j_{\text{ref}}(i,j))}}\right) \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.31)$$

mit $k = k(i,j) = \text{z. B. } i (j-1)$; $i = 1 \dots N_C$; $j = 1 \dots N_P$

und $j \neq j_{\text{ref}}(i,j)$.

Dabei ist j_{ref} eine Referenzphase. Üblicherweise verwendet man für alle Spezies i in einer Phase j die selbe Referenzphase $j_{\text{ref}}(i,j) = j_{\text{ref}}(j)$ (z. B. $j_{\text{ref}}(j) = j-1$ und $j_{\text{ref}}(1) = N_P$).⁶⁸

Bei der Lösung des Gleichungssystems $Z = 0$ mit dem Newton-Raphson-Verfahren, werden die Komponenten des Zielvektors in einer Taylorreihe entwickelt, die nach dem ersten Glied abgebrochen wird:

$$Z_k(\alpha_u^{n+1}) = Z_k(\alpha_u^n) + \sum_{u=1}^{N_C N_P + 2} \left(\frac{\partial Z_k(\alpha_u^n)}{\partial \alpha_u} \right)_{\alpha_u} \Delta \alpha_u \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{mit } k = 1, 2, \dots, N_C (N_P - 1) \quad (2.32)$$

Dabei entspricht α_u^n dem Lösungsvektor für die $N_C N_P + 2$ unbekanntenen Größen $(T, p, x_i^{(j)})$ nach der n -ten Iteration, „ $\Delta \alpha_u = \alpha_u^{n+1} - \alpha_u^n$ “ der schrittweisen Verbesserung der Rechenwerte für die unbekanntenen Größen und $\partial Z(\alpha_u^n) / \partial \alpha_u$ der sogenannten Jakobi-Matrix, die die ersten Ableitungen der Zielfunktionen Z_k nach allen unbekanntenen Größen enthält und somit auch die ersten Ableitungen der Fugazitätskoeffizienten $\varphi_i^{(j)}(T, p, \bar{x}^{(j)})$. Das schrittweise zu lösende Gleichungssystem (2.32) enthält allerdings nur $N_C (N_P - 1)$ Gleichungen, denen die $N_C N_P + 2$ Variablen gegenüberstehen. Dies bedeutet, dass $N_C + 2$ Unbekannte vorgegeben oder durch Nebenbedingungen ersetzt werden müssen:

- In der vorliegenden Arbeit wird größtenteils versucht, durch die Abdeckung sämtlicher intensiver Freiheitsgrade (vgl. Glg. (2.1), Kap. 2.4.1) das Phasengleichgewichtsproblem zu lösen. Hierzu wird als einzige Nebenbedingung die Schließbedingung ($\sum x_i = 1$) eingeführt.
- Im Falle der Korrelation der Naturstoffverteilung mit einem EoS-Ansatz wird das Phasengleichgewichtsproblem allerdings durch Abdecken der extensiven Freiheitsgrade (sogenannte Flash-Rechnung) gelöst. Dieses Vorgehen führt zum einen zu weiteren Unbekannten (extensiven Variablen) und zum anderen zu weiteren Nebenbedingungen (vgl. Kap. 2.7.1).

⁶⁸ Zur Verbesserung des Konvergenzverhaltens ist es aber auch möglich, für verschiedene Komponenten i der Phase j unterschiedliche Referenzphasen zu wählen (Heidemann, 1983).

Aus den so gewonnenen Nebenbedingungen werden üblicherweise weitere Zielfunktionen entwickelt, die dann analog zur Glg. (2.32) in ein lineares Gleichungssystem überführt werden. Dieses Gleichungssystem (der Nebenbedingungen) wird nach den zu eliminierenden Variablen aufgelöst und die resultierenden Beziehungen werden in die Glg. (2.32) zur Variablenreduzierung eingesetzt.⁶⁹ Wendland (1994) und Bamberger (1997) erläutern diese Vorgehensweise ausführlich auch anhand eines Beispiels - der Berechnung eines Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts eines binären Gemisches bei Vorgabe der Temperatur T und der Zusammensetzung x_i der flüssigen Phase.

Bei der Berechnung von Phasengrenzkurven (z. B. Siede- und Taulinien in p,x,y -Diagrammen) oder bei der Berechnung kritischer Punkte hängt die Anzahl der Iterationsschritte zur Lösung des Phasengleichgewichtsproblems sehr stark von der Güte der Startwerte für die gesuchten Größen α_i ab. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Verfahren zur Startwertbestimmung eingesetzt: Zum einen die Extrapolation mittels eines kubischen Polynoms von bekannten Rechenwerten ausgehend und zum anderen ein Verfahren, das auf Vorschlägen von Michelsen (1980) beruht. Nähere Erläuterungen hierzu wurden von Adrian (1997) gemacht. Mit der Methode von Michelsen (1980) lassen sich vor allem kritische Endpunkte ausgehend von binären oder ternären Dreiphasengleichgewichten sehr schnell bestimmen.⁷⁰

Eine Übersicht über die einzelnen Programme und Algorithmen zur Modellierung des ternären Hochdruckphasenverhaltens ist im Anhang D.4 zusammengestellt.⁷¹

2.7 Modellierung der Naturstoffverteilung

Alle in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Modellierung der Verteilung hochmolekularer Naturstoffe zwischen den koexistierenden Phasen L_1 und L_2 im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V besitzen nur eine geringe theoretische Basis. Die Probleme beim Auffinden eines geeigneten Modells zur Beschreibung der Naturstoffverteilung sind

⁶⁹ Diese Vorgehensweise wird auch als simultanes Verfahren zur Lösung des Phasengleichgewichtsproblems bestehend aus den Bedingungen für das physikalische Gleichgewicht (Glg. (2.4) bis (2.6)) und den Nebenbedingungen bezeichnet.

⁷⁰ Zahlreiche Publikationen (z.B.: Michelsen and Heidemann, 1988; Sadus, 1992; Kolar und Kojima, 1996) beschäftigen sich mit Methoden zur direkten Berechnung kritischer und trikritischer Punkte, die auf der Lösung der Gibbsschen Kriterien für kritische Punkte beruhen. Da ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit die Berechnung der Zusammensetzung koexistierender Phasen ternärer Mehrphasengleichgewichte ist und kritische Punkte nur zur Abgrenzung der verschiedenen Zustandsbereiche benötigt werden, wird auf diese Methoden hier nicht näher eingegangen.

⁷¹ Dort werden auch die wenigen in der vorliegenden Arbeit vorgenommenen Änderungen bzw. Ergänzungen zu dem Programmpaket von Wendland (1994) und Adrian (1997) kurz vorgestellt.

zum einen in der rechnerischen Beschreibung des ternären phasenbildenden Grundsystems (vgl. Kap. 2.6 und Kap. 4.2) und zum anderen in der relativ willkürlichen Abschätzung von Reinstoffparametern der Naturstoffe wie z. B. T_c und p_c begründet.

In der vorliegenden Arbeit wird zum einen (vgl. Kap. 2.7.2) ein kombinierter Ansatz aus EoS und G^E -Modell zur Beschreibung der Naturstoffverteilung auf die koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht verwendet (Adrian, 1997 und Adrian et al., 2000). Hierbei wird die Modellierung des ternären Grundsystems mit einer Zustandsgleichung vorgenommen, und diese Ergebnisse werden mit einem G^E -Ansatz zur Beschreibung der Naturstoffverteilung auf die koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht LLV kombiniert. Zum anderen (vgl. Kap. 2.7.1) wird eine in Teilen neu entwickelte Korrelation der Naturstoffverteilung mit Hilfe der Peng-Robinson EoS benutzt, deren Ursprünge bei Adrian (1997) bzw. Pfohl (1998) zu finden sind.

2.7.1 Korrelation mit Hilfe einer EoS

Das größte Problem bei der Verwendung einer kubischen Zustandsgleichung ist neben der korrekten Beschreibung des ternären Phasengleichgewichts des Grundsystems (vgl. Kap. 2.6 und Kap. 4.2) die Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften des Naturstoffes. Hierzu gibt es nur wenige Ansätze:

Adrian hat 1997 versucht, die Verteilung der Naturstoff-Modellkomponenten Ethylacetat sowie 1-Propanol zu beschreiben. Für beide Stoffe ist die Dampfdruckkurve bis zum kritischen Punkt bekannt. Zusätzlich liegen für die beiden messtechnisch erfassten quaternären Systeme⁷² Daten zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht aller binären Randsysteme vor, so dass nach Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter der Naturstoffe an die binären Randsysteme der Versuch einer Vorhersage der Wertstoffverteilung möglich war. Adrian (1997) ermittelte bei diesem Vorgehen für beide quaternären Systeme relative Fehler in der Vorhersage der Verteilungskoeffizienten auf Molenbruchbasis - $K_{NA}^{(x)} = x_{NA}^{(L_2)} / x_{NA}^{(L_1)}$ (vgl. Kap. 2.5) - von durchschnittlich 50 %.⁷³

Bei der Verteilung von Naturstoffen, die wie die meisten der in der vorliegenden Arbeit benutzten Stoffe unter den Versuchsbedingungen rein in fester Form vorliegen, führt die

⁷² Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol + Ethylacetat sowie Kohlendioxid + Wasser + Aceton + 1-Propanol (Adrian, 1997).

⁷³ Wenn zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den phasenbildenden Komponenten die Parameter aus der Anpassung ausschließlich an ternäre Daten verwendet wurden (vgl. Kap. 4.2), verbesserte sich auch die Vorhersage der Verteilungskoeffizienten der Naturstoffe.

thermodynamisch exakte Vorgehensweise von Adrian jedoch nicht zum Erfolg, da weder die kritischen Daten dieser Stoffe bekannt sind, noch Dampf-flüssig- oder Flüssig-flüssig-Gleichgewichte zur Anpassung von Wechselwirkungsparametern zur Verfügung stehen. Pfohl et al. (1996) sowie Pfohl (1998) haben die Verteilung von Glukose auf die koexistierenden flüssigen Phasen des Grundsystems Kohlendioxid + Wasser + Aceton mit einer kubischen Zustandsgleichung dennoch (mit einem den Ergebnissen von Adrian (1997) qualitativ ähnlichen Ergebnis) vorhergesagt. Dabei wurden die Reinstoffeigenschaften von Glukose (T_c , p_c und ω) mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden (nach Reid et al., 1987) abgeschätzt und die Parameter für Wechselwirkungen von Glukose mit den Komponenten des ternären Grundsystems zu null gesetzt. Der sich daraus ergebende mittlere relative Fehler des Verteilungskoeffizienten von Glukose beträgt 60 %. Wurden im Rahmen einer Korrelation drei der sechs Wechselwirkungsparameter der Glukose mit dem Grundsystem an den Verteilungskoeffizienten der Glukose angepasst, so verbesserte sich die Wiedergabegenauigkeit (von 60 % auf 30 % Abweichung). Die gleiche Genauigkeit ließ sich auch durch Anpassung der Reinstoffeigenschaften von Glukose (T_c , p_c und ω) bei zu null gesetzten Glukose-Wechselwirkungsparametern erzielen (Pfohl et al., 1996 sowie Pfohl, 1998).⁷⁴

Das Fazit aus den Untersuchungen von Adrian und Pfohl zur Modellierung der Verteilung von Naturstoffen mit einem EoS-Ansatz ist zum einen, dass die Modellierung der Naturstoffverteilung nur gelingt, wenn die Zustandsgleichung in der Lage ist, das Phasenverhalten des ternären Grundsystems mit ausreichender Genauigkeit wiederzugeben und zum anderen, dass eine Vorhersage der Verteilungskoeffizienten ebenso wie eine des Phasenverhaltens des Grundsystems (wenn überhaupt dann) nur qualitativ (im Rahmen einer präferierten Phase) möglich ist. Da hochmolekulare Naturstoffe bei den Versuchsbedingungen keinen Dampfdruck aufweisen und sich größtenteils schon weit vor Erreichen ihrer kritischen Temperatur zersetzen, sind ihre Reinstoffeigenschaften T_c , p_c und ω in diesem Fall reine Rechengrößen. Durch die Anpassung dieser Reinstoffparameter an Verteilungsgleichgewichte können letztere genauso gut beschrieben werden, wie in dem Fall, in dem man die abgeschätzten Zahlenwerte für die Reinstoffeigenschaften konstant hält und binäre Parameter für die Wechselwirkungen mit Naturstoffen an die Verteilungsgleichgewichte anpasst.

⁷⁴ Pfohl (1998) hat das ternäre Grundsystem nur mit Wechselwirkungsparametern aus binären Randsystemen vorhergesagt, aber das Grundsystem nicht durch die Anpassung an ternäre Daten korreliert. Dieses Vorgehen führt grundsätzlich zu einer schlechteren Beschreibung der Naturstoffverteilung (vgl. Fußnote 73).

- **Zur Korrelation der Naturstoffverteilung über ihre EoS-Reinstoffparameter**

In der vorliegenden Arbeit werden mangels hinreichender Kenntnisse der Reinstoffeigenschaften der Naturstoffe (T_c , p_c und ω) die EoS-Parameter $a_{NA}(T_c)$ und b_{NA} an die Verteilungsmessungen angepasst. Hierbei wird das quaternäre System nahekritisches Gas + Wasser + organisches Lösungsmittel + Naturstoff mit den während der Korrelation des ternären Grundsystems gewonnenen Wechselwirkungsparametern⁷⁵ beschrieben, wobei die Parameter für Wechselwirkungen der Naturstoffe mit den phasenbildenden Komponenten zu null gesetzt werden. D. h. es wird nur an der „Schraube“ Reinstoffparameter $a_{NA}(T_c)$ und b_{NA} gedreht, um eine möglichst gute Wiedergabe der Messwerte zu erzielen.

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von a und folglich auch der Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten $K^{(x)}$ wird in der vorliegenden Arbeit der Ansatz von Melhem et al. (1989) gewählt. Darin verbergen sich zwei weitere Reinstoffparameter m_{NA} und n_{NA} , die ebenso wie $a_{NA}(T_c)$ und b_{NA} anpassbar sind. Insgesamt sind damit für jeden Naturstoff vier „Reinstoffparameter“ an Verteilungsmessungen anpassbar, wobei anstelle von $a_{NA}(T_c)$ und b_{NA} auch die davon abhängigen Variablen $T_{c,NA}$ und $p_{c,NA}$ angepasst werden können.

Wie bereits erwähnt, ist die Güte der Korrelation der Naturstoffverteilung stark von der Beschreibung des Phasengleichgewichts der ternären Grundsysteme abhängig: Üblicherweise wird bei der Korrelation dieser Phasengleichgewichte der Druckbereich zwischen dem UKEP(p) und dem OKEP(p) überschätzt (vgl. Kap. 4.2). Dies hat besonders in der Nähe des UKEP(p) negative Auswirkungen auf die korrekte Beschreibung des Verlaufes des Verteilungskoeffizienten $K^{(x)}$, der am UKEP(p) eins beträgt (vgl. Kap. 2.5). In der vorliegenden Arbeit wird u. a. der Versuch unternommen, dieses Problem zu eliminieren, indem Korrelations- und Messwerte der ternären Grundsysteme mit ihren entsprechenden (unterschiedlichen) kritischen Endpunkten nach den Glg. (2.33) (vgl. Glg. (2.3)) normiert werden und Verteilungskoeffizienten bei gleichem normierten Druck (Π) (anstelle bei gleichem Druck (p)) miteinander bei der Korrelation und der graphischen Darstellung der Naturstoffverteilungen verglichen werden.⁷⁶

⁷⁵ Hiermit sind binäre Wechselwirkungsparameter gemeint, die durch ausschließliche Anpassung an Messdaten für ternäre Dreiphasengleichgewichte L_1L_2V erlangt wurden (vgl. Kap. 4.2). Dies sind Wechselwirkungsparameter, die eine zur Berechnung der Naturstoffverteilung dringend erforderliche (vgl. oben) zumeist quantitative Beschreibung des phasenbildenden Grundsystems ermöglichen.

⁷⁶ Dieses Vorgehen ist allerdings nur dann gestattet, wenn die Lage der kritischen Endpunkte des Dreiphasengleichgewichts durch die Naturstoffzugabe weder im Experiment noch bei der Modellierung wesentlich beeinflusst wird.

$$\Pi_{\text{exp.}} = \frac{P - P_{\text{UKEP,exp.}}}{P_{\text{OKEP,exp.}} - P_{\text{UKEP,exp.}}} \quad \text{bzw.} \quad \Pi_{\text{ber.}} = \frac{P - P_{\text{UKEP,ber.}}}{P_{\text{OKEP,ber.}} - P_{\text{UKEP,ber.}}} \quad (2.33)$$

Nähere Erläuterungen zu diesem Vorgehen sind dem Kap. 4.3.1, der Zusammenstellung der Korrelationsergebnisse, zu entnehmen.

Im folgenden Absatz wird noch kurz auf eine Besonderheit bei der Lösung des Phasengleichgewichtsproblems im quaternären System hingewiesen.

- **Zur Lösung der Phasengleichgewichtsbedingung mit einem Flash-Algorithmus**

Wie bereits in Kap. 2.6.3 erwähnt, wird das quaternäre Phasengleichgewichtsproblem mit Hilfe eines sogenannten Flash-Algorithmus gelöst:

Bei der Flash-Rechnung wird der thermodynamische Gleichgewichtszustand eines Systems gegebener Einwaage (sog. Feed) berechnet. Mit Hilfe der Molmengen $n_{\text{Feed},i}$ der Komponenten i in der Einwaage können N_C Einzelmengenbilanzen - sogenannte Nebenbedingungen - formuliert werden:

$$n_{\text{Feed},i} = \sum_{j=1}^{N_p} n_i^{(j)} = \sum_{j=1}^{N_p} x_i^{(j)} n^{(j)} \quad i = 1 \dots N_C \quad (2.34)$$

Gleichzeitig werden dabei $N_C + N_p$ extensive Variablen (N_C Molmengen der Einwaage $n_{\text{Feed},i}$ und N_p Molmengen $n^{(j)}$ in den Phasen j) eingeführt. Ausgehend von der nur intensive Freiheiten berücksichtigenden Gibbsschen Phasenregel (Glg. (2.1) ohne weitere Bedingungen ϕ) erhält man für die Flashrechnung $(N_C - N_p + 2) + (N_C + N_p) - N_C = N_C + 2$ Freiheitsgrade, was dem extensiven Freiheitsgrad eines Systems gegebener Masse entspricht:

$$F_{\text{ext.}}^{\text{Sys.}} = N_C + 2 \quad (2.35)$$

Diese „extensiven Freiheiten“ können mit intensiven oder extensiven Variablenvorgaben abgedeckt werden, wobei bei einer Flashrechnung i. d. R. neben der Einwaage $n_{\text{Feed},i}$ der Druck und die Temperatur vorgegeben werden. Man spricht dann von einem p,T -Flash.

Soll, wie in der vorliegenden Arbeit, die Verteilung eines Naturstoffes auf die koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V berechnet werden, so ergeben sich nach der Gibbsschen Phasenregel für ein Dreiphasengleichgewicht im quaternären System $F_{\text{int.}}^{\text{Sys.}} = 3$ intensive Freiheitsgrade, d. h. neben Druck und Temperatur muss eine weitere Größe (ein beliebiger Molenbruch in einer beliebigen Phase) vorgegeben werden. Erfolgt die Berechnung hingegen mit einer Flashrechnung (hier: sechs Freiheitsgrade), so ist das Phasengleichgewicht durch die Vorgabe des Feeds (vier extensive Variablen) und die

Spezifizierung von Druck und Temperatur vollständig festgelegt. Letzteres Vorgehen wird in der vorliegenden Arbeit benutzt. Eine Übersicht über die einzelnen Programme und Algorithmen zur Korrelation der Naturstoffverteilung mit einem EoS-Ansatz befindet sich im Anhang E.1.3.

2.7.2 Korrelation mit einer Kombination aus G^E -Ansatz und kubischer EoS

Dieser Ansatz zur Korrelation der Naturstoffverteilung wurde von Adrian entwickelt. Er ist bei Adrian (1997) und Adrian et al. (2000a) ausführlich beschrieben, so dass in der vorliegenden Arbeit nur die Grundzüge skizziert werden:

Der Ansatz basiert auf der Beobachtung, dass die Projektion bei unterschiedlichen Drücken aber derselben Temperatur vorliegender „ L_1L_2 -Flüssig-flüssig-Konoden“ des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V in ein einziges Dreiecksdiagramm (vgl. Abb. 2.19) sehr stark einem „gewöhnlichen“, isothermen Flüssig-flüssig-Gleichgewicht ähnelt. Auf dieser Beobachtung aufbauend, wurde die Idee geboren, die Naturstoffverteilung aus einer Kombination eines G^E -Ansatzes mit einer Zustandsgleichung zu beschreiben.

Die daraus entwickelte Prozedur besteht aus drei Schritten:

1. Korrelation des ternären Dreiphasengleichgewichts mit der Peng-Robinson-EoS (vgl. Kap. 2.6), um den zum Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V bzw. zur „ L_1L_2 -Konode“ gehörigen Druck zu bestimmen.
2. Korrelation der „ L_1L_2 -Konoden“ des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V im ternären Grundsystem nahekritisches Gas + Wasser + organisches Lösungsmittel mit dem UNIQUAC- G^E -Ansatz.
3. Korrelation der Naturstoffverteilung $K_{NA}^{(x)} = x_{NA}^{(L_2)} / x_{NA}^{(L_1)}$ zwischen den beiden koexistierenden flüssigen Phasen mit dem UNIQUAC- G^E -Ansatz, wobei zur Reduzierung des Programmier- und Rechenaufwandes nur die Isoaktivitätsbedingung für den Naturstoff (NA) (lt. Glg. (2.36)) beachtet wurde.⁷⁷

$$x_{NA}^{(L_1)} \cdot \gamma_{NA}^{(L_1)}(T, \bar{x}^{(L_1)}) = x_{NA}^{(L_2)} \cdot \gamma_{NA}^{(L_2)}(T, \bar{x}^{(L_2)}) \quad \text{mit} \quad \bar{x}^{(L_j)} = (x_{\text{Gas}}, x_{\text{Wasser}}, x_{\text{LM}}, x_{\text{NA}})^{(L_j)} \quad (2.36)$$

⁷⁷ Zur Bestimmung der Konzentration des Naturstoffes in der Phase L_2 mit Hilfe von Glg. (2.36) wurde die Zusammensetzung der Phase L_1 (inklusive Naturstoff) sowie diejenige der Phase L_2 (exklusive Naturstoff) vorgegeben.

In der Arbeit von Adrian (1997) wurden zur Berechnung des Verteilungskoeffizienten eines Naturstoffes verschiedene UNIQUAC- und UNIFAC-Modelle verwendet. In der vorliegenden Arbeit wird davon nur der UNIQUAC-Ansatz (Abrams und Prausnitz, 1975) übernommen.

Aus thermodynamischer Sicht ist der hier beschriebene Ansatz zur Korrelation der Naturstoffverteilung zwischen den koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V nicht konsistent, er bietet aber eine gute Möglichkeit zur Korrelation der Messwerte.

Eine Übersicht über die einzelnen Programme und Algorithmen zur Korrelation der Naturstoffverteilung mit einem G^E -Ansatz befindet sich in Anhang E.2.4.

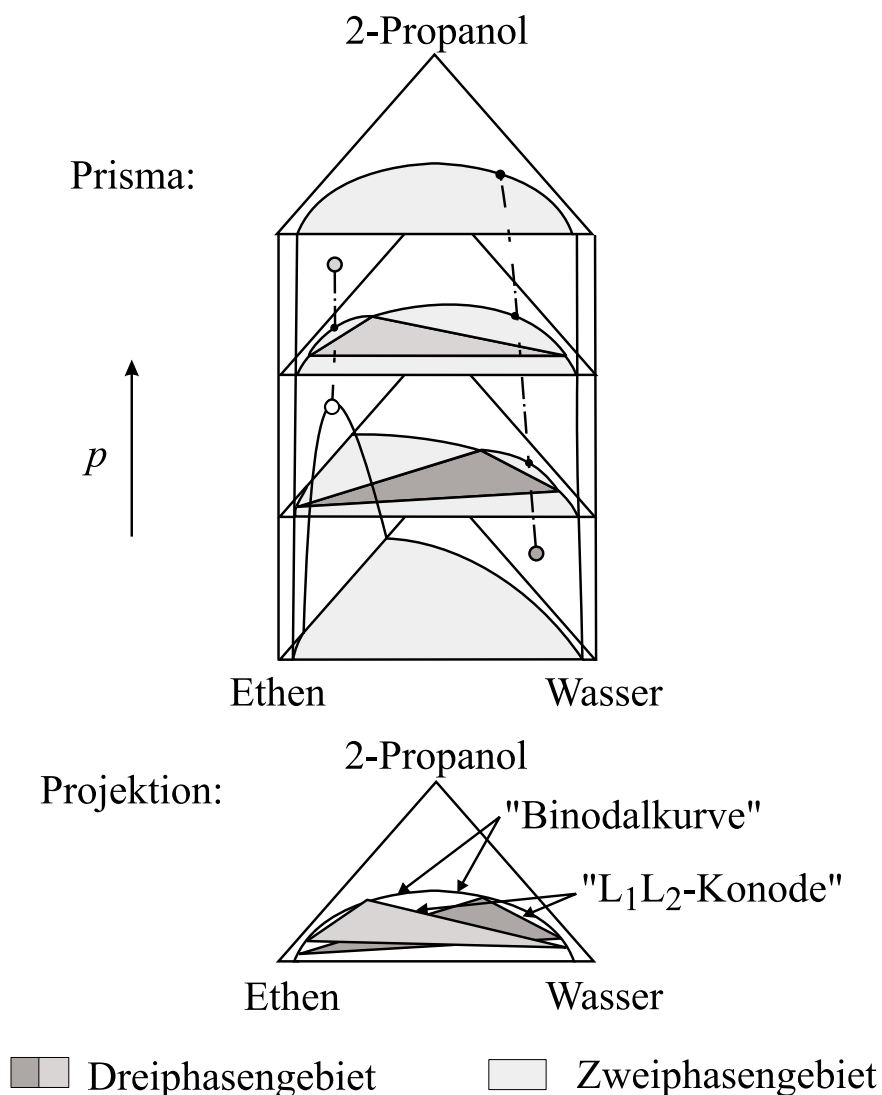


Abb. 2.19: Projektion isothermer Dreiphasengleichgewichte L_1L_2V bei unterschiedlichem Druck aber gleicher Temperatur in ein Dreiecksdiagramm.

3 Experimentelle Untersuchung von Hochdruck-Mehrphasengleichgewichten

3.1 Überblick über die experimentellen Untersuchungen

In der vorliegenden Arbeit wurden Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte mit dem Ziel der Evaluierung eines neuartigen Hochdruckextraktionsverfahrens untersucht.

Die Untersuchungen gliederten sich in zwei Teile. Zuerst wurde in ternären Systemen „Gas + Wasser + hydrophiles organisches Lösungsmittel“ das grundlegende Phänomen des Flüssigphasensplits, welcher beim Aufpressen von nahekritischen Gasen auf eine einphasig wässrig-organische Mischung zu beobachten ist, quantitativ untersucht. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen der Grundsysteme lag auf der Analyse der im ternären Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V koexistierenden fluiden Phasen und auf der Bestimmung der oberen und unteren kritischen Endpunkte. Anschließend wurde die exemplarische Verteilung von Naturstoffen auf die durch den Flüssigphasensplit erzeugten koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V untersucht (vgl. Kap. 2.5). Diese Untersuchungen beschäftigten sich insbesondere mit der Verteilung chemisch ähnlicher Komponenten.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten ternären Grundsysteme sind:

- Ethen + Wasser + 1-Propanol im Temperaturbereich von 293 bis 333 K und im Druckbereich von 4.0 bis 20.5 MPa;
- Ethen + Wasser + 2-Propanol im Temperaturbereich von 293 bis 333 K und im Druckbereich von 7.1 bis 17.0 MPa.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente zur Verteilung von Naturstoffen lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Die Gruppe 1 beinhaltet die (jeweils einzelne) Verteilung von drei Naturstoffen im ternären System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol (Abk.: CWN). Die Gruppe 2 beinhaltet Untersuchungen von drei Paaren chemisch ähnlicher Naturstoffe (jeweils als Einzelstoffe) im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol (Abk.: EWI). Einen Überblick über die Untersuchungen der Gruppen 1 und 2 gibt die Tab. 3.1.

Tab. 3.1: Überblick über die gemessenen Naturstoffverteilungen (quaternäre Systeme).

Naturstoff	Abkürzung	Grundsystem	
		CWN	EWI
Maltol	MI	•	
Methylantranilat	Ma	•	
Salicylalkohol	Sy	•	
2,5-Hexandiol	HD		•
2,5-Hexandion	AA		•
N-Acetyl-D-Glukosamin	AG		•
N-Acetyl-D-Mannosamin	AM		•
D-Phenylalanin	DP		•
L-Phenylalanin	LP		•

3.2 Experimenteller Aufbau

Zur Durchführung der Messungen zur Bestimmung von Hochdruckphasengleichgewichten stand eine von Wendland (1994) entwickelte Apparatur zur Verfügung, die von Adrian (1997) modifiziert wurde. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden weitere Modifikationen vorgenommen, um das in der Apparatur eingestellte Phasengleichgewicht zu stabilisieren. Diese Änderungen wurden nötig, da bei den Untersuchungen mit Ethen sich das Phasengleichgewicht schneller als bei denen mit Kohlendioxid einstellte und folglich eine kleine Störung schneller eine Verschiebung des Gleichgewichts bewirkte. Eine Zusammenstellung der Modifikationen befindet sich im Anhang B.2. Die Apparatur arbeitete nach dem analytischen Prinzip, wobei das Phasengleichgewicht – wie bei der statisch-analytischen Methode⁷⁸ – durch die intensive Durchmischung des Zelleninhalts mittels eines Magnetrührers eingestellt wurde. Allerdings wurden die Proben nicht wie bei der statisch-analytischen Methode über Absperrventile und daran verbundene Probenahmeschleifen entnommen, sondern es waren an die Messzelle zwei Zirkulationsschleifen (hier Probenahmeschleifen genannt) angebracht, in denen zu analysierende Phasen mittels HPLC-Pumpen zirkuliert wurden, und aus denen Proben mittels Probenahmeventilen direkt in die Trägergasleitung eines Gaschromatographen (GC) und die Eluentenleitung eines High-

⁷⁸ Die verschiedenen experimentellen Methoden zur Untersuchung von Hochdruckphasengleichgewichten wurden intensiv in den Dissertationen von Wendland (1994), Bamberger (1997) sowie Pfohl (1998) diskutiert. Sie sind auch in zahlreichen Übersichtsartikeln in der Literatur beschrieben, z. B.: Stahl et al. (1987), Forani et al. (1990), Bartle et al. (1991), Dohrn und Brunner (1995) und Nagahama (1996).

Performance-Liquid-Chromatographen (HPLC) injiziert wurden. Letzteres Vorgehen entspricht der Zirkulationsmethode. Im Gegensatz zur Zirkulationsmethode trug jedoch die Zirkulation in der vorliegenden Apparatur kaum zur Durchmischung des Zellinhalts bei.

Im Folgenden wird zuerst auf den Aufbau der Messapparatur und danach ausführlicher auf einzelne Anlagenteile eingegangen.

3.2.1 Anlagenschema

Die Abb. 3.1 zeigt ein Schema der Versuchsanlage, wie sie bei den Messungen mit nahekritischem Ethen benutzt wurde. Für den genauen Aufbau während der Untersuchungen mit Kohlendioxid sei auf Adrian (1997) verwiesen.

Mit der Versuchsanlage konnten Hochdruckphasengleichgewichte bei Drücken bis 30 MPa untersucht werden.⁷⁹ Kernstück der Apparatur war eine um ihre Längsachse drehbar gelagerte, zylindrische Hochdrucksichtzelle (MZ) mit einem Volumen von ca. 30 cm³. Einen Schnitt längs der Zylinderachse zeigt die Abb. 3.2. Die Zelle besaß zwei Saphirfenster (F) und Anschlüsse (A) für zwei externe Probenahmekreisläufe. Durch eine Drehung des Zellenkörpers konnten diese Anschlüsse, die um 90° versetzt zueinander angeordnet waren und von denen nur ein Paar im Schnitt zu sehen ist, auf die zu analysierenden Phasen ausgerichtet werden. Der Anschluss für die Gasbefüllung war um weitere 60° versetzt und befand sich am Kopf der Zelle (in Abb. 3.2 nicht gezeigt). Die Zelle war von einem wasserdurchspülten Doppelmantel (M) umgeben und konnte mit Hilfe eines Kryostaten (Fa. Lauda / Lauda, Typ RK 20) auf eine Temperatur zwischen 263 und 353 K thermostatisiert werden. In den Doppelmantel waren an zwei Stellen Röhrchen (T) eingeschweißt, in die kalibrierte Platin-Widerstandsthermometer (Pt100) eingesteckt waren (für Details zur Temperaturmessung siehe Kap. 3.2.2). Die Flüssigkeiten (Wasser bzw. organisches Lösungsmittel) wurden in Hochdruckverdrängern (H1) und (H2) (vgl. Abb. 3.1) (Eigenbau, Füllvolumen ca. 35 cm³) vorgelegt. Sollte die Verteilung von Naturstoffen auf die koexistierenden Flüssigphasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V untersucht werden, so wurde zu Versuchsbeginn einer der Zellanschlüsse A geöffnet und eine kleine Menge (ca. 2 cm³) einer konzentrierten Naturstofflösung durch eine Kanüle in die Zelle injiziert. Ethen wurde in einer Druckgasflasche, je nach Füllstand im fluiden überkritischen oder unterkritischen Zustand, bevorratet. Bei Zelldrücken oberhalb des Flaschendrucks wurde Ethen mit Hilfe eines Membrankompressors (MK) (Fa. Nova-Swiss / Effretikon, Schweiz,

⁷⁹ Die Sichtzelle war für Drücke bis 70 MPa ausgelegt. Einige Anlagenteile (z. B. HPLC-Pumpen, Probenahmeventile) begrenzten den Druckbereich allerdings auf 30 MPa.

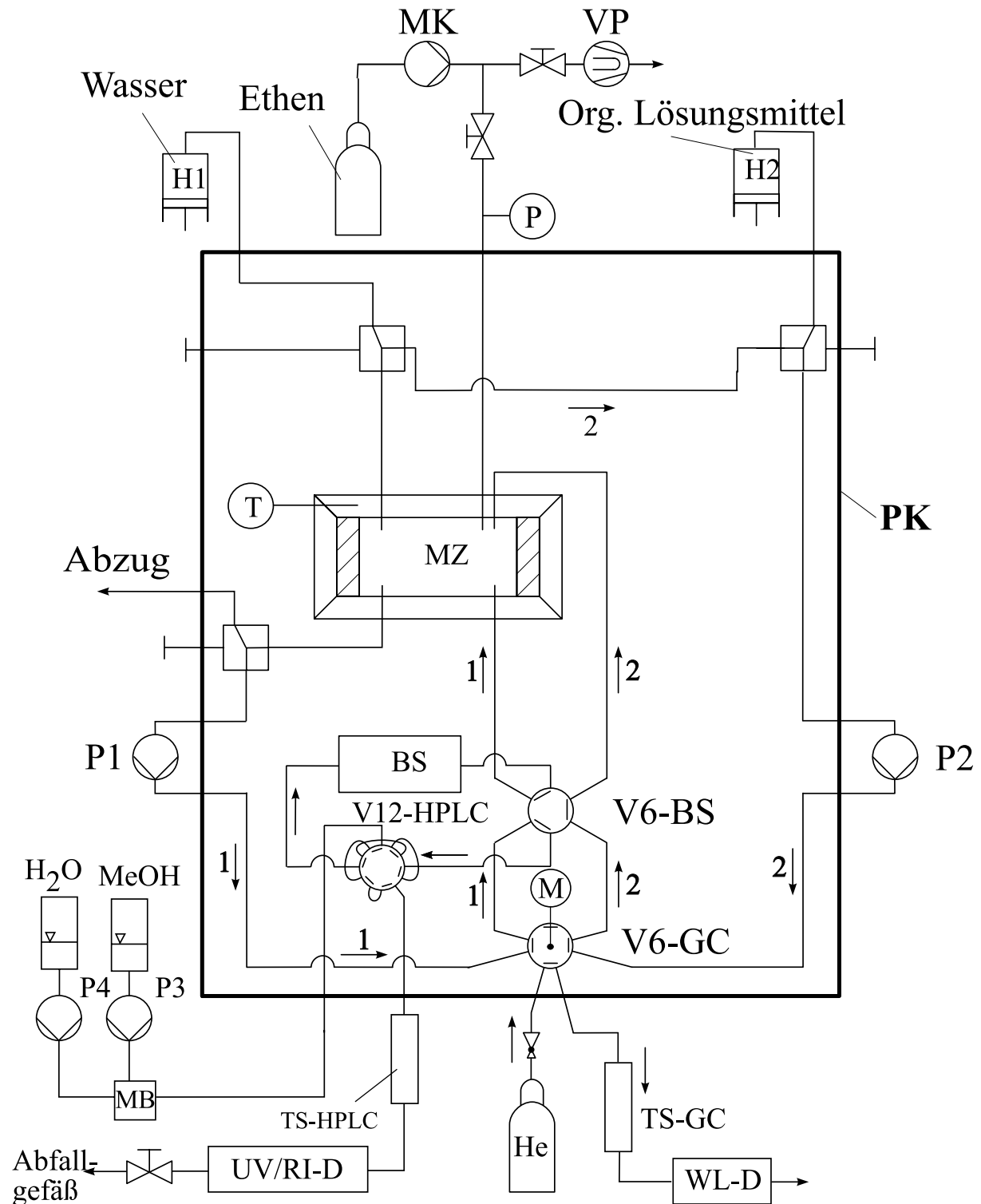


Abb. 3.1: Schema der Versuchsanlage für die Hochdruckversuche:

BS = Biegeschwinger, H1 & H2 Hochdruckverdränger, M = elektr. Umschalter, MB = Mischblock der HPLC-Analyse, MK = Membrankompressor, MZ = Hochdrucksichtzelle, P = Druckmessstelle, PK = Plexiglastasten (Luftthermostatisierung), P1 & P2 = HPLC-Pumpen (externe Pumpenkreisläufe), P3 & P4 HPLC-Pumpen (der HPLC-Analyse), T = Temperaturmessstelle, TS-GC = GC-Trennsäule, TS-HPLC = HPLC-Trennsäule, UV/RI-D = UV/VIS- bzw. RI-Detektor, VP = Vakuumpumpe, V6-BS = Sechswegventil, V6-GC = Sechswegprobenahmeventil, V12-HPLC = Zwölfwegprobenahmeventil, WL-D = Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

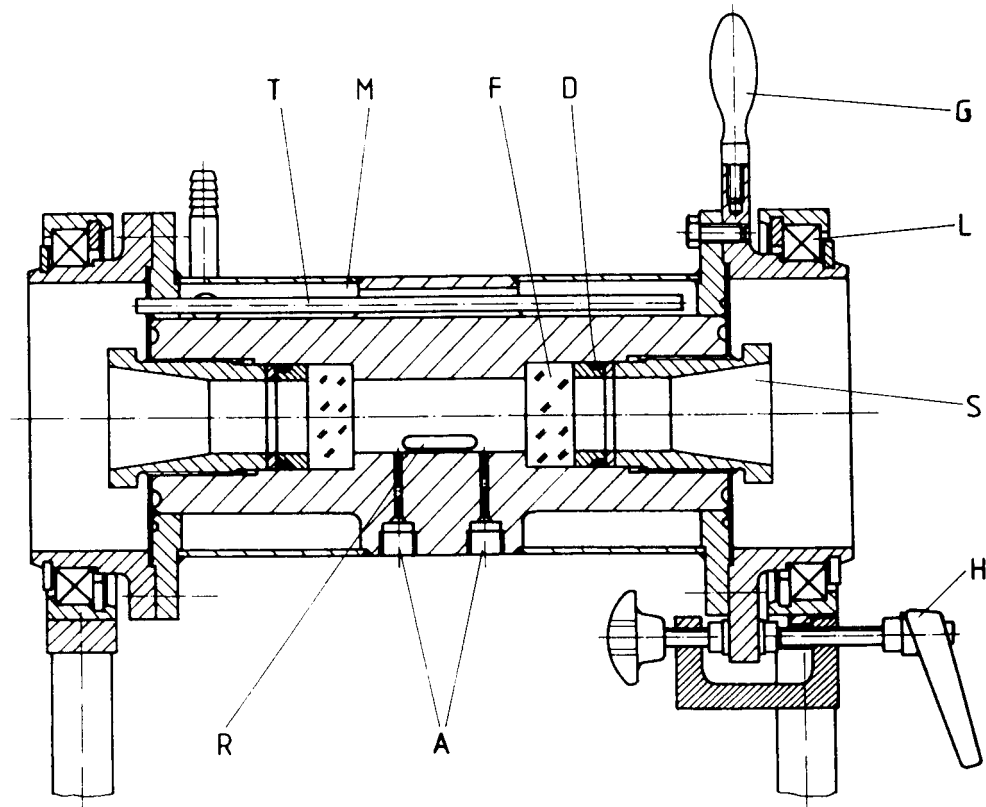


Abb. 3.2: Schnitt durch die Hochdrucksichtzelle:

A = Anschlüsse für die externen Probenahmekreisläufe, D = Dichtung, F = Saphirfenster, G = Handgriff, H = Schnellspannhebel zur Arretierung der Zelle, L = Rillenkugellager, M = thermostatisierbarer Doppelmantel, R = Magnetrührfisch, S = Saphirfensterverschraubung, T = eingeschweißte Röhren zur Aufnahme von Platinwiderstandsthermometern.

Typ 544.2141) in die Zelle gefördert. Auch zu Dichtigkeitstests mit Hilfe von Stickstoff wurde dieser Kompressor eingesetzt. Zur Bestimmung des Drucks in der Zelle waren zwei Druckaufnehmer (P) im Bereich der Gaszuleitung zur Zelle angebracht (Details zur Druckmessung siehe Kap. 3.2.2).

Zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts wurde der Zelleninhalt mit einem Magnetrührer (R) intensiv durchmischt. Um zu gewährleisten, dass auch die zwei externen Pumpenkreisläufe mit den im Gleichgewicht stehenden Phasen gefüllt waren, wurden zwei der sich in der Messzelle befindlichen Phasen mit Hilfe der beiden HPLC-Pumpen (P1, P2) (Fa. Eldex / San Carlos, California, USA, Typ-b-100-S-2)⁸⁰ durch die externen Kreisläufe gepumpt. Zur Probenahme für die chromatographischen Analysen standen drei in die externen Pumpenkreisläufe eingebaute Schaltventile (Fa. VICI Valco / Schenkon, Schweiz) zur Verfügung: Ein elektrisch umschaltbares 6-Wege-Probenahmeventil (V6-GC) (Typ CI6W

⁸⁰ Beide Pumpen besaßen eine Kopfkühlung (vgl. Anhang B.2).

1.0 / 1.0)⁸¹, mit dem Proben von ca. 1 µl in die beheizte Trägergasleitung des Gaschromatographen (Details zur GC-Analyse siehe Kap. 3.2.3) injiziert wurden, ein weiteres Sechswegenventil (V6-BS) (Typ C6W), mit dem einer der beiden Pumpenkreisläufe mit dem "Biegeschwingerkreislauf" verbunden wurde, und ein 12-Wege-Probenahmeventil (V12-HPLC) (Typ C12W), mit dem Proben von ca. 5 µl dem Eluenten der HPLC-Einheit (Details zur HPLC-Analyse siehe Kap. 3.2.3) zugegeben wurden. Zusätzlich zu den chromatographischen Analysen konnte mit Hilfe eines in den Kreislauf eingebauten Biegeschwingers (BS) (Fa. Paar / Graz, Österreich, Typ DMA 66, DMA 60) die Dichte der Phasen bestimmt werden (vgl. Kap. 3.2.2).

Die Leitungen im Befüllungsteil der Anlage bestanden aus 1 / 8"-Edelstahlkapillaren (Werkstoffnr. 1.4571, Innendurchmesser 0.5 mm), im Analyseteil der Anlage aus 1 / 16"-Edelstahlkapillaren (US-amerikanische Werkstoffbezeichnung 316, Innendurchmesser 0.02"). Als Absperrventile wurden Zwei- und Dreiweegeventile (Fa. HIP / Erie, Pennsylvania, USA, Typ 30-11HF2, 30-15HF2 und 15-13AF1) aus Edelstahl eingesetzt.

Mit Ausnahme der beiden HPLC-Pumpen (P1, P2) befanden sich die externen Pumpenkreisläufe zusammen mit den Probenahmeventilen, der Hochdrucksichtzelle und dem Messteil des Biegeschwingers in einem Plexiglaskasten (PK), der mit Hilfe eines Wärmetauschers mit Gebläse (Steeb Industriekühler, Öl / Luftkühler Normreihe O, Type 92004; Belüftungseinheit Type 92504) und eines weiteren Kryostaten (Fa. Lauda / Lauda, Typ RK 20) thermostatisiert wurde. Durch dieses thermostatisierende Luftbad wurde ein Phasenzerrfall in den Pumpenkreisläufen (Kondensations- und Ausgasungserscheinungen) aufgrund von Temperaturdifferenzen zwischen Versuchs- und Raumtemperatur) weitgehend ausgeschaltet (vgl. auch Anhang B.2).

3.2.2 Ergänzungen zur Instrumentierung

- **Temperaturmessung**

Die Versuchstemperatur (T) – (vgl. Abb. 3.1) - wurde an zwei Stellen im Doppelmantel der Hochdrucksichtzelle (vgl. Abb. 3.2) mit Hilfe von Platinwiderstandsthermometern in Vierleiterschaltung (Fa. Heraeus / Hanau, Typ Pt100) gemessen. Der Widerstand wurde mit einer Messbrücke (Fa. Automatic Systems Laboratories / Leighton Buzzard, Großbritannien, Typ F26) bestimmt.

⁸¹ Siehe auch Anhang B.2.

Die Kalibrierung der Widerstandsthermometer wurde in regelmäßigen Abständen mit einem von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig gemäß der IPTS 68 geeichten Referenzthermometer Pt25 (Fa. Rosemount / Minneapolis, Minnesota, USA, Typ 162 CE) durchgeführt. 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 geringen Temperaturschwankungen, die sich während der Messung ergaben, wurde die maximale Unsicherheit bei der Ermittlung der Versuchstemperatur auf unter 0.05 K abgeschätzt.

- **Druckmessung**

Während der Versuche wurden der Zelldruck – als Überdruck – und der Umgebungsdruck bestimmt. Die Messung des Zellüberdrucks erfolgte mit zwei elektronischen Druckaufnehmern (P) – (vgl. Abb. 3.1) (Fa. WIKA / Klingenberg / Main, Typ 891.10.500, 0–10 MPa und 0–40 MPa). Diese waren an der Gasbefüllungsleitung kurz vor dem Eintritt in die Zelle angeordnet. Der Umgebungsdruck wurde mit einem Quecksilberbarometer (Fa. Lambrecht / Göttingen, Typ 604) bestimmt. Zu Kontrollzwecken war hinter den Membrankompressor (MK) ein Manometer (Fa. Kobold / Hofheim, Typ 1770, Kl. 1.0, 0–60 MPa) eingebaut. Zwei weitere Manometer (Fa. WIKA / Klingenberg / Main, Typ 232.50, Kl. 1.0, 0–16 MPa) erfassten den Flüssigkeitsdruck in den Hochdruckverdrängern (H1, H2).

Die elektronischen Druckaufnehmer wurden in regelmäßigen Abständen mit Hilfe einer Präzisionsdruckwaage (Fa. Desgranges et Huot / Aubervilliers, Frankreich, Typ 5200 S) kalibriert. Die Messunsicherheit aufgrund von Hysterese und Nichtlinearität betrug im Druckbereich bis 10 MPa maximal 2.1 kPa. Zusammen mit der Temperaturdrift des Druckaufnehmers und den Druckschwankungen in der Messzelle aufgrund von Temperaturschwankungen wurde im Bereich bis 10 MPa die maximale Unsicherheit der Druckmessung zu 5 kPa abgeschätzt. Bei Drücken oberhalb 10 MPa bestimmte die Ablesegenauigkeit von 10 kPa den Fehler der Druckmessung. Der Fehler bei der Messung des Umgebungsdrucks war bei der Bestimmung des Gesamtdrucks vernachlässigbar klein.

- **Dichtemessung**

Die Dichte der koexistierenden Phasen wurde mit dem im vorhergehenden Kapitel erwähnten Biegeschwinger (BS) der Firma Paar bestimmt. Sein Messprinzip beruhte auf der Tatsache, dass die Dichte ρ der im U-Rohr des Biegeschwingers stehenden Flüssigkeit proportional zum Quadrat der Schwingungsdauer τ des gefüllten U-Rohrs war.

Zur Dichtemessung wurde mit Hilfe des 6-Wege-Schaltventils (V6-BS) jeweils einer der beiden externen Pumpenkreisläufe mit dem Biegeschwinger verbunden. Durch kontinuierliches Umpumpen der entsprechenden Phase wurde das U-Rohr des Bieeschwingers mit der zu analysierenden Phase gefüllt. Während der eigentlichen Dichtemessung wurden die HPLC-Pumpen (P1, P2) abgeschaltet, damit die Pulsation der Pumpen die Eigenschwingung des U-Rohrs nicht verfälschte. Das U-Rohr des Bieeschwingers war auf Versuchstemperatur thermostatisiert. Dazu strömte die Thermostatisierflüssigkeit nach Verlassen des Doppelmantels (M) der Hochdruckzelle durch eine isolierte Leitung in das Thermostatenbad des Bieeschwingers. Bei der Dichtebestimmung war weiterhin zu beachten, dass stets die leichtere der beiden zu untersuchenden Phasen zuerst durch den Bieeschwinger gepumpt wurde. Im umgekehrten Fall wäre ein deutlich höherer Zeitaufwand erforderlich gewesen, um zu Beginn des zweiten Schrittes der Phasengleichgewichtsbestimmung (vgl. Kap. 3.3.1) die schwerere Phase vollständig aus dem U-Rohr des Bieeschwingers zu entfernen. Wasserhaltige Gasphasen V mit Dichten kleiner als 550 g / dm^3 konnten nicht analysiert werden, da in Folge der Pulsation der Pumpen Flüssigkeitströpfchen ausfielen, die sich im U-Rohr des Bieeschwingers ansammelten.

Details zur Kalibrierung, Auswertung und zum Messfehler sind in Anhang B.3 zusammengestellt. Dem Anhang ist zu entnehmen, dass die maximale Unsicherheit der Dichtebestimmung i. d. R. kleiner als $\pm 3 \text{ g / dm}^3$ war.

3.2.3 Details der chromatographischen Analyse

- **GC-Analyse**

Mit Hilfe eines Gaschromatographen (Hewlett-Packard, Typ HP 5890 Serie II mit Integrator HP 3396A) wurde die Konzentration der flüchtigen Komponenten in den koexistierenden Phasen bestimmt. Mit einem elektrisch umschaltbaren 6-Wege-Probenahmeventil (V6-GC) wurden dazu Proben von ca. $1 \mu\text{l}$ aus der Probenahmeschleife direkt in eine beheizte Trägergasleitung injiziert und durch einen vorgeheizten Heliumstrom zur Trennsäule transportiert.⁸² Die Beheizung der Trägergasleitung zum GC war nötig, damit die flüssigen Komponenten der Probe ausreichend schnell verdampften. Zu diesem Zweck wurde die Trägergasleitung mit Hilfe von zwei isolierten Heizschnüren (Fa. Heraeus Wittmann / Heidelberg, Typ SP) stark erhitzt. Eine der Heizschnüre wurde über ein manuelles Potentiometer (Fa. Messner Emtronic / Dettenhausen, Typ Voltron20) betrieben, die zweite

⁸² Aufgrund dieser Vorgehensweise war es unmöglich, mit internen Kalibrierstandards zu arbeiten.

wurde über einen PID-Regler (Fa. M.K. Suchheim / Fulda, Typ: Jumo Dicon SC) geregelt, wobei die Regelgröße (die Temperatur der Heizschnur) mit Hilfe eines Platin-Widerstandsthermometers (Fa. Heraeus / Hanau, Typ Pt100) gemessen wurde. Letztlich wurde die Probe in einer gepackten Säule (TS-GC) (Fa. Hewlett-Packard / Waldbronn, PorapakQ, mesh 80 / 100, Länge 1500 mm, 1 / 8") fraktioniert und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WL-D) analysiert (vgl. Abb. 3.1).

Einzelheiten zur Durchführung der GC-Analyse (z. B. das Temperaturprogramm des Säulenofens) sind im Anhang B.4.1 zusammengestellt.

Weitere Angaben zur Auswertung, zur Kalibrierung und zum Messfehler sind im Anhang B.4.2–B.4.4 gemacht. Der mittlere relative Fehler bei der Bestimmung eines Gleichgewichtsmolenbruchs x_i lag zwischen 2 % und 4.5 %. Für eine Komponente, die in einer Phase nur in geringen Mengen vorlag, betrug der maximale absolute Fehler 0.005 mol / mol, bei Ethen 0.001 mol / mol.

- **HPLC-Analyse**

Die Konzentration der schwerflüchtigen Naturstoffe wurde mit Hilfe einer HPLC-Einheit bestimmt. Dazu wurden ca. 5 μ l große Proben online aus der Probenahmeschleife mit Hilfe des (V12-HPLC)-Ventils gezogen und in den Flüssigchromatographie-Eluenten injiziert. Der Eluent wurde zuvor (vgl. Abb. 3.1) konditioniert, indem er von zwei HPLC-Pumpen (P3, P4) (Fa. Shimadzu / Duisburg, Typ LC-6A, inklusive einem Pumpen-Kontroller: Fa. Shimadzu, Shimadzu System Controller SCL-6B) aus zwei Vorratsflaschen angesaugt und in einem Eluenten-Mischblock (Fa. Shimadzu / Duisburg, Typ: mixing chamber for LC6A) vermischt wurde. Die in den Eluenten injizierten HPLC-Proben gelangten über die Trennsäule (TS-HPLC) in einen Detektor. In den meisten Fällen (vgl. unten) wurde als Detektor ein druckfester UV/VIS-Detektor (Hewlett-Packard, HP 79853, Series 1050, optische Zelle druckfest bis 30 MPa) eingesetzt, der analog mit einem Integrator (Fa. Shimadzu / Duisburg, Modell Chromatopac R5-A) verbunden war. Die Auftrennung der Probe in einer Trennsäule war nötig, da sich unter Umständen das Absorptionsspektrum des Naturstoffs mit dem des organischen Lösungsmittels oder des nahekritischen Gases überlagerte.⁸³ Da die zu analysierenden Proben teilweise einen hohen Anteil an verflüssigtem Ethen (0.5–45 mol-%) enthielten, musste im UV/VIS-Detektor ein Druck von mindestens 2 MPa aufrechterhalten werden, um ein Ausgasen des Ethens im Detektor zu verhindern, da dies die Detektion stark behindert hätte (vgl. unten). Erst im Anschluss an den Detektor wurde der Eluent über eine

⁸³ Ethen, Kohlendioxid und Propanol sind erst bei Wellenlängen unterhalb von 230 nm UV-aktiv.

1.5 m lange 1 / 200"-Kapillare und ein Feindosierventil auf Umgebungsdruck entspannt. Bei der Analyse des im UV/VIS-Bereich nur (zu) schwach absorbierenden Hexandiols (HD) musste auf einen nicht-druckbeständigen RI-Detektor (Fa. Shimadzu / Duisburg, Modell RID-6A) zurückgegriffen werden⁸⁴ (der ebenfalls mit dem oben erwähnten Shimadzu-Integrator verbunden wurde). Dadurch wurde der Zeitbedarf für die Analyse der ethenreichen Flüssigphase L_2 stark erhöht, da sich in unregelmäßigen Abständen Gasblasen im Detektor bildeten, die das Detektorsignal für bis zu 25 Minuten unbrauchbar machten.

Die Retentionszeiten bei der HPLC-Analyse betragen je nach Naturstoff zwischen 2.4 und 7.0 Minuten (vgl. Anhang B.5.1). Die Abb. 3.3 zeigt beispielhaft das Chromatogramm einer Mischung aus Ethen + Wasser + 2-Propanol und dem Naturstoff N-Acetyl-D-Mannosamin. Einzelheiten zur Durchführung der HPLC-Analyse (Trennsäule, Zusammensetzung der Eluenten, Detektionswellenlänge etc.) sind im Anhang B.5.1 zusammengestellt.

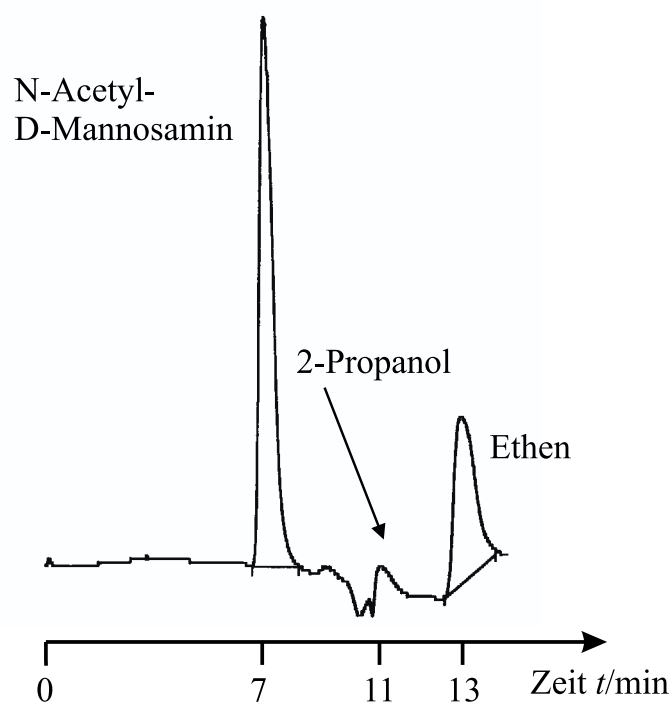


Abb. 3.3: Trennbeispiel für die HPLC-Analyse; Säule: Varian Res-Elut-CHO-Ca, $\vartheta_{\text{Säule}} = 80\text{ °C}$, $\lambda_{\text{Det}} = 205\text{ nm}$, Eluent: Wasser $0.95\text{ cm}^3 / \text{min}$.

Weitere Angaben zur Auswertung, zur Kalibrierung und zum Messfehler sind im Anhang (B.5.2 bis B.5.4) erwähnt. Der mittlere relative Fehler einer bei den Verteilungsversuchen ermittelten Gleichgewichtskonzentration c_{NA} (in g / dm^3) lag je nach untersuchtem Naturstoff zwischen 1 % und 9 %.

⁸⁴ Druckbeständige RI-Detektoren wurden von keinem Hersteller angeboten.

3.3 Versuchsdurchführung

Bei der Untersuchung von Hochdruck-Mehrphasengleichgewichten wurde die Temperatur in der Apparatur aufgeprägt. Durch Vorgabe der Zellenfüllung (Feed) wurde das gewünschte Phasengleichgewicht eingestellt. Analog zu einer Flashrechnung mit T,V -Vorgabe (vgl. Kapitel 2.7.1) waren auch Druck und Art des Phasengleichgewichts (Zwei- oder Dreiphasengleichgewicht) eindeutig festgelegt, d. h. es gab keine weiteren Freiheitsgrade mehr. Im Folgenden wird kurz auf die Bestimmung ternärer Dreiphasengleichgewichte, die Messung der Naturstoffverteilung und auf die Bestimmung kritischer Punkte eingegangen.

3.3.1 Bestimmung ternärer Dreiphasengleichgewichte

Zu Beginn einer Dreiphasengleichgewichtsmessung wurden Wasser und das organische Lösungsmittel mit Hilfe der Hochdruckverdränger (H1, H2) in die Zelle gefüllt. Im Anschluss daran wurde das Gas aufgepresst. Zur Erlangung des thermodynamischen Gleichgewichtszustands wurde dann der Zelleninhalt intensiv durchmischt. Durch mehrmaliges Stoppen des Rührers, gefolgt vom Aufklaren der Phasen und dem anschließenden Umpumpen mit Hilfe der beiden HPLC-Pumpen (P1, P2), wurde gewährleistet, dass auch die zwei externen Pumpenkreisläufe mit den im Gleichgewicht stehenden Phasen gefüllt waren. Leichte Druckschwankungen bei diesen Einstellvorgängen wurden durch Öffnen / Schließen einzelner Regelventile ausgeglichen. Nach der Einstellung des Gleichgewichts⁸⁵ wurde der Magnetrührer (R) endgültig gestoppt. Anschließend wurde neben der Temperatur und dem Druck i. d. R. die Zusammensetzung von zwei der drei koexistierenden flüssigen Phasen (vgl. unten) und deren Dichte mehrmals⁸⁶ bestimmt. Zur Analyse wurde hierfür mit Hilfe der beiden HPLC-Pumpen (P1, P2) ein kleiner Volumenstrom (ca. $0.2 \text{ cm}^3 / \text{min}$) beider zu analysierender Phasen kontinuierlich durch die Probenahmeschleifen gepumpt und mittels GC-Probenahmeventil an die gaschromatographische Analyse weitergeleitet. Außerdem wurde bei ruhenden Pumpen die Dichte der sich jeweils im Biegeschwingerkreislauf befindlichen Phase bestimmt (vgl. Kap. 3.2.2).

⁸⁵ Nach ungefähr 90-minütigem alternierendem Rühren des Zellinhalts und Umpumpen der Phasen in den externen Pumpenkreisläufen stellte sich i. d. R. ein konstanter Druck in der Zelle ein und die Analysenergebnisse für die Zusammensetzung und die Dichte der Phasen änderten sich nicht mehr, d. h., der Gleichgewichtszustand war erreicht.

⁸⁶ Die GC-Analysen wurden in der vorliegenden Arbeit i. d. R. nach Einstellung des Phasengleichgewichts für jede Phase fünfmal und die Dichtebestimmungen dreimal wiederholt.

Es ist anzumerken, dass es zum einen aufgrund der Positionierung der Probenahmeanschlüsse an der Zelle und zum anderen aufgrund der "Festsetzung" von schweren Phasen im U-Rohr des Biegeschwingers (vgl. Kap. 3.2.2) nicht möglich war, in einem Versuch alle drei koexistierenden fluiden Phasen L_1L_2V zu analysieren. Es mußten Versuche zur Bestimmung der L_1L_2 -Zusammensetzung des ternären Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V und getrennt davon Versuche zur Bestimmung der L_2V -Zusammensetzung durchgeführt werden.⁸⁷ Ein Vergleich der Analyseergebnisse für die Flüssigphase L_2 von beiden – bei gleicher Temperatur und gleichem Druck – durchgeführten Teilmessungen ergab, dass die Schwankungen der experimentell bestimmten Molenbrüche im Bereich der zuvor erwähnten experimentellen Unsicherheit lagen.

3.3.2 Messung der Verteilung von Naturstoffen

Die Messungen zur Verteilung von Naturstoffen auf die koexistierenden flüssigen Phasen L_1 und L_2 im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V verliefen analog zu den Messungen im ternären System. Die Naturstoffkonzentration wurde bei den Versuchen so gewählt, dass das Phasenverhalten des Grundsystems, also die Zusammensetzung der drei koexistierenden Phasen, nahezu unbeeinflusst blieb. Bei den Messungen mit Ethen (vgl. auch Kap. 3.5) traten relative Abweichungen in der Größenordnung von 2–4 mol-% auf, wobei die Naturstoffkonzentration im Feed max. 2 g / dm³ betrug.

Zur Befüllung mit dem Naturstoff wurde zu Beginn des Versuchs an einem Anschluss (A) der Zelle (vgl. Abb. 3.2) die externe Probenahmeschleife entfernt, so dass mit Hilfe einer Spritze eine wässrige Naturstofflösung in die Zelle eingebracht werden konnte. Außerdem wurden sowohl Proben für die GC-Analyse mittels Probenahmeventil, als auch Proben für die HPLC-Analyse gezogen.⁸⁸

3.3.3 Bestimmung kritischer Punkte

Kritische Punkte sind Zustandspunkte, an denen zwei oder mehrere koexistierende Phasen identisch werden. Die experimentelle Beobachtung wird u. a. wegen der kritischen Opaleszenz der Phasen zugänglich. Sie beruht auf Lichtbrechungserscheinungen aufgrund

⁸⁷ In der vorliegenden Arbeit wurde bei den L_2V -Messungen immer nur die Gasphase durch den Biegeschwinger gepumpt. Daher konnte bei diesen Messungen die Dichte der L_2 -Phasen nicht bestimmt werden. Außerdem wurde die Analyse der Gasphase im Bereich niedriger Gasphasendichten bei ruhender Gasphasenpumpe durchgeführt, da es andernfalls zu Kondensationserscheinungen im Probenahmeventil und folglich zu instabilen Analysen mit zu hohen Wasser- und Propanolgehalten kam.

⁸⁸ Die HPLC-Analysen wurden in dieser Arbeit i. d. R. nach Einstellung des Gleichgewichts für jede Phase fünfmal wiederholt.

einer starken Dichtefluktuation (vgl. Kap. 2.1). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die oberen kritischen Endpunkte $L_1(L_2 = V)$ und die unteren kritischen Endpunkte $(L_1 = L_2)V$ des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V , induziert durch das „Aussalzen mit einem nahekritischen Gas“ (vgl. Kap. 2.4.3), in den ternären Systemen mit nahekritischem Ethen bestimmt.

Bei der Bestimmung kritischer (End-) Punkte mit der in der vorliegenden Arbeit benutzten Apparatur wurden nur der Druck und die Temperatur dieser Punkte gemessen. Es war nicht möglich, die Phasen zu analysieren.⁸⁹ Bestimmungen kritischer Endpunkte wurden mit der vorliegenden Apparatur bei konstanter Temperatur und variablem Druck durchgeführt. Bei der Bestimmung des Drucks am OKEP(p)- $L_1(L_2 = V)$ wurde gewöhnlich der höchste Druck bestimmt, bei dem sich bei gegebener Temperatur die beiden fluiden Phasen L_2 und V des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V noch unterschieden.⁹⁰ Ausgehend von einem Dreiphasengleichgewicht wurde hierzu der Druck durch Aufpressen von Ethen stufenweise bis zur Nähe des kritischen Endpunktes erhöht. Bei der Annäherung an den OKEP(p) musste unbedingt beachtet werden, dass die beiden nahekritischen Phasen L_2 und V des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V annähernd gleiche Volumina besaßen, wozu ggf. Propanol in die Zelle nachgedrückt wurde.⁹¹ In der Nähe des OKEP(p) wurde der Dichteunterschied zwischen den nahekritischen Phasen so gering, dass eine Trennung unter Schwerkrafteinfluss immer länger dauerte. Darüber hinaus sollte die schon zuvor einsetzende Verfärbung der nahekritischen Phasen von gelb über rot bis zu schwarz am kritischen (End-) Punkt führen, und als Drittes sollte am kritischen (End-) Punkt der Meniskus, der die beiden gleich großen kritischen Phasen aufteilt, verschwinden.⁹²

Die Bestimmung der UKEP(p)- $(L_1 = L_2)V$ verlief analog: Hier wurde zum Einstellen der Phasenvolumina von L_1 und L_2 Wasser in die Zelle nachgefüllt⁹³ und zum Einstellen des Drucks die Gasphase abgelassen. Bei den Messungen mit Ethen trat allerdings die Besonderheit auf, dass am unteren kritischen Endpunkt (Druckminimum des Auftretens des

⁸⁹ Dafür hätte man eine kritische Phase mit Hilfe der HPLC-Pumpen durch die Probenahmeschleifen pumpen müssen. Die Pulsation der Pumpen hätte aber in einem solchen Fall zur Verschiebung des Phasengleichgewichts in der Messzelle (MZ) geführt.

⁹⁰ Burauer et al. (1999) bezeichnen diesen kritischen (End-)Punkt auch als „kritische Konode“, da es sich bei einem kritischen Endpunkt in der Tat um zwei koexistierende Phasen handelt, wovon die eine Phase kritisch ist.

⁹¹ Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen wurden immer so vorgenommen, dass zu Beginn das Volumen der L_2 -Phase kleiner als das der V -Phase war.

⁹² All dies wurde im Fall der vermessenen OKEP(p) in ternären Systemen mit Ethen beobachtet.

⁹³ Zu Beginn der Messungen war somit das Volumen der L_1 -Phase kleiner als das der L_2 -Phase.

Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V) keine deutliche kritische Opaleszenz von gelb über rot nach schwarz auftrat, sondern nur eine sehr schwache Gelbfärbung zu beobachten war. Allerdings waren die Volumina beider Flüssigphasen bis kurz vor deren Verschmelzung (+ 0.1 MPa) annähernd gleich groß und ihre Dichten waren so ähnlich, dass die Phasentrennung teilweise mehr als 20 Minuten erforderte.⁹⁴

Die experimentelle Unsicherheit der ermittelten kritischen Drücke wurde mit der Unsicherheit der Druckmessung (vgl. Kap. 3.2.2) abgeschätzt. Sie betrug bei Drücken unterhalb von 10 MPa ± 5 kPa und bei höheren Drücken ± 10 kPa.

3.4 Messergebnisse für die ternären Systeme

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen zum Hochdruck-Mehrphasengleichgewicht der zwei untersuchten ternären Systeme (vgl. Überblick über die Phasengleichgewichtsmessungen im Kap. 3.1) zusammengestellt, diskutiert und mit den (wenigen) Literaturdaten verglichen. Angaben zur Reinheit und zu den Lieferanten der für die Untersuchungen eingesetzten Chemikalien befinden sich im Anhang B.1.

3.4.1 Ethen + Wasser + 1-Propanol

Das L_1L_2V -Dreiphasengleichgewicht des ternären Systems Ethen + Wasser + 1-Propanol wurde bei 298, 313 und 333 K im gesamten Druckbereich, in dem diese Mehrphasengleichgewichte auftreten (4.0 bis 20.5 MPa), untersucht. Neben Druck und Temperatur wurden die Zusammensetzungen und die Dichten der im Dreiphasengleichgewicht koexistierenden flüssigen Phasen L_1 und L_2 bestimmt. Bei Drücken oberhalb von 8, 10 bzw. 12 MPa bei entsprechend 293, 313 bzw. 333 K konnte auch die Zusammensetzung der Gasphase V bestimmt werden.⁹⁵ In allen anderen Fällen lag die Dichte der Gasphase deutlich unter 550 g / dm^3 , so dass es zum Ausfall von Flüssigkeitstropfen im Biegeschwinger und somit zu einem während der Messung kontinuierlichen Ansteigen der Schwingungsdauer kam (vgl. Kap. 3.2.2). Die Messergebnisse für die

⁹⁴ Somit handelte es sich bei den bestimmten charakteristischen Punkten ebenfalls um kritische Endpunkte, diesmal im Druckminimum des Dreiphasengleichgewichts bei konstanter Temperatur, und nicht um die Kante einer sogenannten Falte (vgl. Kap. 2.4.4), was aufgrund der Tatsache einer nur schwachen kritischen Opaleszenz denkbar gewesen wäre.

⁹⁵ Bei niedrigeren Drücken traten zum einen Kondensationserscheinungen im GC-Probenahmeventil auf und zum anderen wurden die Detektionsgrenzen von Wasser und 1-Propanol nahezu erreicht (vgl. Kap. 3.2.3), so dass keine zuverlässige Analyse der Gasphase möglich war.

Dreiphasengleichgewichte L_1L_2V sind in den Tabellen C.1 bis C.3 im Anhang C.1.1 zusammengestellt. Zusätzlich zu den oben genannten Untersuchungen wurde der Bereich, in dem Dreiphasengleichgewichte auftreten, untersucht. Die Messergebnisse für den UKEP(p)-($L_1 = L_2$) V und den OKEP(p)- $L_1(L_2 = V)$ sind in der Tab. 3.2 zusammengestellt.

Tab. 3.2: Ternäre kritische Endpunkte des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V im System Ethen + Wasser + 1-Propanol.

	$(L_1 = L_2)V$	$L_1(L_2 = V)$
T	p	
K	MPa	
293.15	4.000	16.90
313.15	5.684	18.96
333.15	7.881	20.51

Experimentell ermittelte Angaben zum Hochdruck-Mehrphasengleichgewicht des Systems Ethen + Wasser + 1-Propanol wurden nur von Weinstock (1954) und Fleck (1967) publiziert (vgl. Anhang A.4). Fleck benutzte eine nach dem analytischen Prinzip arbeitende Apparatur, in der ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit die Phasen zur Probenahme in externen Pumpenkreisläufen zirkuliert wurden (Fleck, 1967; Fleck und Prausnitz, 1968). Fleck (1967) macht sieben Angaben über die Zusammensetzung der bei 288 K koexistierenden Phasen im L_1L_2V -Dreiphasengleichgewicht und eine Angabe für 293 K. Weinstock benutzte eine nach dem statisch-analytischen Prinzip arbeitende Apparatur. Er analysierte einen Gleichgewichtspunkt der koexistierenden Phasen im L_1L_2V -Dreiphasengleichgewicht bei 288 K und jeweils eine Angabe zu den angrenzenden Zweiphasengebieten. Bei den Literaturangaben bei 288 K handelt es sich teilweise wohl um metastabile L_1L_2V -Dreiphasengleichgewichte, die in ihrer stabilen Form anstelle einer Flüssigphase L eine Hydratphase H besitzen (vgl. Kap. 3.4.3).

Zum Vergleich der Messergebnisse der vorliegenden Arbeit mit den Ergebnissen aus der Literatur und zur besseren Veranschaulichung der in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse sind die Messdaten für die Zusammensetzung der koexistierenden fluiden Phasen im Dreiphasengleichgewicht in Form einer Projektion aller bei einer Temperatur untersuchten Isobaren in ein Dreiecksdiagramm dargestellt (vgl. Abb. 2.19). Das Ergebnis dieser Projektion ist eine Darstellung, die einem „gewöhnlichen“, isothermen Flüssig-flüssig-Gleichgewicht bei niedrigem Druck ähnlich ist. Deshalb werden die „scheinbare Mischungslücke“ in der projizierten Abbildung hier auch als „Binodalkurve“ und die Verbindungslinien zwischen zwei koexistierenden fluiden Phasen des

Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V als Konoden ($L_1 + L_2$) bzw. ($L_2 + V$) bezeichnet (vgl. Kap. 2.7.2). Die Abb. 3.4 bis Abb. 3.6 enthalten die Ergebnisse der Projektion für die drei untersuchten Temperaturen 293, 313 und 333 K. Wie zuvor erwähnt, sind zur kompletten Analyse der Mehrphasengleichgewichte zwei unabhängige Messungen nötig, L_1L_2 und L_2V . Die Ergebnisse für Bestimmungen der (L_1+L_2)-Konoden sind als runde Symbole (\circ), die Ergebnisse der ($L_2 + V$)-Konoden als quadratische Symbole (\square) dargestellt. Die gute Übereinstimmung der in beiden Teilmessungen bestimmten Zusammensetzung der lösungsmittelreichen Phase L_2 ist aus den Abbildungen ersichtlich. Die Abweichungen liegen im Rahmen der experimentellen Unsicherheit von 2–4.5 % (vgl. Kap. 3.2.3). Wie bereits zuvor erwähnt, konnte im Druckbereich nahe dem unteren kritischen Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts (siehe ($L_1 + L_2$)-Konoden im Bereich (a) bis (b)) die Gasphasenzusammensetzung nicht bestimmt werden.⁹⁶ Im Druckbereich nahe dem oberen kritischen Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts wurde die Zusammensetzung aller drei koexistierenden fluiden Phasen bestimmt (vgl. ($L_1 + L_2$)-Konoden und ($L_2 + V$)-Konoden im Bereich (c) bis (d)).⁹⁷ Die einzige Literaturangabe für ein L_1L_2V -Dreiphasengleichgewicht im untersuchten Temperaturbereich ist der bei 293.15 K und 6.4 MPa in Abb. 3.4 mit (e) gekennzeichnete Messwert von Fleck (1967). Dieser Messwert weicht für die Zusammensetzung der Flüssigphase L_2 relativ stark von den eigenen Messwerten ab: Aufgrund des Drucks von 6.4 MPa müsste der von Fleck bestimmte Messpunkt (e) eigentlich links von Messpunkt (b), gemessen bei 6.1 MPa, liegen, da der Ethengehalt in der L_2 -Phase mit steigendem Druck ansteigt (vgl. Kap. 2.4.3).

Aus den Abb. 3.4 bis Abb. 3.6 ist weiterhin ersichtlich, dass die Ausdehnung der „scheinbaren Mischungslücke“ kaum temperaturabhängig ist. Bei genauerer Betrachtung ist jedoch zu erkennen, dass mit steigender Temperatur die Ausdehnung der Mischungslücke und somit der Konzentrationsbereich, in dem Dreiphasengleichgewichte L_1L_2V auftreten, geringfügig abnimmt.

⁹⁶ Die ($L_1 + L_2$)-Konode (a) liegt dem unteren Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts am nächsten.

⁹⁷ Die ($L_2 + V$)-Konode (d) liegt dem oberen Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts am nächsten.

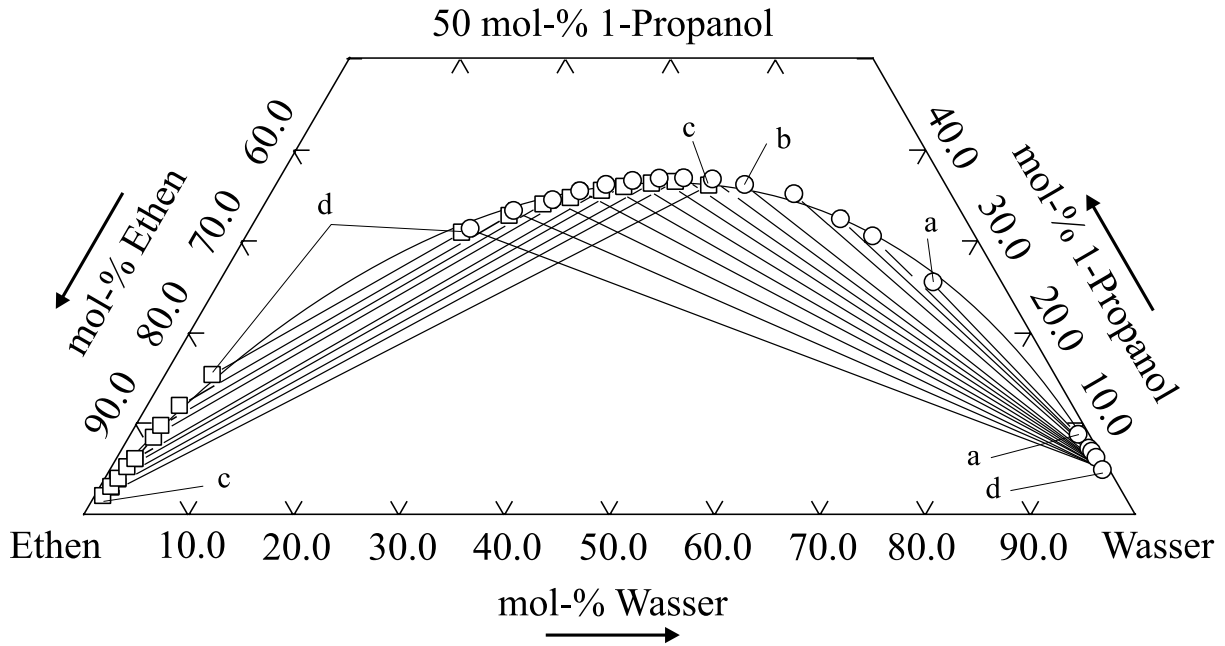


Abb. 3.5: Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V im System Ethen + Wasser + 1-Propanol bei 313.15 K: Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bei Drücken zwischen 6.1 (a) und 9.1 MPa (b) (nur $L_1 + L_2$ bestimmt) sowie 10.1 (c) und 18.1 MPa (d).

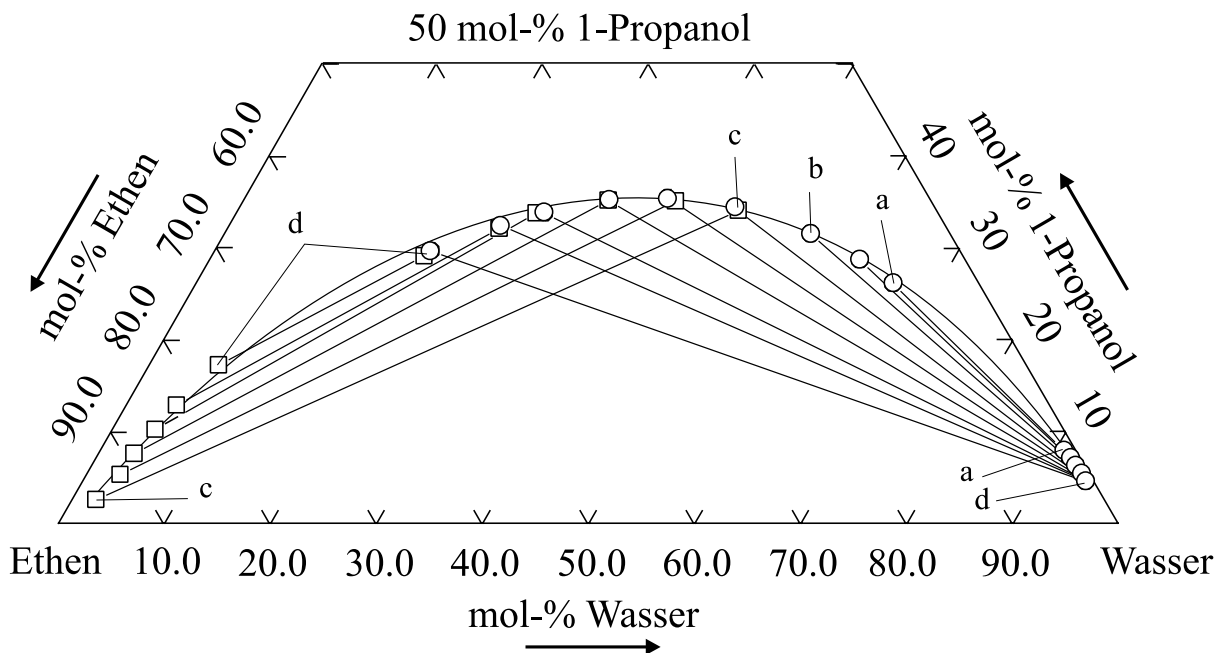


Abb. 3.6: Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V im System Ethen + Wasser + 1-Propanol bei 333.15 K: Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bei Drücken zwischen 8.6 (a) und 10.1 MPa (b) (nur $L_1 + L_2$ bestimmt) sowie 12.1 (c) und 20.1 MPa (d).

In einer anderen Darstellung zeigt der linke Teil von Abb. 3.7 den Einfluss des Drucks auf die Konzentration von Ethen in den koexistierenden Phasen bei 293 K. Die Abbildung zeigt auch beispielhaft die nur geringe Streuung der Messwerte der vorliegenden Arbeit. Besonders hervorzuheben ist die gute Übereinstimmung zwischen den zwei unabhängigen Messreihen für den Molenbruch in der organischen, an Lösungsmittel reichen Phase L_2 . Auch bei dieser Darstellungsweise ist die Abweichung der von Fleck (1967) gemessenen Zusammensetzung der Flüssigphase L_2 von den Messwerten der vorliegenden Arbeit gut zu erkennen. Durch den eingetragenen Kurvenzug kann die Ethenkonzentration am OKEP(p)- $L_1(L_2 = V)$ und am UKEP(p)-($L_1 = L_2$) V abgeschätzt werden. In der rechten Hälfte von Abb. 3.7 befindet sich zur weiteren Verdeutlichung des Phasenverhaltens eine Auftragung der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Dichten der koexistierenden Phasen L_1L_2V . Die Abbildung enthält auch Messwerte für die Gasdichte, die deutlich unter 550 g / dm^3 liegen. Sie dienen nur der groben optischen Lokalisierung des oberen Endpunkts des Dreiphasengleichgewichts und sind aufgrund der zuvor erwähnten messtechnischen Probleme nicht als zuverlässig zu betrachten.

Ein zweites Dreiphasengleichgewicht und damit verbundenes Vierphasengleichgewicht (vgl. Kap. 2.4.3) konnte nicht gefunden werden. Auch Fleck (1967) berichtet, dass kein fluides Vierphasengleichgewicht in diesem ternären System vorliegt. Bei den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurde allerdings beim Versuch der Gleichgewichtsbestimmung (L_1L_2V) bei 288 K und bei 283 K die Bildung einer Hydratphase beobachtet, wie sie auch in binären Systemen Ethen + Wasser auftritt (vgl. Kap. 2.4.2). Die Bildung der festen Hydratphase erfolgte u. a. spontan aus einem offensichtlich metastabilen ternären Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V .⁹⁸ Das Ergebnis war eine Hydratphase am Boden der Zelle koexistierend mit einer oder zwei fluiden Phasen, die diese Hydratphase überlagerten. Die Bestimmung der Zusammensetzung der Hydratphasen wie auch die der koexistierenden flüssigen Phasen war messtechnisch nicht möglich. Des Weiteren ist die Bestimmung von Hydratphasengleichgewichten, insbesondere die Bestimmung von Druck-Temperatur-Kombinationen von Phasengrenzkurven, mit der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Versuchsanordnung sehr zeitaufwendig (vgl. Wendland, 1994; Wendland et al., 1999). Sie war nicht ein primäres Ziel der vorliegenden Arbeit, so dass auf eine detaillierte Untersuchung

⁹⁸ Mitunter lag das metastabile Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V schon seit Stunden vor, bevor eine spontane Hydratbildung stattfand.

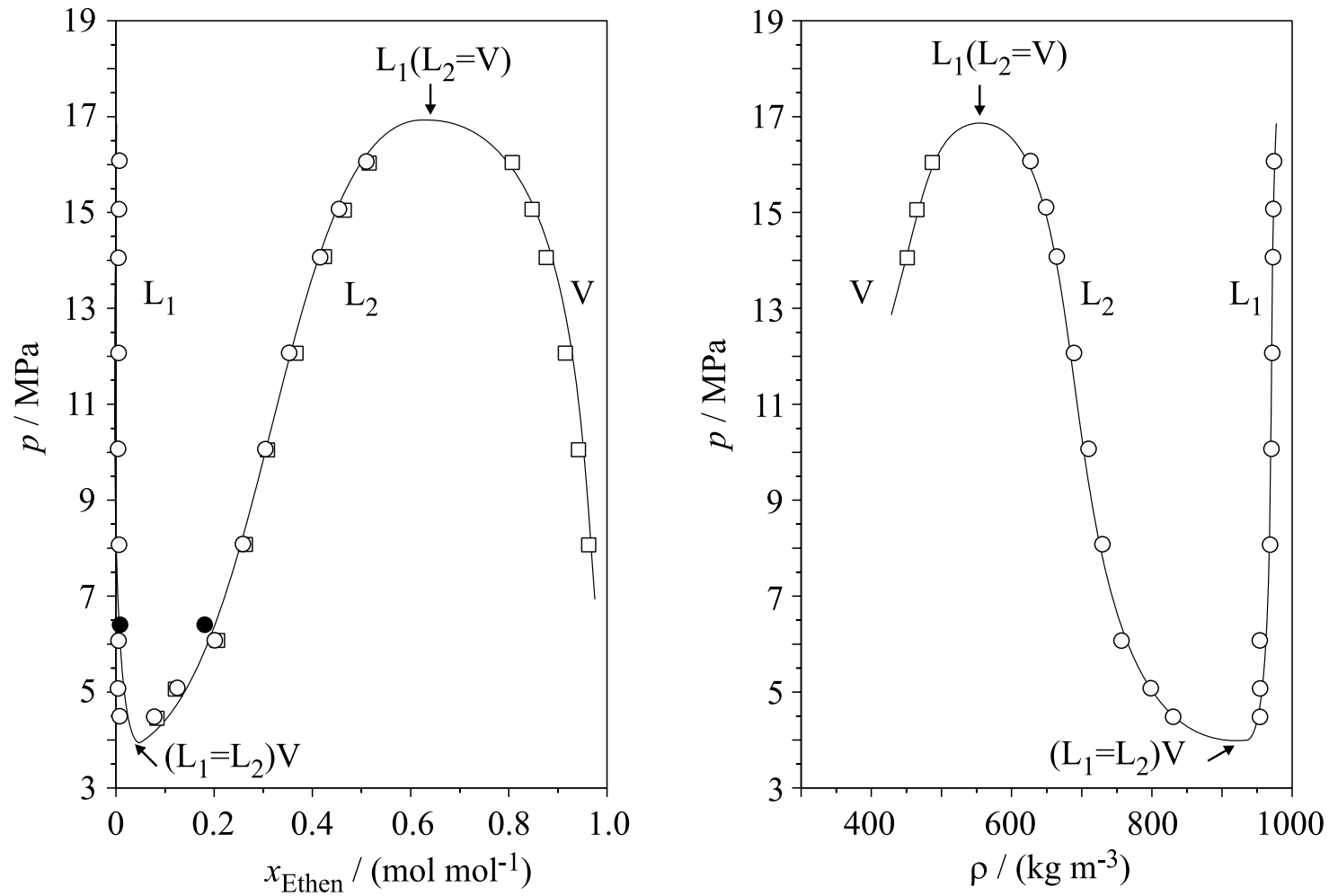


Abb. 3.7: Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V im ternären System Ethen + Wasser + 1-Propanol bei 293.15 K: Vergleich von Messwerten für den Gasphasenanteil von Ethen x_{Ethen} der vorliegenden Arbeit ($L_1 + L_2$ entspr. (O) und $L_2 + V$ entspr. (□)) mit Angaben von Fleck (1967) (●) und Angaben der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Dichte ρ der koexistierenden Phasen.

verzichtet wurde. Es ist allerdings davon auszugehen, dass einige oder möglicherweise auch alle Messwerte bei 288 K von Weinstock (1954) und Fleck (1967) für das ternäre Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V einen metastabilen Zustand beschreiben.

Im folgenden Kapitel sind die Messergebnisse für das zweite in der vorliegenden Arbeit untersuchte ternäre System Ethen + Wasser + 2-Propanol zusammengestellt. Im Anschluss werden die Literaturangaben für die binären Randsysteme Ethen + Wasser, Ethen + (1- oder 2-Propanol) und Wasser + (1- oder 2-Propanol) sowie die hier erarbeiteten Ergebnisse zu einem Gesamtbild des ternären Phasenverhaltens zusammengefügt (vgl. Kap. 3.4.3).

3.4.2 Ethen + Wasser + 2-Propanol

Bei 293, 313 und 333 K wurde das Phasenverhalten im gesamten Druckbereich, in dem Hochdruck-Dreiphasengleichgewichte auftreten, d. h. im Druckbereich von 7.1 bis 17 MPa, untersucht. Bei diesen Untersuchungen konnte die Zusammensetzung aller im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V koexistierenden Phasen im Druckbereich vom oberen bis zum unteren Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts bestimmt werden. Es wurde allerdings aufgrund von Kondensation im Biegeschwinger bei der Untersuchung der Gasphasen wiederum nur die Dichten der flüssigen Phasen L_1 und L_2 bestimmt. Die Messergebnisse für die Dreiphasengleichgewichte L_1L_2V sind in tabellarischer Form in den Tabellen C.4 bis C.6 im Anhang C.1.2 zusammengestellt. Die Ergebnisse für die oberen und unteren kritischen Endpunkte des Dreiphasengleichgewichts sind in der Tab. 3.3 zusammengefasst. Das Phasenverhalten des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol ist dem im vorhergehenden Kapitel Beschriebenen sehr ähnlich.

Tab. 3.3: Ternäre kritische Endpunkte des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V im System Ethen + Wasser + 2-Propanol.

	$(L_1 = L_2)V$	$L_1(L_2 = V)$
T K	p MPa	
293.15	7.145	12.97
313.15	10.20	15.30
333.15	12.37	16.94

Der Druckbereich, in dem ein Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V auftritt, beträgt ungefähr 5 MPa. Im Falle des im vorhergehenden Kapitel beschriebenen ternären Systems Ethen + Wasser + 1-Propanol ist dieser Bereich noch deutlich größer (≈ 12 MPa). Die Messergebnisse für die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen sind in den Abb. 3.8 bis Abb. 3.10

wieder als Projektion in ein Dreiecksdiagramm bei konstanter Temperatur eingetragen: die Ergebnisse für die $(L_1 + L_2)$ -Konoden als runde Symbole (\circ), die Ergebnisse für die $(L_2 + V)$ -Konoden als quadratische Symbole (\square). Die $(L_1 + L_2)$ -Konode (a) befindet sich in der Nähe des unteren kritischen Endpunkts - die $(L_2 + V)$ -Konode (b) in der Nähe des oberen kritischen Endpunkts. Die Ausdehnung der „scheinbaren Mischungslücke“ ist bei allen drei untersuchten Temperaturen annähernd gleich. Unterschiede in den einzelnen Diagrammen ergeben sich somit hauptsächlich durch die unterschiedlichen experimentell untersuchten Drücke. In Ermangelung an Literaturdaten ist ein Vergleich mit anderen Messwerten nicht möglich. Ein Vergleich mit dem zuvor beschriebenen ternären System Ethen + Wasser + 1-Propanol zeigt, dass in dem System mit 2-Propanol nicht nur der Druckbereich, in dem ein Dreiphasengleichgewicht auftritt, sondern auch die Ausdehnung der „scheinbaren Mischungslücke“ kleiner ist. So ist z. B. in der Gasphase V mehr Wasser und organisches Lösungsmittel und in der an organischem Lösungsmittel reichen Flüssigphase L_2 mehr Wasser und Ethen enthalten. In diesem ternären System wurde ebenfalls kein zweites Dreiphasengleichgewicht im untersuchten Temperaturbereich gefunden. Hydratphasen kann man mit hoher Wahrscheinlichkeit bei ähnlichen Bedingungen wie im ternären System mit 1-Propanol finden.

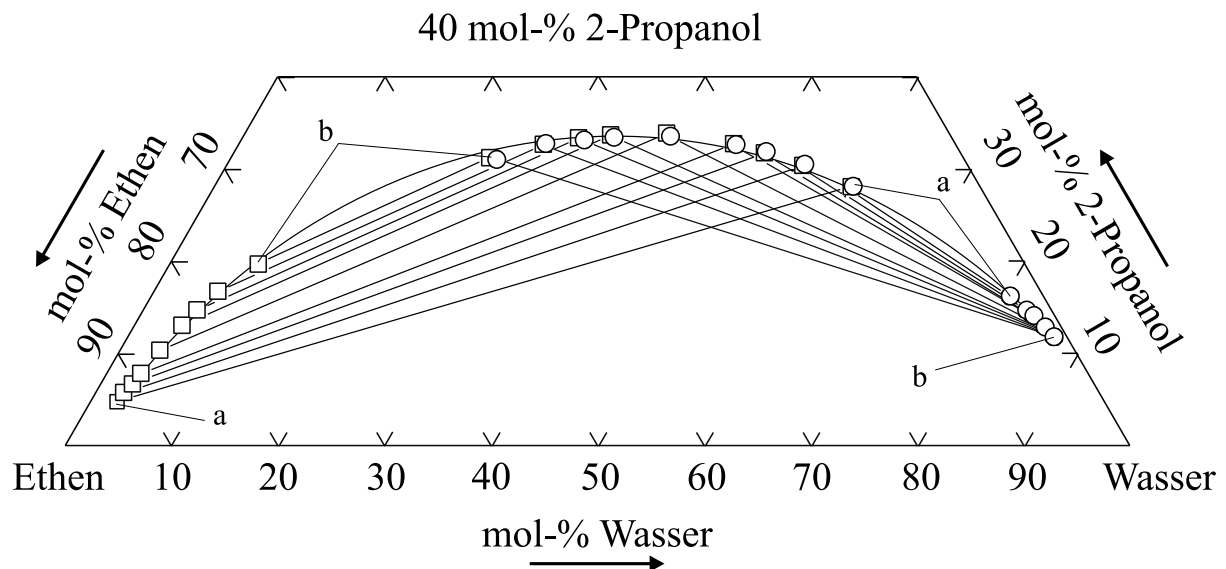


Abb. 3.8: Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293.15 K: Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bei Drücken zwischen 7.5 (a) und 12.5 MPa (b).

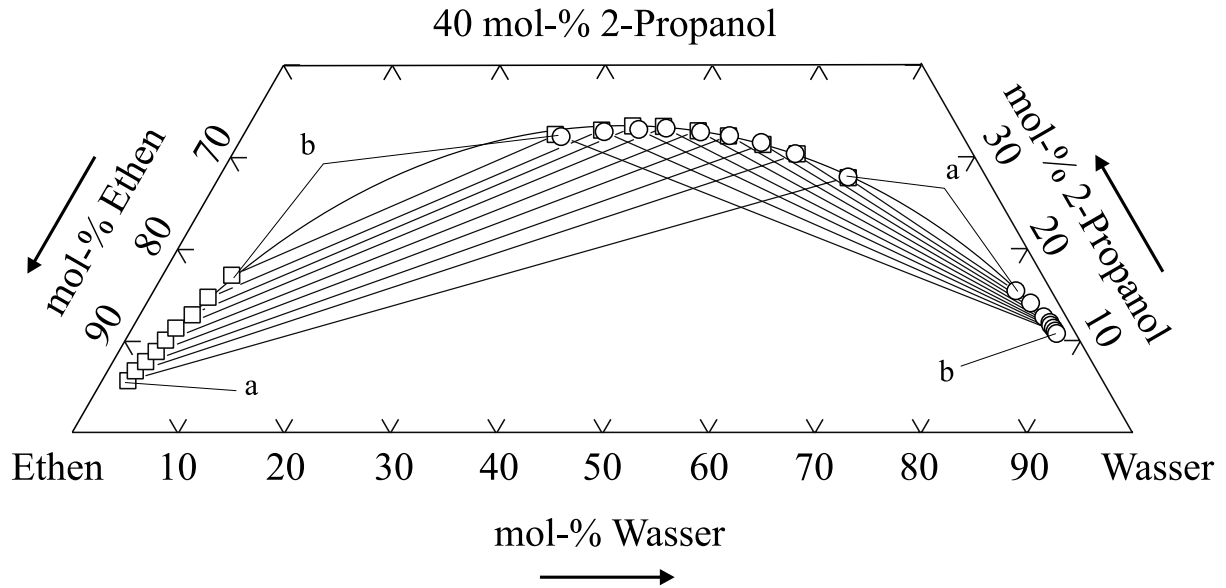


Abb. 3.9: Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 313.15 K: Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bei Drücken zwischen 10.6 (a) und 14.6 MPa (b).

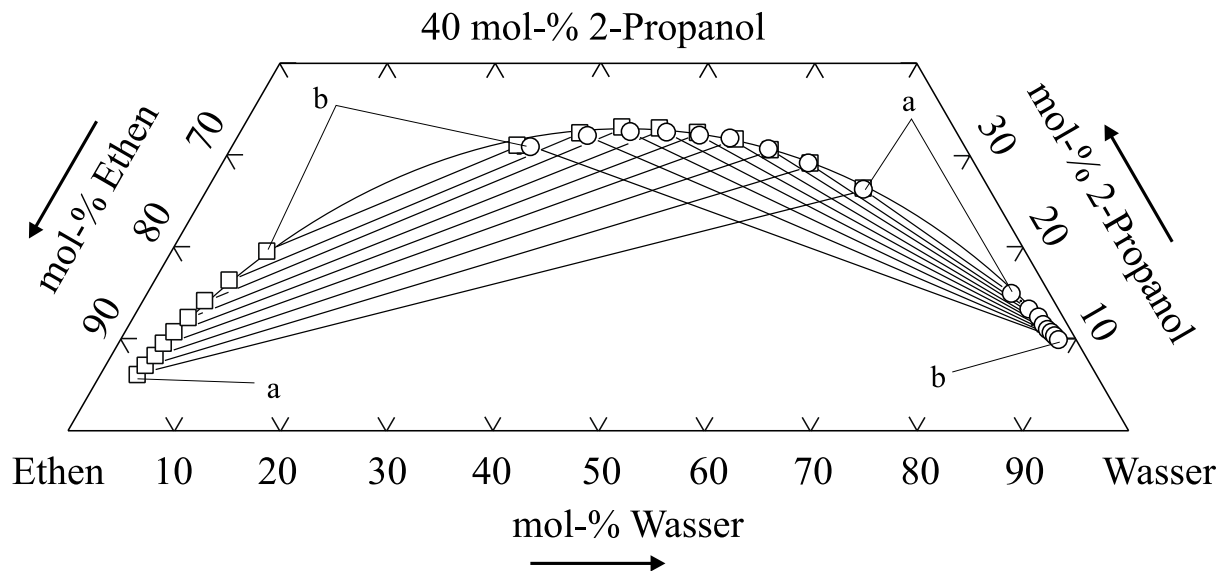


Abb. 3.10: Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 333.15 K: Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bei Drücken zwischen 12.6 (a) und 16.6 MPa (b).

Als Abschluss der Betrachtung wird im folgenden Unterkapitel das generelle Phasenverhalten der Grundsysteme Ethen + Wasser + (1-Propanol bzw. 2-Propanol), auch unter Zuhilfenahme der Literaturkenntnisse über die binären Randsysteme (vgl. Kap. 2.4.1, Kap. 2.4.2 sowie Anhang A.3), zusammenfassend beschrieben.

3.4.3 Schlussfolgerungen für das Phasenverhalten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten ternären Grundsysteme mit nahekritischem Ethen

Wie bereits erwähnt, wurden in den in der vorliegenden Arbeit untersuchten ternären Systemen mit nahekritischem Ethen im untersuchten Druck- und Temperaturbereich kein zweites fluides Dreiphasengleichgewicht bzw. kein fluides Vierphasengleichgewicht gefunden. Zu hohen Temperaturen hin, oberhalb der kritischen Temperatur des eingesetzten Gases, ähnelt das ternäre Phasenverhalten daher dem der ternären kohlendioxidhaltigen Systeme mit Aceton und Propionsäure, die von Wendland et al. (1994) bzw. Adrian et al. (1996) untersucht wurden (vgl. Kap. 2.4.3). Bei tiefen Temperaturen treten im binären Randsystem Ethen + Wasser Hydrate im in der vorliegenden Arbeit interessierenden Druckbereich bei 293 K auf. Für die Deutung des kompletten ternären Phasenverhaltens im für die vorliegende Arbeit interessanten Bereich enthält die Abb. 3.11 alle mono- und invarianten Messpunkte der beiden untersuchten ternären Grundsysteme und des binären Randsystems Ethen + Wasser.

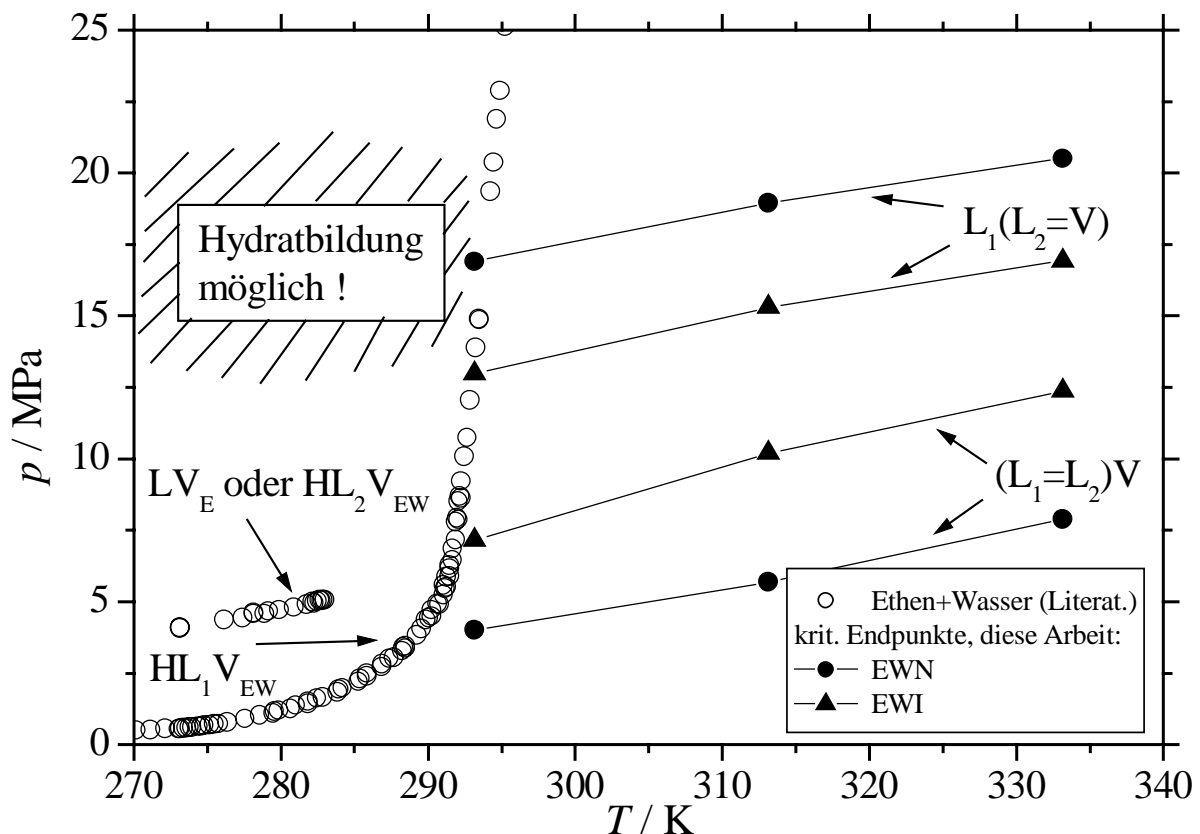


Abb. 3.11: Zusammenstellung von Messwerten zum Phasenverhalten der ternären Systeme mit Ethen in Form eines quantitativen p,T -Diagrammes: Messwerte der vorliegenden Arbeit für das ternäre System Ethen + Wasser + 1-Propanol (EWN) sowie Ethen + Wasser + 2-Propanol (EWI). Das binäre Phasenverhalten Ethen + Wasser (EW) wurde der Literatur entnommen (Diepen und Scheffer, 1950; van Cleeff et al., 1960; van Cleeff und Diepen, 1962; Sugahara et al., 2000).

Von besonderem Interesse ist die Dreiphasenlinie HL_1V des binären Systems Ethen + Wasser, die den Bereich des Auftretens von Hydraten abgrenzt (vgl. Kap. 2.4.2). Im Anhang A.3.1 sind weitere Details hierzu zusammengestellt, so z. B., dass bei der Zugabe von organischen Lösungsmitteln (sogenannten Inhibitoren) zum binären System Ethen + Wasser eine Verschiebung der Phasengrenzkurve zu niedrigeren Temperaturen hin stattfindet. Wo die ternären kritischen Endpunktlinien $UKEPL(p)-(L_1=L_2)V$ und $OKEPL(p)-L_1(L_2=V)$ zu tiefen Temperaturen hin exakt verlaufen – ob sie vielleicht auch in binären invarianten Punkten enden – bleibt offen. Wendland (1994) hat vermutet, dass das Dreiphasengebiet L_1L_2V der ternären Grundsysteme mit nahekritischem Ethen nicht mit charakteristischen Linien bzw. Punkten des binären Randsystems Ethen + Wasser interveniert, sondern entsprechend dem ternären Typ T-I (vgl. Kap. 2.4.4) von einer ternären Vierphasenlinie, die eine feste Phase (hier eine Hydratphase H) enthält, begrenzt wird. Die Abb. 3.12 zeigt ein solches Phasenverhalten in Form eines qualitativen p,T -Diagrammes.

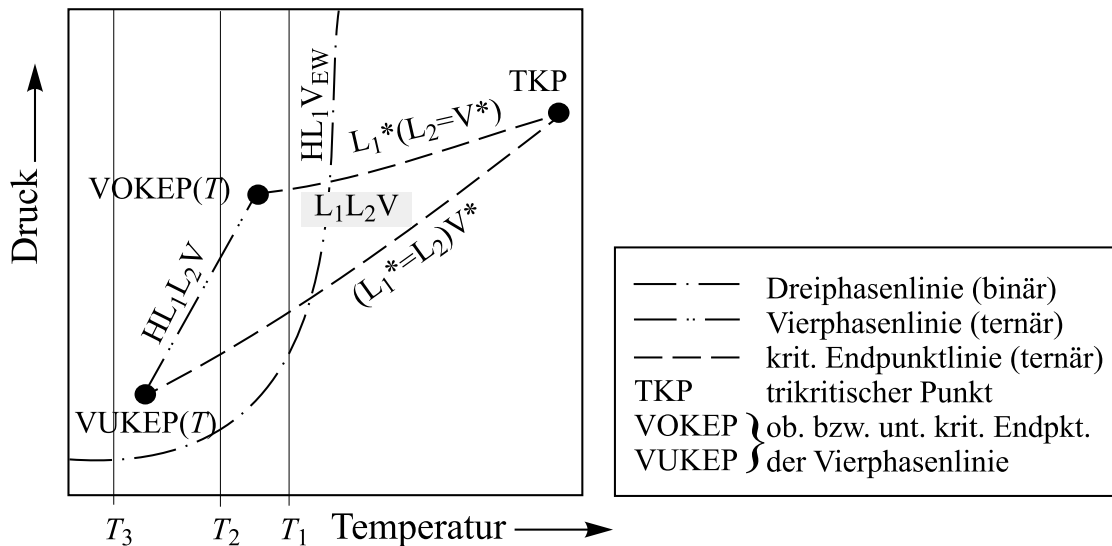


Abb. 3.12: Vermutetes qualitatives p,T -Diagramm zur Beschreibung des Phasenverhaltens der ternären Systeme mit nahekritischem Ethen.

In der Abb. 3.13 sind zur näheren Erläuterung dieses p,T -Diagramms Schnitte für die Temperaturen T_1 und T_2 in Form von p,x -Prismen zusammengestellt. Der Schnitt bei der Temperatur T_1 (linkes Prisma) entspricht mit sehr großer Wahrscheinlichkeit dem Phasenverhalten im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 290 K:

Wird vom Umgebungsdruck ausgehend der Druck erhöht, dann tritt beim Erreichen des zum binären Dreiphasengleichgewicht gehörigen Druckes zum ersten Mal eine Hydratphase auf – $(HL_1V)_{\text{Ethen/Wasser}}$. Beim weiteren Erhöhen des Druckes wandert das Dreiphasengleichgewicht HL_1V , begrenzt von zwei hydrathaltigen Zweiphasengebieten HL_1 und HV sowie einem

fluiden Gebiet L_1V , ins Innere des Prismas, wobei die Hydratphase auf der Vorderseite des Prismas im binären Randsystem Ethen + Wasser verankert bleibt. Gleichzeitig mit dem „Eindringen“ des Dreiphasengleichgewichts HL_1V in das Gebiet der ternären Mischung tritt bei einer Druckerhöhung das „Aussalzen mit nahekritischem Ethen“ auf, so dass in einem weiten Druckbereich zwischen dem $UKEP(p)-(L_1^* = L_2)V^*$ und dem $OKEP(p)-L_1^*(L_2 = V^*)$ zusätzlich ein fluides Dreiphasengebiet existiert. Im Gegensatz zum fluiden Dreiphasengebiet $L_1^*L_2V^*$ besitzt das hydrathaltige Dreiphasengebiet HL_1V keinen $OKEP(p)$, sondern existiert auch noch im überkritischen Bereich.

Der zweite Schnitt in der Abb. 3.12 (T_2) ist beim Erhöhen des Druckes bis zu jenem Punkt, an dem zwei Dreiphasengebiete koexistieren, mit dem im zuvor beschriebenen Prisma gezeigten Phasenverhalten qualitativ gleich. Bei der Temperatur T_2 laufen beide Dreiphasengebiete aber zu einem Vierphasengleichgewicht HL_1L_2V zusammen (vgl. Abb. 3.13). Da das Vierphasengleichgewicht bei weiterem Erhöhen des Druckes nicht auf derselben Diagonalen wieder auseinanderwachsen kann (vgl. Kap. 2.4.3, Fußnote 43), existieren bei höheren Drücken als dem Vierphasendruck zwei hydrathaltige Dreiphasengleichgewichte HL_1L_2 und HL_2^*V .⁹⁹ Das Verschwinden des Dreiphasengleichgewichts HL_2^*V an einem $OKEP(p)-H(L_2^* = V)$ erscheint wahrscheinlich. In diesem Fall müsste dann aber die $OKEPL(p)-L_1^*(L_2 = V^*)$ über den Vierphasen-oberen-kritischen-Endpunkt $VOKEP(T)$ hinaus als $OKEPL(p)-H(L_2^* = V)$ fortgeführt werden (vgl. Abb. 3.12). Den Erläuterungen von Miller und Luks (1989) sowie von Wendland (1994) zum Phasenverhalten nach dem ternären Typ T-I ist dieses nicht zu entnehmen (vgl. Kap. 2.4.4). Um diese „Komplikationen“ zu vermeiden, kann es sein, dass die Vierphasenlinie nahezu senkrecht im p,T -Diagramm (vgl. Abb. 3.12) verläuft oder, dass bei tieferen Temperaturen ein komplizierteres ggf. noch nicht bekanntes Verhalten auftritt. Falls das in Abb. 3.12 gezeigte p,T -Diagramm zutrifft, dann enthält der Schnitt für die Temperatur T_3 – hier nicht gezeigt – nur ein zu hohen Drücken nicht begrenztes dreiphasiges Gebiet (HL_1V), was wiederum sehr wahrscheinlich ist.

⁹⁹ Der obere Endpunkt des fluiden Dreiphasengleichgewichts $L_1^*L_2V^*$ ist somit das hydrathaltige Vierphasengleichgewicht.

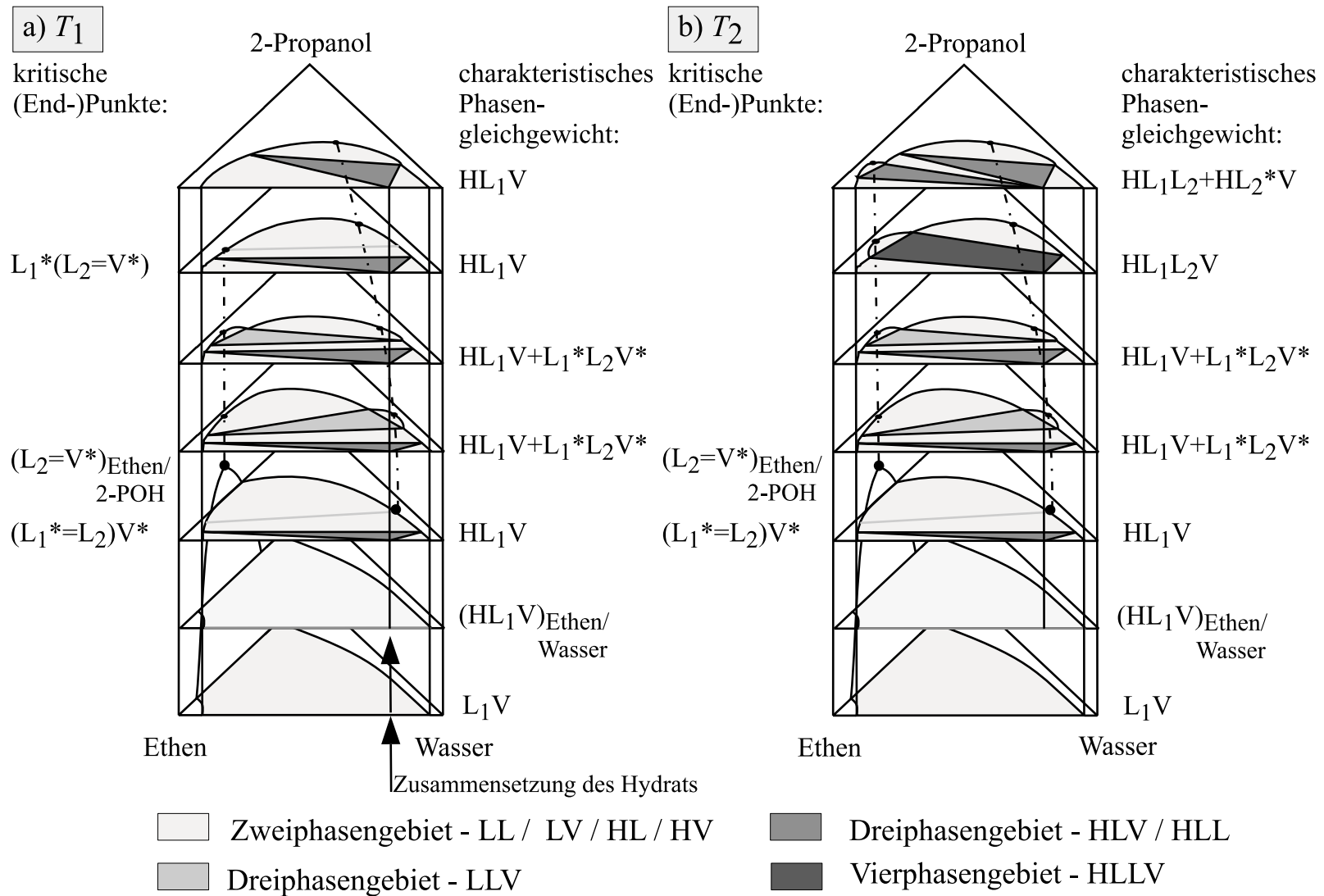


Abb. 3.13: Qualitative Darstellung von Beispielen möglichen ternären Phasenverhaltens Ethen + Wasser + 2-Propanol für zwei Temperaturen, bei denen eine Hydratphase auftritt.

Im Falle des ternären Systems Ethen + Wasser + 1-Propanol sind ähnliche Überlegungen möglich; die Temperatur T_1 liegt in diesem Fall bei ca. 285 K. Dieses System wird weiterhin dadurch kompliziert, dass es im binären Randsystem Ethen + 1-Propanol ein fluides Dreiphasengleichgewicht LLV^* bei einer Temperatur von 288.15 K (Fleck, 1967) gibt, welches einen OKEP(T) von $T = 293$ – 295 K (aus Berechnungen in der vorliegenden Arbeit, vgl. Kap. 4.1.2) besitzt.¹⁰⁰

Als Fazit des für die vorliegende Arbeit relevanten und experimentell untersuchten ternären Phasenverhaltens mit nahekritischem Ethen ($T = 293$ – 333 K) bleibt festzustellen, dass ein weit ausgedehntes fluides Dreiphasengleichgewicht besteht. Allerdings können schon bei einer Reduzierung der Temperatur von 293 auf 288 K in großen Konzentrationsbereichen Hydratphasen sowie weitere Dreiphasengleichgewichte auftreten. Um letzteres Phasenverhalten vollständig zu entschlüsseln, wären weitere umfangreiche Messungen nötig, die ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit liegen und auch nur schwer mit der vorhandenen Messapparatur durchführbar sind (vgl. Wendland et al., 1999).

3.5 Messergebnisse für die Verteilung ausgewählter Naturstoffe auf koexistierende flüssige Phasen von Dreiphasengleichgewichten

Um den Einsatz eines Hochdruckextraktionsverfahrens zur Extraktion von Naturstoffen mit einem hydrophilen organischen Lösungsmittel unter Zuhilfenahme eines nahekritischen Gases zu beurteilen, muss nicht nur das grundlegende Phasenverhalten bekannt sein, es muss auch die Verteilung von Naturstoffen auf die koexistierenden flüssigen Phasen L_1 und L_2 im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V untersucht werden. Von Adrian (1997) wurde hierzu in Form von „screening“-Versuchen ein breites Spektrum an Substanzklassen untersucht. So wurde die Verteilung dreier Wirkstoffe (u. a. die Herzglykoside Digitoxin und Digoxin), einer Aminosäure (L-Phenylalanin), eines Nukleotids, zweier Monosaccharide und dreier Aromastoffe (u. a. Vanillin) in Systemen mit nahekritischem Kohlendioxid vermessen. Alle untersuchten Substanzen zeigen Verteilungskoeffizienten zwischen den flüssigen Phasen L_1 und L_2 des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V , die stark von eins abweichen, so dass das Extraktionsverfahren mit nahekritischem Kohlendioxid grundsätzlich anwendbar ist. Um die von Adrian (1997) aufgestellte Datenbasis in Systemen mit nahekritischem Kohlendioxid zu erweitern, wurden in der vorliegenden Arbeit auch die Verteilungen zweier Aromastoffe

¹⁰⁰Nähere Informationen zum binären Phasenverhalten des Systems Ethen + 1-Propanol befinden sich im Anhang A.3.2, sowie für das sich höchstwahrscheinlich nach Typ I verhaltende binäre System Ethen + 2-Propanol im Anhang A.3.3.

(Maltol und Methylantranilat) und eines Wirkstoffes (Salicylalkohol) experimentell bestimmt (vgl. Kap. 3.5.1). Ein deutlicher Schwerpunkt lag jedoch auf der Untersuchung der Verteilung chemisch ähnlicher Naturstoffe in Systemen mit dem pH-neutralen Ethen. Diese Untersuchungen sollten zum einen zeigen, ob auch schwierige Trennprobleme mit dem vorgestellten Extraktionsverfahren gelöst werden können und zum anderen sollten sie die Möglichkeit eröffnen, in späteren auf den Ergebnissen aufbauenden Untersuchungen auch den pH-Wert der koexistierenden flüssigen Phasen einzustellen. Die Verteilungsmessungen in Systemen mit nahekritischem Ethen wurden im Grundsystem Ethen + Wasser + 2-Propanol durchgeführt. Es wurden drei Paare von Naturstoffen verteilt: zum einen die Aminosäuren L- und D-Phenylalanin, zum anderen die Aminozucker N-Acetyl-Mannosamin und N-Acetyl-Glukosamin sowie das in herkömmlichen Extraktionsverfahren nur sehr schwer zu trennende Stoffpaar Hexandiol + Hexandion.

3.5.1 Verteilungsmessungen im ternären System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol

Die Verteilungsmessungen von den drei Naturstoffen Maltol, Methylantranilat und Salicylalkohol auf die koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol fanden bei 313 und 333 K statt. Das ternäre Grundsystem Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol weist bei 313 K zwei Dreiphasengleichgewichte auf, wovon eines nur in einem sehr kleinen Druckbereich existiert (vgl. Kap. 2.4.3). Demgegenüber tritt bei 333 K nur ein Dreiphasengleichgewicht auf. Die Messungen wurden zwischen dem unteren und oberen kritischen Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V (bei 313 K beträgt der Druck am UKEP(p) $p_{\text{UKEP}} = 6.784$ MPa und am OKEP(p) $p_{\text{OKEP}} = 15.00$ MPa; bei 333 K: $p_{\text{UKEP}} = 9.753$ MPa und $p_{\text{OKEP}} = 16.74$ MPa) durchgeführt. Die Messergebnisse sind in den Tab. C.7 bis C.9 im Anhang C.2.1 zusammengestellt.

Die Naturstoffkonzentration in einer flüssigen Phase war kleiner als 1.5 g / dm^3 (vgl. Tab. C.7 bis C.9). Sie lag somit in der Nähe der unendlichen Verdünnung, so dass im Rahmen der Messgenauigkeit keine Beeinflussung der Zusammensetzung der phasenbildenden Grundsysteme auftrat. Dieser Befund lässt sich auch aus der Abb. 3.14 entnehmen. Dort ist die „naturstofffreie“ Kohlendioxidkonzentration in den koexistierenden flüssigen Phasen L_1 und L_2 des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V bei den Verteilungsmessungen bei 313 und 333 K zusammen mit den Ergebnissen für das ternäre Grundsystem Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol gezeigt.

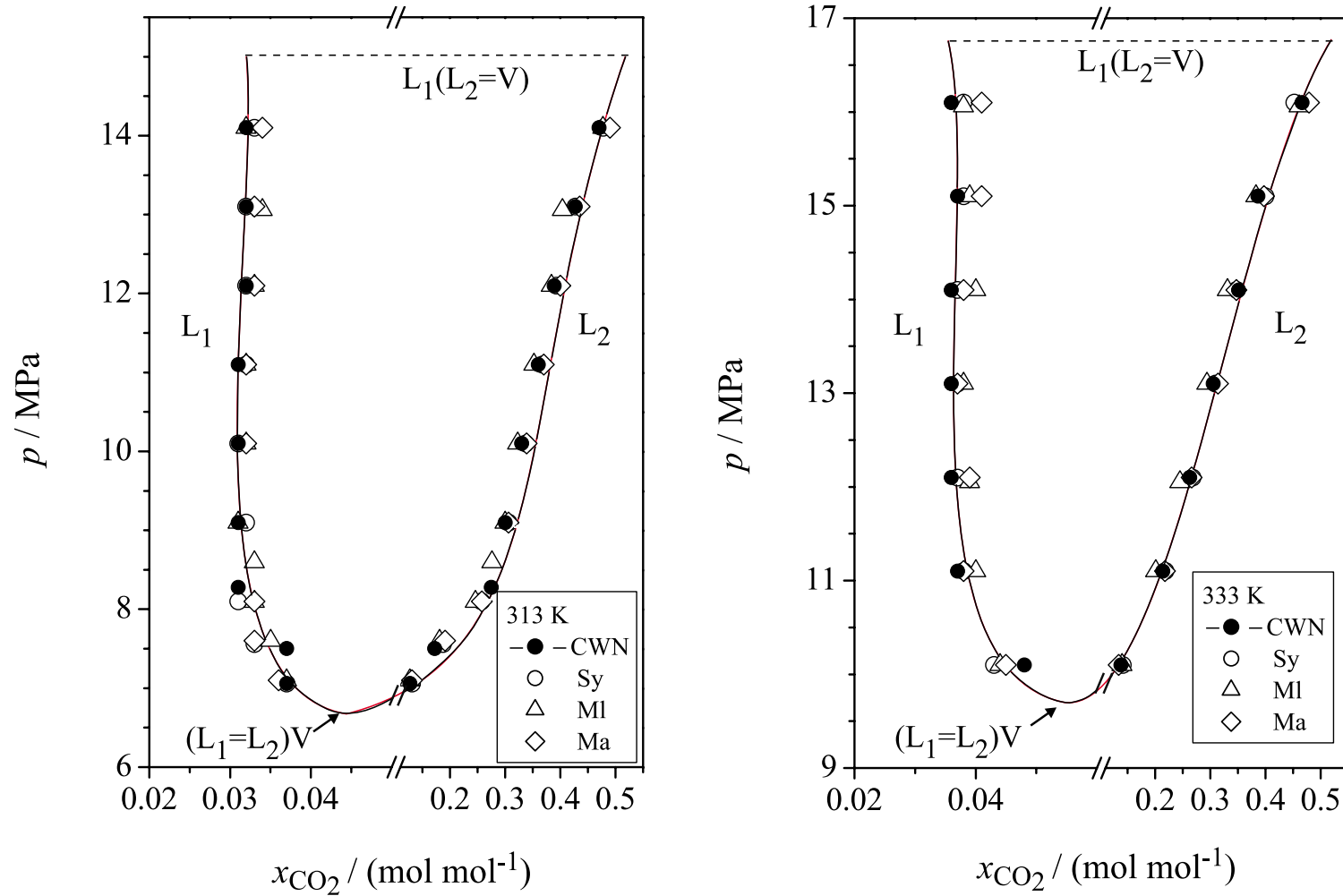


Abb. 3.14: Messwerte für den ggf. „naturstofffreien“ Molenbruch von Kohlendioxid in den flüssigen Phasen L_1 und L_2 im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol (+ Naturstoff) bei 313 K (links) und 333 K (rechts): Ergebnisse für das ternäre Grundsystem (CWN) und bei der Verteilung von Naturstoffen (Maltol (MI), Methylantranilat (Ma) und Salicylalkohol (Sy)); vgl. Tab. C.7 bis C.9 im Anhang C.2.1).

Wie im Kap. 3.2.3 beschrieben, erfolgte die Konzentrationsbestimmung für die Naturstoffe (NA) mit Hilfe der HPLC. Die Darstellung der Messergebnisse erfolgt in Form einer Auftragung des Verteilungskoeffizienten $K^{(c)}$ über dem dimensionslosen normierten Druck Π . Im Anhang C ist darüber hinaus der Verteilungskoeffizient als Quotient der Molenbrüche $K^{(x)}$ angegeben.

Da die Zusammensetzung der flüssigen Phasen der Dreiphasengleichgewichte stark druckabhängig ist, ist auch der Verteilungskoeffizient - bei konstanter Temperatur - stark druckabhängig. Für alle untersuchten Naturstoffe strebt der Verteilungskoeffizient bei Annäherung an den unteren kritischen Endpunkt gegen eins, da an diesem Punkt die beiden flüssigen Phasen des Dreiphasengleichgewichts kritisch werden. Mit steigendem Druck nimmt der Verteilungskoeffizient für hydrophile Naturstoffe stetig ab, für hydrophobe Naturstoffe steigt er zunächst an, durchläuft i. d. R. ein Maximum und nimmt wieder ab.

- **Verteilung von Maltol**

Maltol (vgl. Abb. 3.15) ist ein Aromastoff, der u. a. in Piniennadeln, in Chicorée und in geröstetem Malz zu finden ist. Maltol wird in der Lebensmittelindustrie eingesetzt, z. B. um Backwaren einen frischen Geruch und Geschmack zu geben (Budavari, 1990). Angaben zur Reinheit und zum Lieferanten der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Naturstoffe sind im Anhang B.1 zusammengestellt.

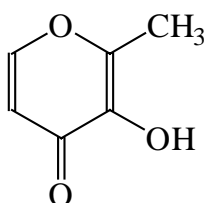


Abb. 3.15: Strukturformel von Maltol.

Die Messergebnisse für die Verteilung von Maltol bei 313 und 333 K werden in der Abb. 3.16 gezeigt (vgl. auch Tab. C.7 im Anhang). Die Messwerte für beide Isothermen sind mit sogenannten „B-Splines“ verbunden. Außerdem ist die abgeschätzte Messgenauigkeit (vgl. Kap. 3.2.3) eingezeichnet. Bei beiden untersuchten Temperaturen reichert sich Maltol in der organischen Phase L_2 des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V an (d. h. $K^{(c)} > 1$). Mit steigendem Druck nimmt der Verteilungskoeffizient zunächst zu, durchläuft ein Maximum (≈ 2.2 bei 313 ; ≈ 1.9 bei 333 K), bevor er wieder leicht abnimmt. Am oberen kritischen Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V nimmt der Verteilungskoeffizient i. d. R. nicht den Wert eins an, da in diesem Punkt nicht die beiden flüssigen Phasen, sondern die Flüssigphase L_2

mit der Gasphase V kritisch wird. Der hier beschriebene Verlauf ist charakteristisch für einen hydrophoben Wertstoff. Vom unteren kritischen Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts ausgehend, nimmt die Propanolkonzentration in der organischen Phase L_2 des Dreiphasengleichgewichts zuerst stark zu, was eine ebenfalls starke Erhöhung der Löslichkeit für hydrophobe Naturstoffe bewirkt, bleibt dann aber ab $\Pi = 0.5$ relativ konstant. Die Kohlendioxidkonzentration in der Phase L_2 nimmt allerdings im gesamten Druckbereich von $\Pi = 0 \rightarrow \Pi = 1$ kontinuierlich zu.

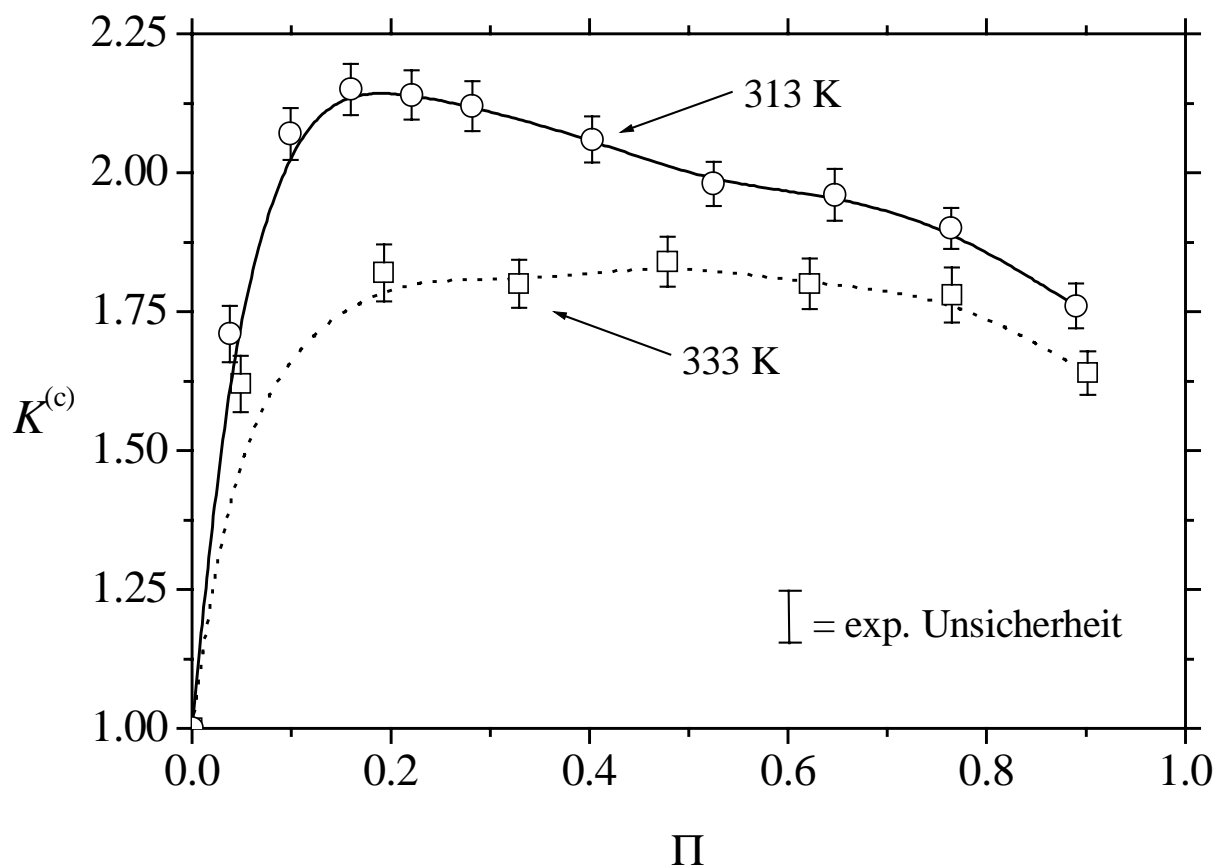


Abb. 3.16: Verteilung geringer Mengen Maltol ($c_{\text{MI}} < 0.7 \text{ g / dm}^3$) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol.

Da Kohlendioxid (ebenso wie Ethen, vgl. nächstes Kapitel) nur ein sehr geringes Lösungsvermögen für die hier untersuchten Naturstoffe besitzt, wirkt dies der Löslichkeit eines Naturstoffes in der flüssigen Phase L_2 entgegen. Im Falle von Maltol führt dies bei hohen normierten Drücken zum „dominierenden“ Einfluss des nahekritischen Gases, d. h. zu einem Abflachen der Isothermen zu höheren Drücken hin. Der geringere Verteilungskoeffizient bei der höheren Temperatur ist darauf zurückzuführen, dass sich die projizierte „Flüssig-flüssig-Mischungslücke“ bei einer Steigerung der Temperatur im ternären System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol etwas zusammenzieht, d. h. die beiden

koexistierenden flüssigen Phasen L_1 und L_2 in Dreiphasengleichgewichten L_1L_2V sind bei einer höheren Temperatur einander ähnlicher, demzufolge nähern sich die Verteilungskoeffizienten bei gleichem normierten Druck aneinander an.

Als Fazit der Verteilung von Maltol auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol ist festzuhalten, dass der Verteilungskoeffizient bei Temperaturen nahe der Umgebungstemperatur in einem weiten Druckbereich von eins verschieden ist. Maltol kann aus einer wässrigen Phase mit dem hier vorgestellten Verfahren extrahiert werden.

- **Verteilung von Methylantranilat**

Methylantranilat (vgl. Abb. 3.17) ist ein Aromastoff (aromatischer Ester), der u. a. in Weintrauben sowie in vielen Ölen, wie z. B. dem Jasminöl, dem Bergamotteöl und dem Öl des Ylang-Ylang-Baumes, auftritt. Er wird als Duftstoff in Salben oder bei der Herstellung synthetischer Parfüme eingesetzt und kann aus den oben genannten Pflanzen extrahiert oder durch die Veresterung von Anthranilsäure gewonnen werden (Budavari, 1990).

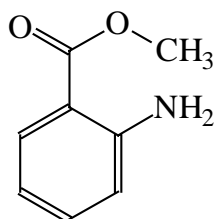


Abb. 3.17: Strukturformel von Methylantranilat.

Die Messergebnisse für den Verteilungskoeffizienten $K^{(c)}$ von Methylantranilat in koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol sind in der Abb. 3.18 für beide Temperaturen (313 und 333 K) über den normierten Druck aufgetragen (vgl. Tab. C.8). Der Verteilungskoeffizient nimmt bei Erhöhen des Druckes für beide untersuchten Temperaturen stark zu. Methylantranilat ist stark hydrophob und reichert sich wie Maltol bevorzugt in der organischen Phase L_2 an. Beide Isothermen durchlaufen bei Werten des normierten Drucks von $\Pi = 0.5$ bis $\Pi = 0.8$ einen Maximalwert und flachen dann leicht ab. Das Maximum liegt bei 313 K bei $K^{(c)} \approx 14$ und bei 333 K bei $K^{(c)} \approx 10$. Aufgrund der sehr hohen Werte für den Verteilungskoeffizienten lässt sich Methylantranilat durch Zugabe von Propanol und Aufpressen von Kohlendioxid sehr gut aus einer wässrigen Ausgangslösung extrahieren.

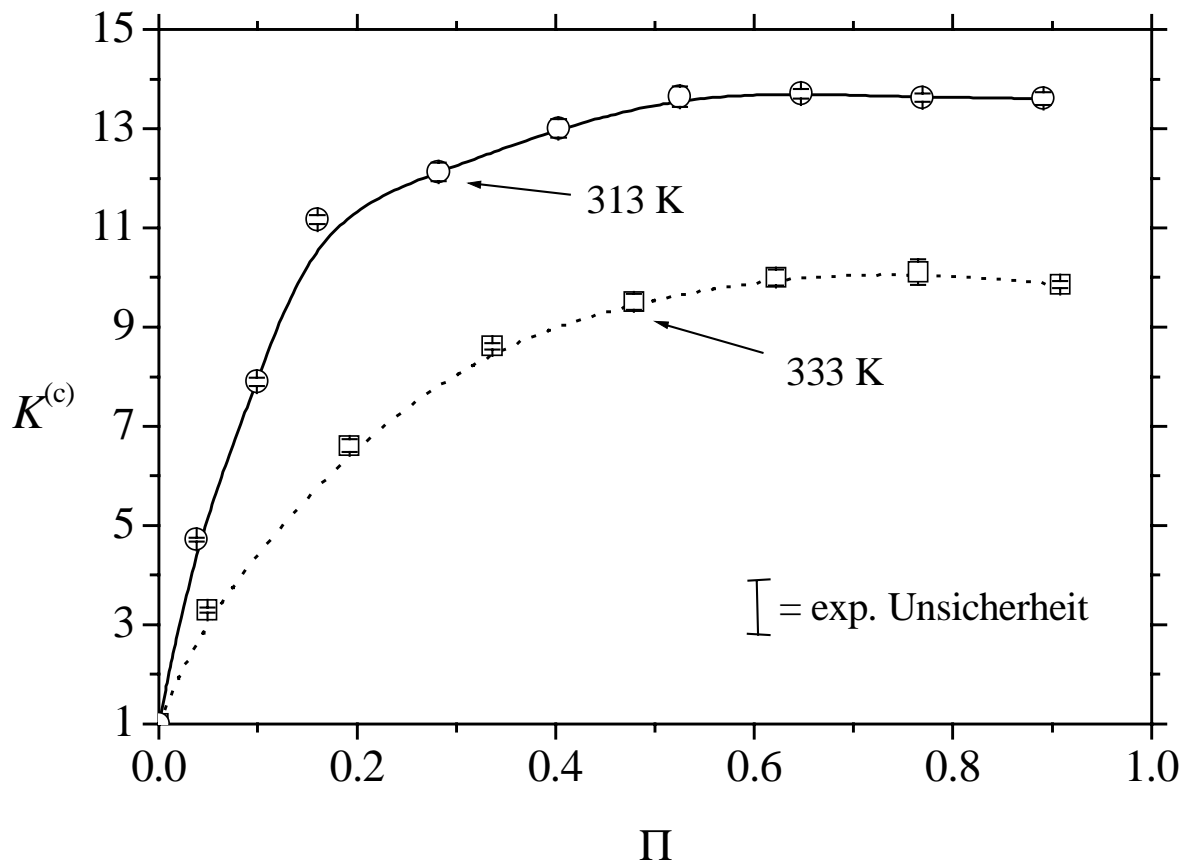


Abb. 3.18: Verteilung geringer Mengen Methylantranilat ($c_{Ma} < 1.4 \text{ g / dm}^3$) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol.

- **Verteilung von Salicylalkohol**

Salicylalkohol (vgl. Abb. 3.19) ist kein Naturstoff, sondern ein synthetisch hergestellter Wirkstoff, der in der Medizin z. B. als lokales Anästhetikum eingesetzt wird (Budavari, 1990).

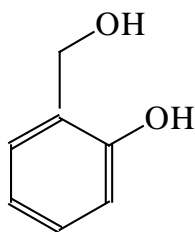


Abb. 3.19: Strukturformel von Salicylalkohol.

Die Ergebnisse der Verteilungsmessungen für die beiden isothermen Messreihen sind in der Abb. 3.20 gezeigt. Der Verlauf des Verteilungskoeffizienten $K^{(c)}$ in Abhängigkeit vom normierten Druck Π ähnelt den Messergebnissen für die Verteilung von Maltol: Das Maximum liegt bei normierten Drücken von ungefähr 0.2, und der Maximalwert des

Verteilungskoeffizienten bei 313 K bzw. 333 K beträgt 2.75 bzw. 2.25. Salicylalkohol kann daher wie Maltol gut aus einer wässrigen Lösung mit dem vorgestellten Verfahren extrahiert werden. Für eine abschließende Diskussion der hier vorgestellten Verteilungsmessungen vorwiegend hydrophober Naturstoffe im ternären System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol sei auf Kap. 3.5.3 verwiesen.

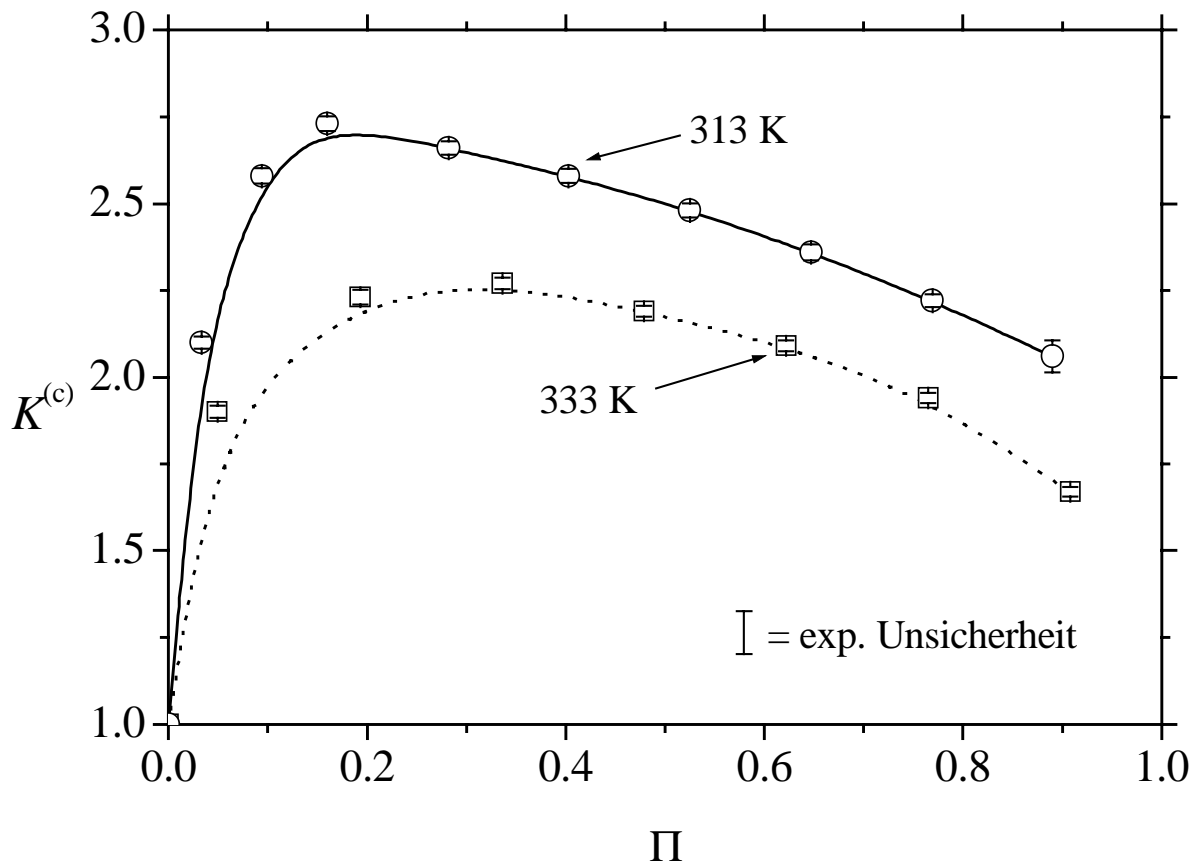


Abb. 3.20: Verteilung geringer Mengen Salicylalkohol ($c_{\text{Sy}} < 0.7 \text{ g / dm}^3$) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol.

3.5.2 Verteilung von chemisch ähnlichen Naturstoffen im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol

Die Untersuchungen sollten zeigen, ob auch schwierige Trennprobleme mit dem vorgestellten Extraktionsverfahren gelöst werden können. Da Ethen ein pH-neutrales Gas ist, sollen sie auch die Grundlage für Untersuchungen zum Einfluss des pH-Werts der koexistierenden flüssigen Extraktionsphasen L_1 und L_2 liefern. Die Verteilungsmessungen im System Ethen + Wasser + 2-Propanol fanden bei 293 und 333 K im Druckbereich vom unteren zum oberen kritischen Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V statt (7.5 bis 12.5 MPa bei 293 K

und 12.5 bis 16.5 MPa bei 333 K). Die Ergebnisse sind in den Tab. C.10 bis C.15 im Anhang C.2.2 zusammengefasst.

Die Messungen wurden bei Naturstoffkonzentrationen in einer flüssigen Phase kleiner als 3 g / dm^3 durchgeführt (vgl. Tab. C.10 bis C.15). Der Einfluss der Naturstoffe auf das Phasenverhalten des ternären Grundsystems bei 293 K ist in der Abb. 3.21 gezeigt. Der linke Teil der Abbildung zeigt den Einfluss der Naturstoffkonzentration auf den „naturstofffreien“ Molenbruch von Ethen in den flüssigen Phasen L_1 und L_2 des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V und der rechte Teil zeigt den Einfluss auf die Dichte ρ . In beiden Darstellungen sind die Messwerte für das ternäre Grundsystem Ethen + Wasser + 2-Propanol (EWI) mit einer Ausgleichskurve verbunden. Im Falle der Verteilung von 2,5-Hexandiol (HD) ist ein merklicher Einfluss des Naturstoffs auf das phasenbildende Grundsystem – erwartungsgemäß besonders in der Nähe der kritischen Endpunkte – zu beobachten. Hexandiol lag in beiden flüssigen Phasen mit einer annähernd gleichen Konzentration (bis zu 2.5 g / dm^3) vor. Aus den Abbildungen ist erkennbar, dass diese geringe Konzentration ausreicht, um den oberen und unteren kritischen Endpunkt zu höheren Drücken zu verschieben. Der Einfluss der anderen untersuchten Naturstoffe auf das phasenbildende Dreiphasengleichgewicht ist nicht so stark, so dass in der Abbildung nicht zwischen den einzelnen Naturstoffen unterschieden werden muss. Der Grund für den geringeren Einfluss dieser Naturstoffe ist zum einen, dass 2,5-Hexandion (AA), welches sich ähnlich wie Hexandiol auf die flüssigen Phasen verteilt, nur bis zu einer maximalen Konzentration von 1.2 g / dm^3 in einer flüssigen Phase vorlag. Zum anderen liegen die weiteren untersuchten Naturstoffe aufgrund ihrer hydrophilen Eigenschaften hauptsächlich in der wasserreichen Phase L_1 vor (vgl. unten); dies scheint das phasenbildende System weniger stark zu beeinflussen. Aus den Vergleichen und den Erläuterungen zu Systemen mit nahekritischem Kohlendioxid (vgl. Kap. 3.5.1) lässt sich folgern, dass eine Verteilung von Naturstoffen im ternären System nahekritisches Ethen + Wasser + org. hydrophiles Lösungsmittel selbst bei geringen Naturstoffkonzentrationen zu einer merklichen Beeinflussung des Phasenverhaltens des Grundsystems führen kann. Systeme mit nahekritischem Ethen reagieren somit auf kleine Änderungen stärker als Systeme mit nahekritischem Kohlendioxid (siehe auch Anhang B.2 sowie Kap. 3.3).

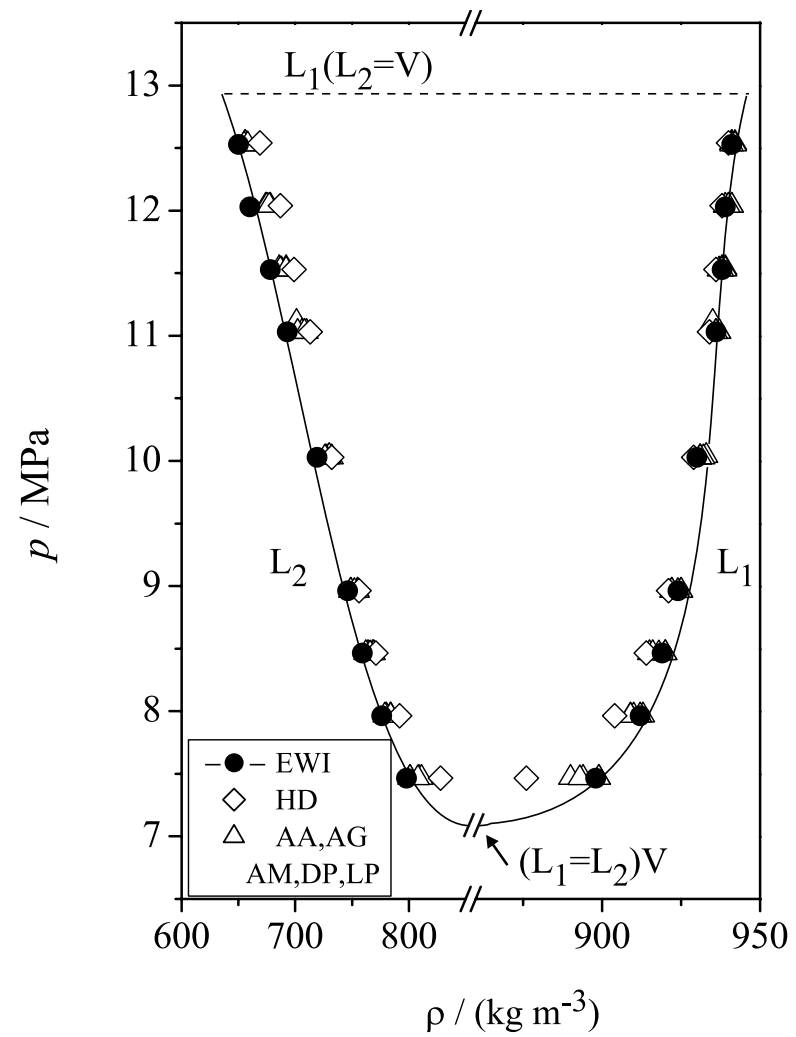
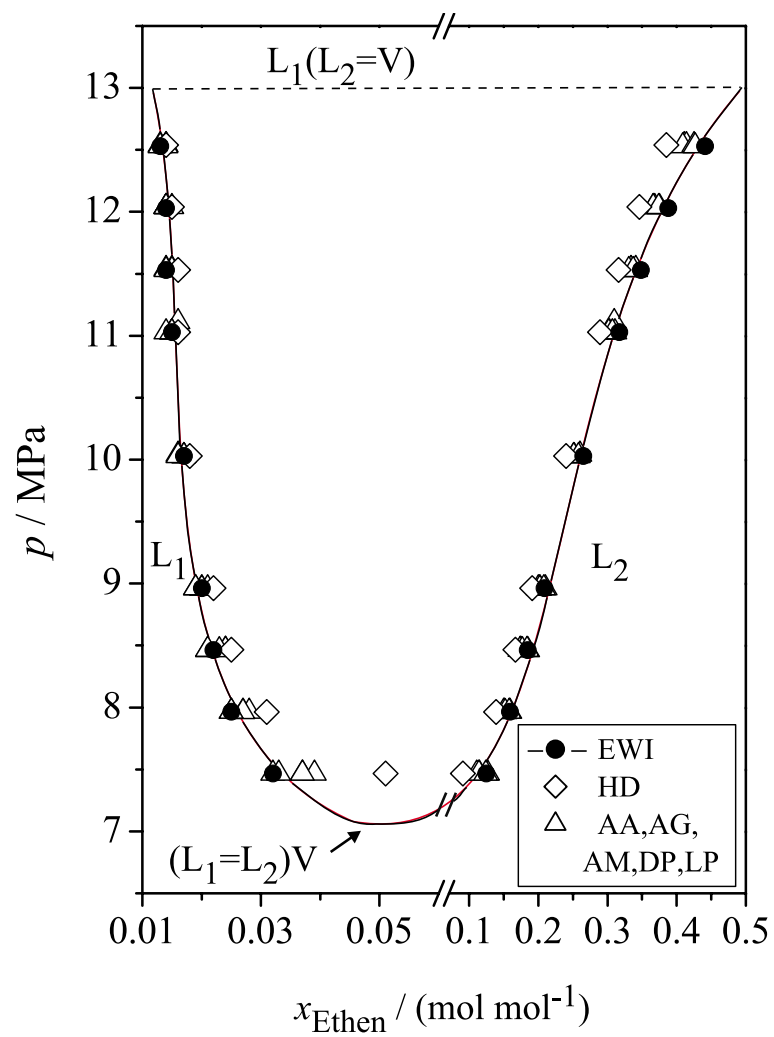


Abb. 3.21: Messwerte für den ggf. „naturstofffreien“ Molenbruch von Ethen in den flüssigen Phasen L_1 und L_2 des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V (links) und die Dichte der flüssigen Phasen (rechts) im System Ethen + Wasser + 2-Propanol (+ Naturstoff) bei 293 K: Ergebnisse für das ternäre Grundsystem (EWI) und bei der Verteilung von Naturstoffen (2,5-Hexandiol (HD), 2,5-Hexandion (AA), N-Acetyl-D-Glukosamin (AG), N-Acetyl-D-Mannosamin (AM), D- und L-Phenylalanin (DP, LP); vgl. Tab. C.10 bis C.15).

- **Verteilung von 2,5-Hexandiol und 2,5-Hexandion**

Das optisch aktive 2,5-Hexandiol (vgl. Abb. 3.22) wird bei der asymmetrischen Synthese enantiomerenreiner Verbindungen eingesetzt. Die Substanz wird i. d. R. fermentativ gewonnen, wobei der Ausgangsstoff 2,5-Hexandion ist (vgl. Abb. 3.22), welches im Laufe der Fermentation zweifach zum Hexandiol reduziert wird (Kragl, 1997 und 1999). Die Aufarbeitung von 2,5-Hexandiol aus der Fermentationsbrühe stellt ein großes Problem dar, da sich die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften von Hexandiol ebenso wie beim Ausgangsstoff 2,5-Hexandion weitgehend die Waage halten (vgl. unten).

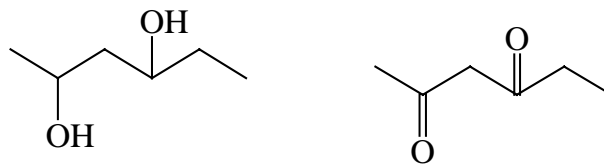


Abb. 3.22: Strukturformeln von 2,5-Hexandiol (links) und 2,5-Hexandion (rechts).

Die Messergebnisse für die Verteilung von 2,5-Hexandiol bzw. 2,5-Hexandion auf die flüssigen Phasen L_1 und L_2 im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K sind in den Abb. 3.23 und 3.24 zusammengestellt (vgl. auch Tab. C.10 und Tab. C.11).

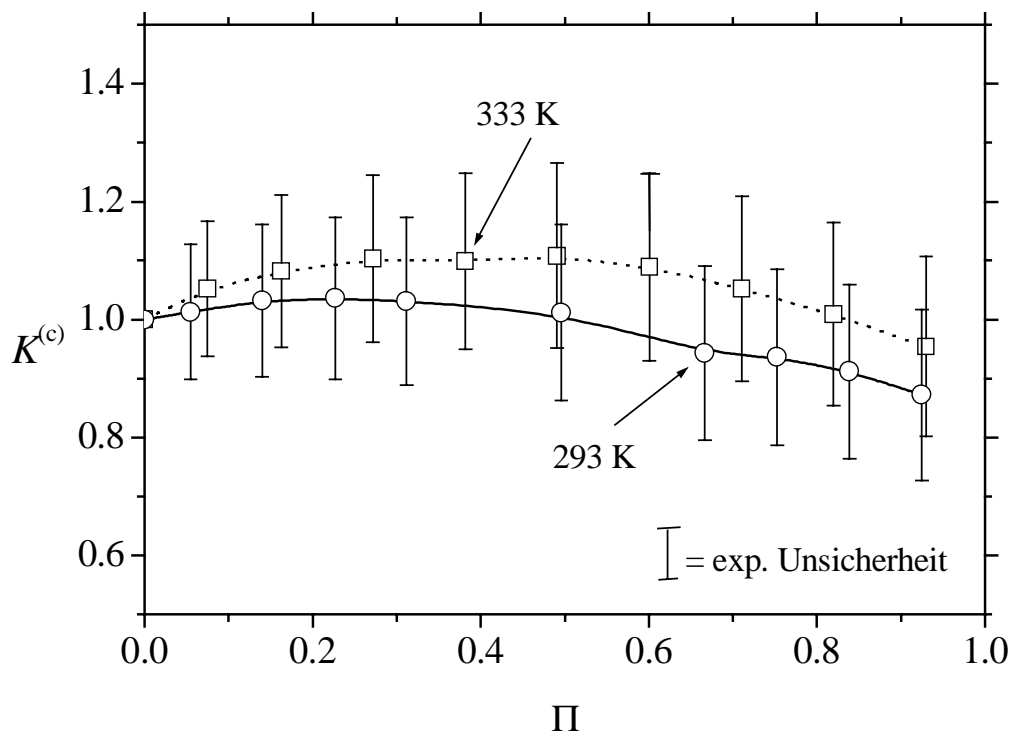


Abb. 3.23: Verteilung geringer Mengen 2,5-Hexandiol ($c_{\text{HD}} < 2.5 \text{ g / dm}^3$) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol.

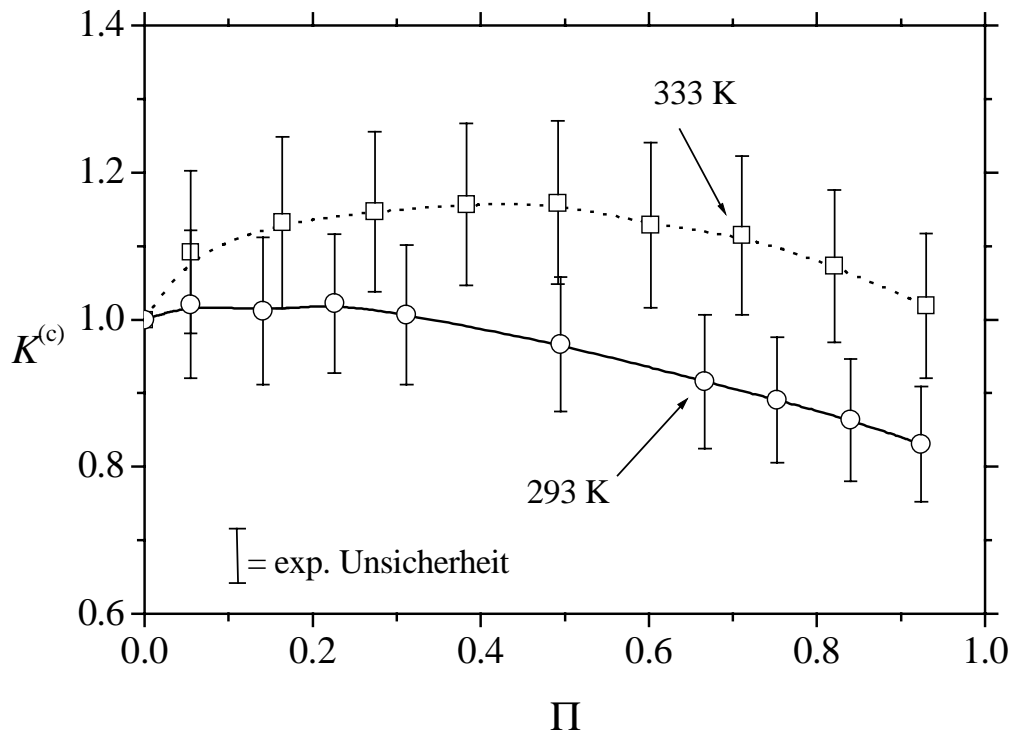


Abb. 3.24: Verteilung geringer Mengen 2,5-Hexandion ($c_{AA} < 1.2 \text{ g / dm}^3$) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol.

Für beide untersuchten Stoffe steigt der Verteilungskoeffizient bei einer festen Temperatur zunächst beim Erhöhen des Drucks leicht auf bis zu 1.2 an, bevor er dann auf ungefähr 0.9 (bei 293 K) bzw. auf einen Wert nahe eins (bei 333 K) abfällt. Beide untersuchten Stoffe zeigen somit bezüglich des Verteilungskoeffizientenverlaufs ein leicht hydrophobes Verhalten. Allerdings bewegen sich die Verteilungskoeffizienten so nahe bei eins, dass es unter Beachtung des Messfehlers über den kompletten Druckbereich vom unteren bis zum oberen kritischen Endpunkt unklar bleibt, ob beide Stoffe sich gleichermaßen auf die beiden Phasen verteilen. Die Abb. 3.25 enthält zur weiteren Veranschaulichung der Messergebnisse einen Vergleich der Verteilungskoeffizienten bei 293 K. Es ist zu erkennen, dass der Verteilungskoeffizient von Hexandion meistens etwas über dem Wert für Hexandiol liegt; Aufgrund der Messgenauigkeit kann jedoch auch ein umgekehrter Befund nicht ausgeschlossen werden.

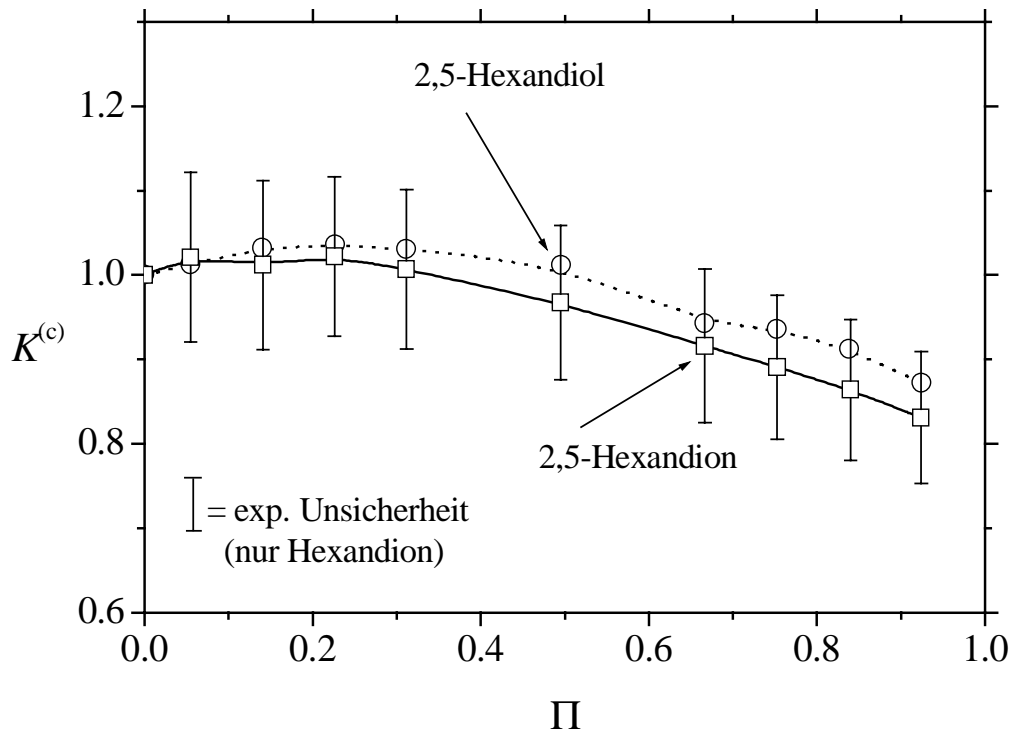


Abb. 3.25: Vergleich der Verteilung geringer Mengen 2,5-Hexandiol bzw. 2,5-Hexandion auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 K.

Obwohl die Fehlerbalken recht groß sind, „knicken“ doch alle gezeigten Verteilungskurven beim Annähern an den unteren Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts ($\Pi \rightarrow 0$) ein, so dass von einer deutlich besseren Qualität der Messergebnisse, als es die Fehlerabschätzung vermuten lässt, auszugehen ist.

- **Verteilung von N-Acetyl-Glukosamin und N-Acetyl-Mannosamin**

N-Acetyl-Glukosamin und N-Acetyl-Mannosamin sind zwei Aminozucker, die bei der Synthese von N-Acetyl-Neuraminsäure aus Chitin auftreten (vgl. Abb. 3.26) (Beliczey und Kragl, 1997). N-Acetyl-Glukosamin ist die Monomereinheit von Chitin, der Struktureinheit des Chitinpanzers von Wirbellosen, wie z. B. Krebstieren, Insekten und Spinnen (Voet und Voet, 1995). N-Acetyl-Glukosamin kann durch Hydrolyse von Chitin hergestellt werden. Durch anschließende Epimerisation wird N-Acetyl-Mannosamin gebildet (vgl. Abb. 3.26), aus welchem unter Zuhilfenahme von Brenztraubensäure in einer enzymkatalysierten Reaktion (Aldolbildung) N-Acetyl-Neuraminsäure entsteht (Beliczey und Kragl, 1997). N-Acetyl-Neuraminsäure ist ein Aminozucker, der die endständige Position vieler Glykane (Polysaccharide) einnimmt, die in Glykoproteinen und Glykolipiden vorkommen (Voet und Voet, 1995).

N-Acetyl-Neuraminsäure ist ein Naturstoff, an dem ein großes wirtschaftliches Interesse besteht. Beim Herstellungsprozess ist vor allen Dingen die Trennung des Epimerengemisches N-Acetyl-Glukosamin / N-Acetyl-Mannosamin problematisch (Kragl, 1999), so dass beide Naturstoffe zur Bewertung des in der vorliegenden Arbeit betrachteten Hochdruckextraktionsverfahrens herangezogen werden.

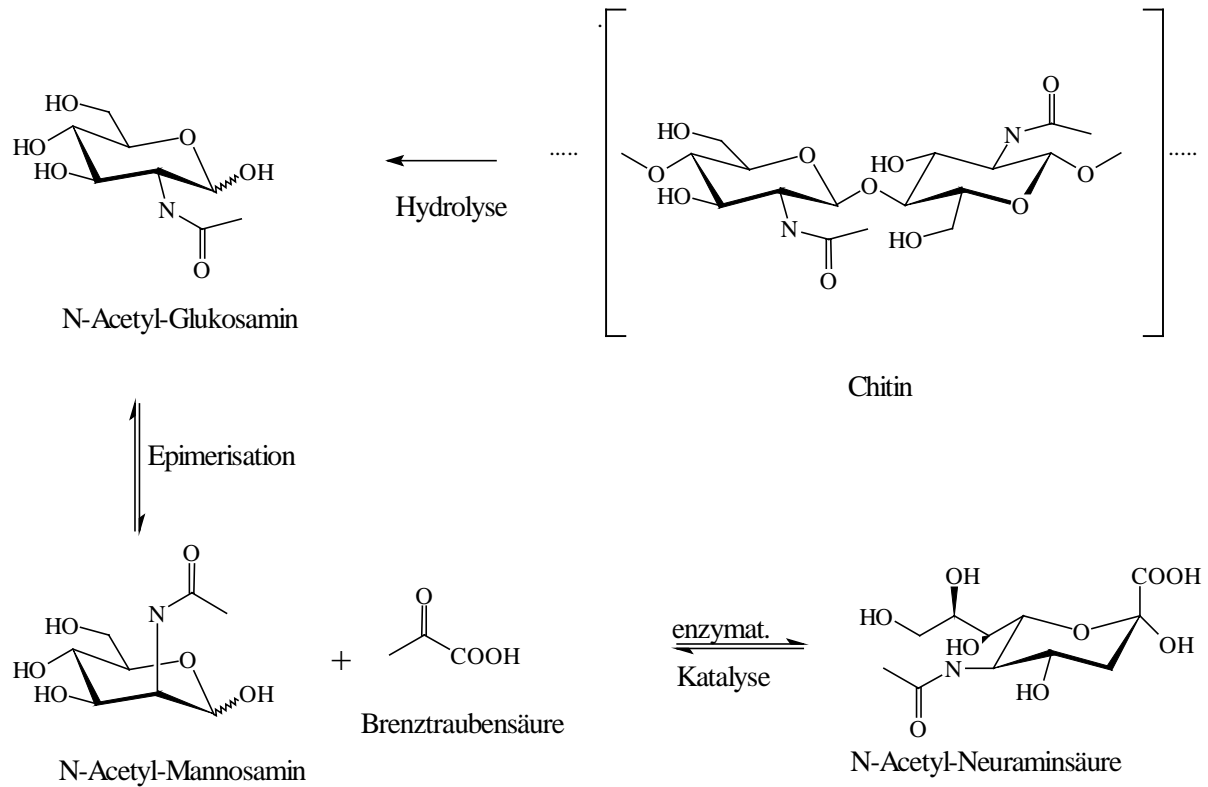


Abb. 3.26: Synthese von N-Acetyl-Neuraminsäure aus Chitin (Beliczey und Kragl, 1997).

Die Abb. 3.27 und die Abb. 3.28 zeigen die Messergebnisse für die Verteilung von N-Acetyl-Glukosamin bzw. N-Acetyl-Mannosamin auf die koexistierenden flüssigen Phasen (vgl. auch Tab. C.12 und Tab. C.13). Für beide untersuchten Aminozucker fällt der Verteilungskoeffizient mit steigendem Druck bei beiden untersuchten Temperaturen (293 und 333 K) von eins ausgehend rasch und stetig ab. Aus diesem Grund ist in der Abb. 3.27 und der Abb. 3.28 die Ordinatenenteilung logarithmisch gewählt. Der kleinste gemessene Verteilungskoeffizient $K^{(c)}$ liegt bei allen Isothermen bei etwa 0.05. Der sich hier zeigende Verlauf der Verteilungskoeffizienten ist typisch für hydrophile Übergangskomponenten (vgl. Kap. 2.5). Der Abb. 3.27 und der Abb. 3.28 ist weiterhin zu entnehmen, dass der Einfluss der Temperatur auf die Verteilung gering ist.

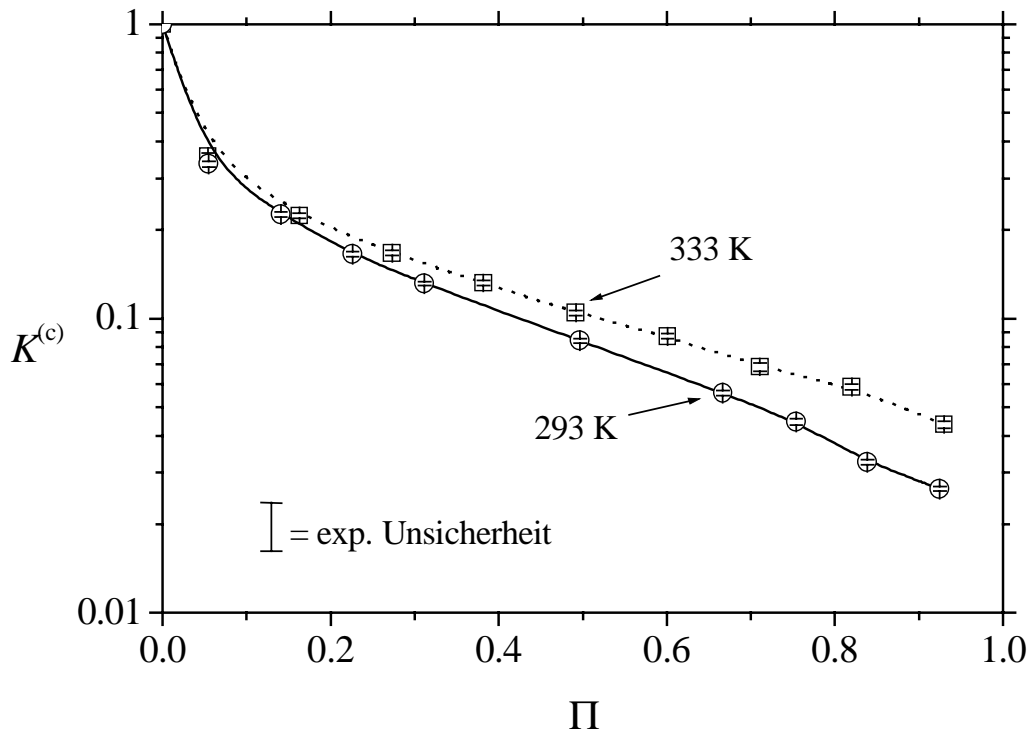


Abb. 3.27: Verteilung geringer Mengen N-Acetyl-Glucosamin ($c_{AG} < 1.3 \text{ g/dm}^3$) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol.

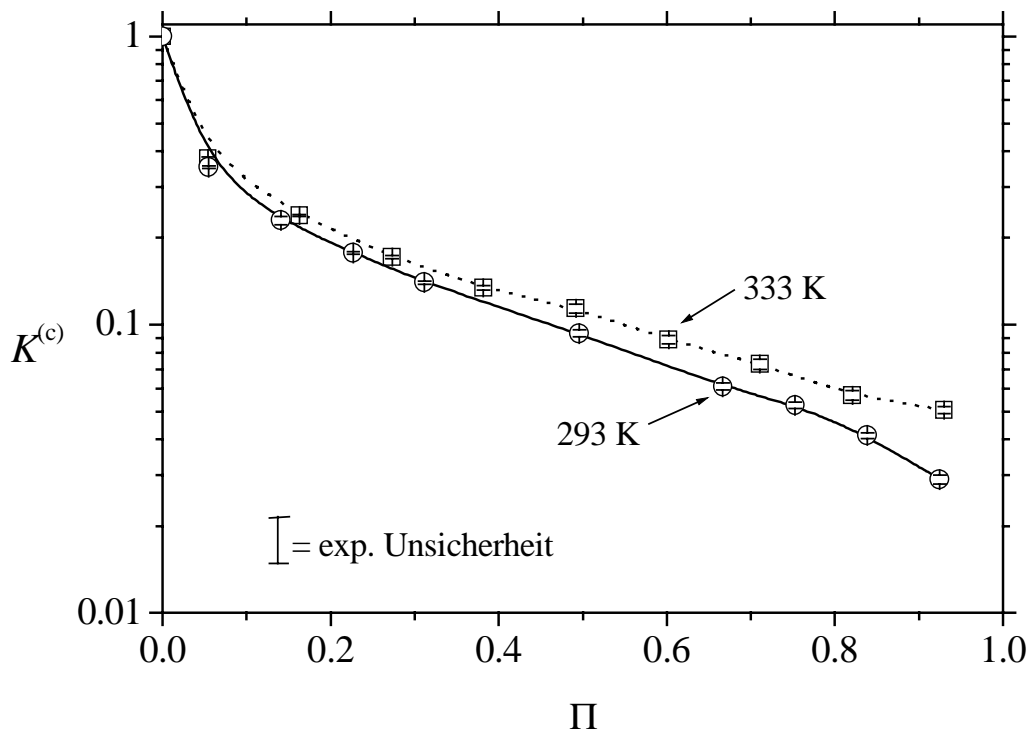


Abb. 3.28: Verteilung geringer Mengen N-Acetyl-Mannosamin ($c_{AM} < 1.5 \text{ g/dm}^3$) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol.

Es lässt sich bei beiden Aminosuckern ein leicht erhöhter Verteilungskoeffizient bei 333 K im Vergleich zu 293 K beobachten. Der geringe Temperatureinfluss auf die Messergebnisse ist darauf zurückzuführen, dass sich die sog. „Binodalkurven“ und „Flüssig-flüssig-Konoden“ des ternären Grundsystems bei 293 und 333 K kaum unterscheiden (vgl. Kap. 3.4.2). Der Unterschied der Verteilungskoeffizienten zwischen den beiden Aminosuckern liegt im Bereich der Messgenauigkeit (vgl. Abb. 3.29), so dass eine Trennung der beiden Naturstoffe mit dem hier vorgestellten Verfahren nicht möglich sein dürfte. Es ist allerdings sehr gut möglich, die Stoffe in eine wässrige Lösung zu extrahieren oder aus einer wässrigen Lösung dieser Aminosucker hydrophobe Verunreinigungen zu entfernen.

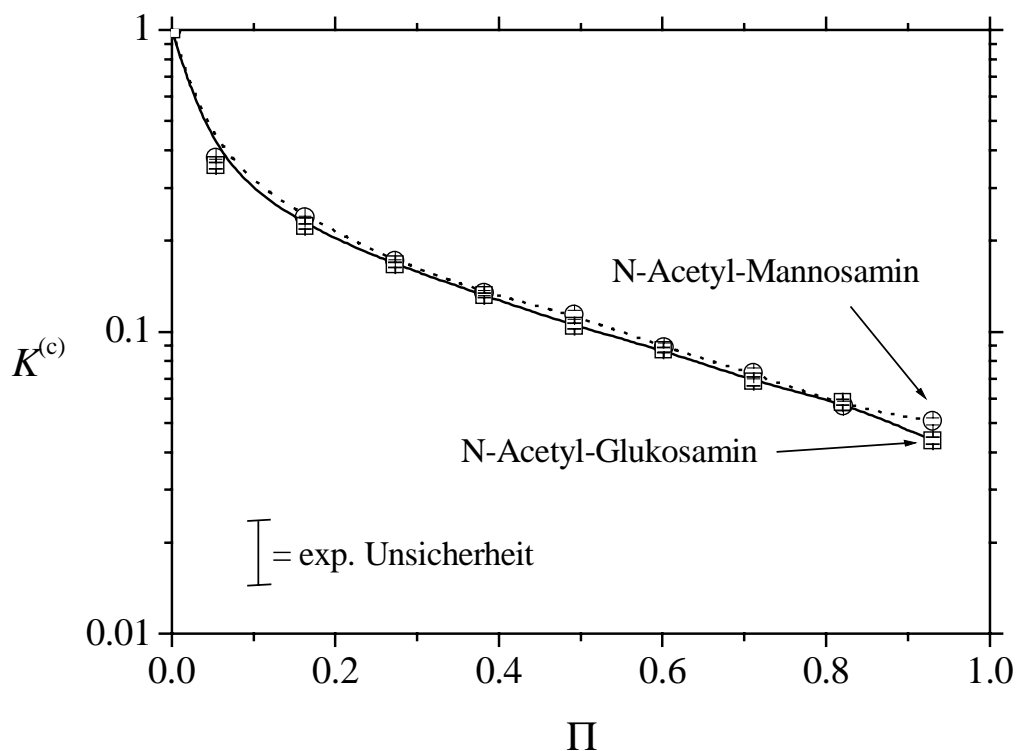


Abb. 3.29: Vergleich der Verteilung geringer Mengen N-Acetyl-Glucosamin bzw. N-Acetyl-Mannosamin auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 333 K.

- **Verteilung von D- und L-Phenylalanin**

Den Abschluss der Verteilungsmessungen mit Paaren von chemisch ähnlichen Naturstoffen bilden die stellungsisomeren Aminosäuren D- und L-Phenylalanin (vgl. Abb. 3.30). L-Phenylalanin ist eine für den menschlichen Organismus essentielle Aminosäure (Voet und Voet, 1995), die in der Futter- und Nahrungsmittelindustrie eingesetzt wird. Sie wird entweder fermentativ oder mit Hilfe eines stereoselektiven Katalysators hergestellt (Gerhartz, 1985). D-Phenylalanin kommt in der Natur nicht vor, wird aber als Stereoisomer von L-

Phenylalanin mit Hilfe eines selektiven Katalysators hergestellt und als Ausgangssubstrat in der biotechnologischen Grundlagenforschung benutzt.

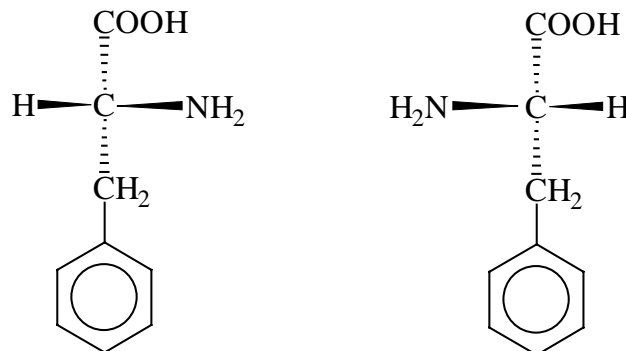


Abb. 3.30: Strukturformeln von D-Phenylalanin (links) und L-Phenylalanin (rechts) in Form der Fischer-Projektion.

Die Messergebnisse für die Verteilung von D- bzw. L-Phenylalanin auf die Phasen L_1 und L_2 im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Grundsystems nahekritisches Ethen + Wasser + 2-Propanol sind analog zu den zuvor vorgestellten Ergebnissen in den Abb. 3.31 bis Abb. 3.33 zusammengestellt (vgl. auch Tab. C.14 und Tab. C.15).

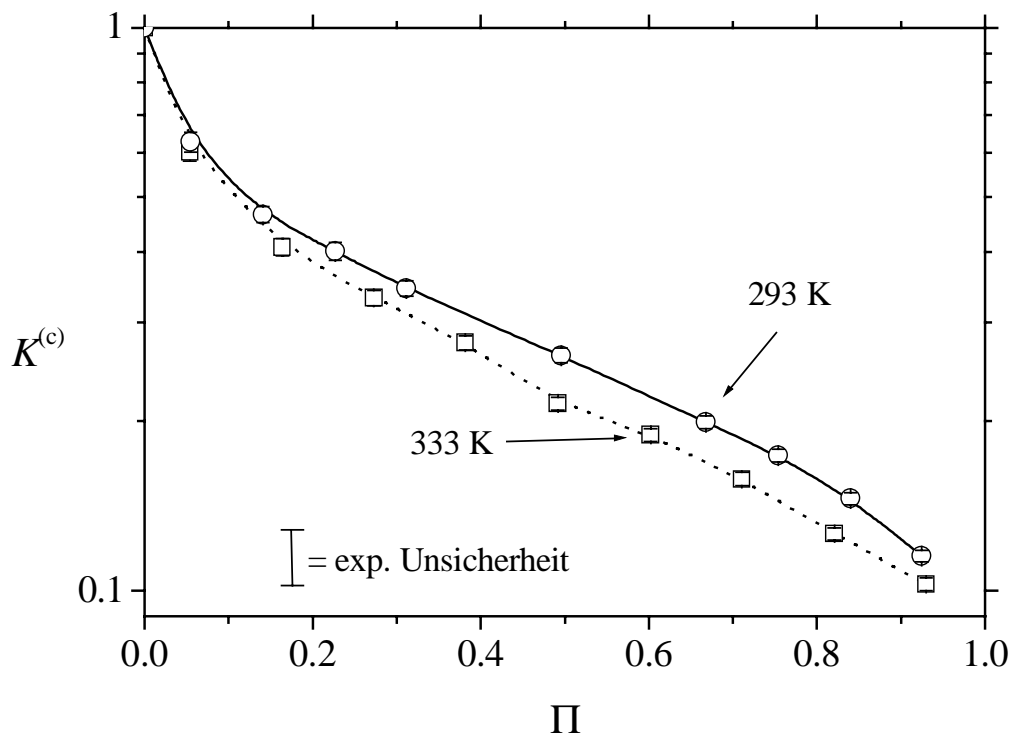


Abb. 3.31: Verteilung geringer Mengen D-Phenylalanin ($c_{DP} < 2.7 \text{ g/dm}^3$) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol.

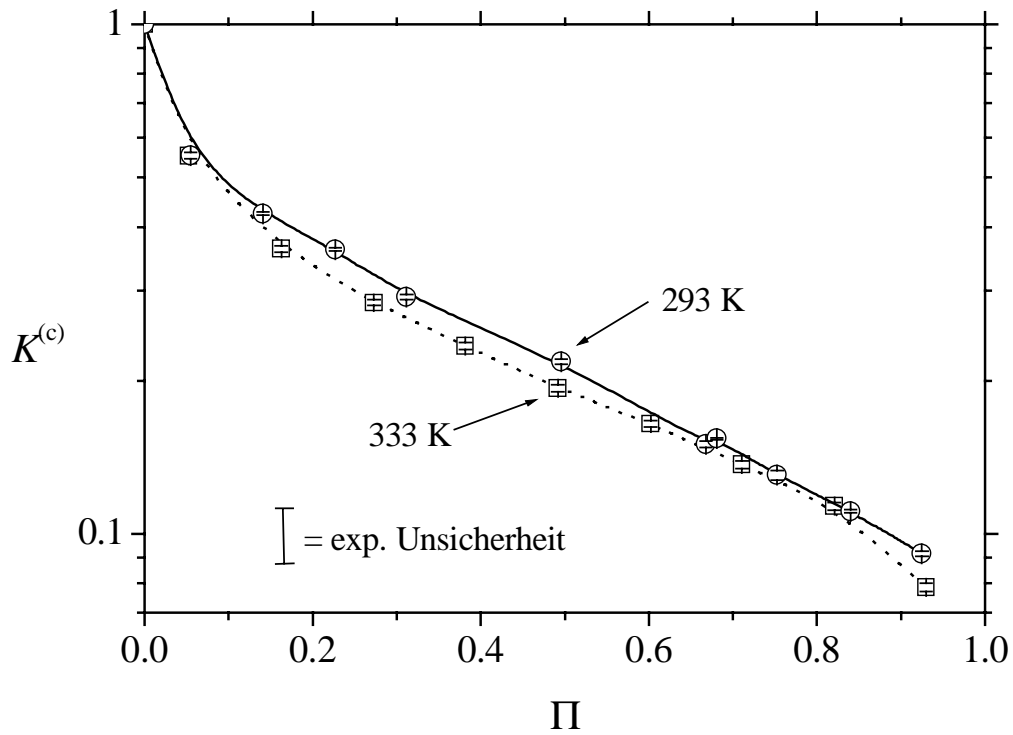


Abb. 3.32: Verteilung geringer Mengen L-Phenylalanin ($c_{LP} < 3.0 \text{ g / dm}^3$) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol.

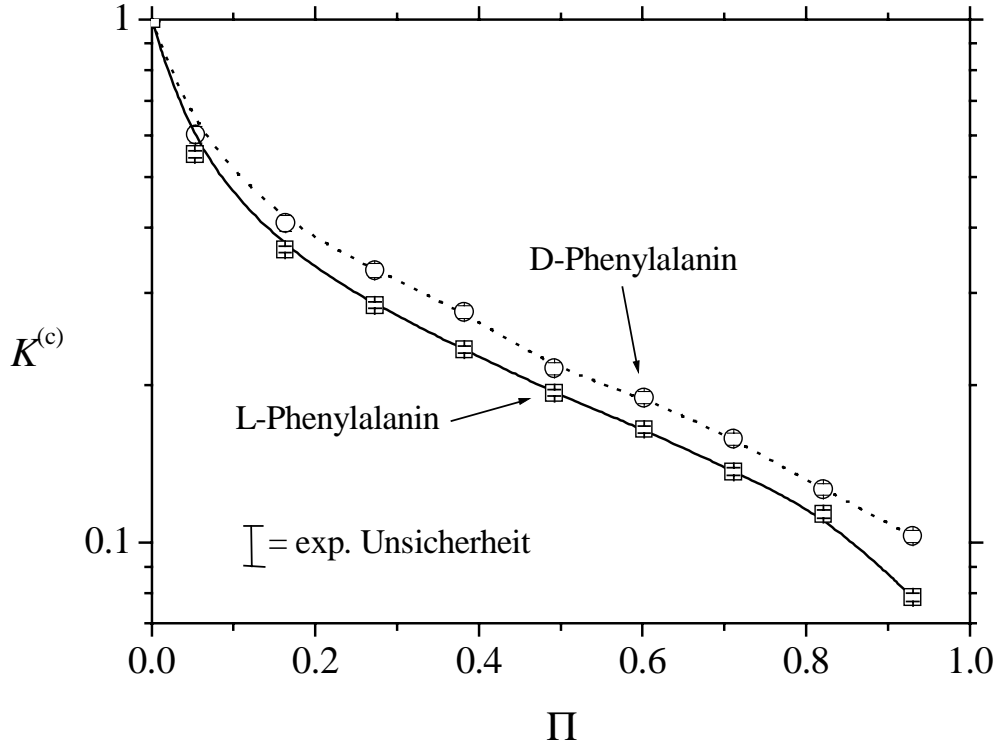


Abb. 3.33: Vergleich der Verteilung geringer Mengen D- bzw. L-Phenylalanin auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 333 K.

Auch bei diesem Stoffpaar fällt der Verteilungskoeffizient beim Erhöhen des Drucks von $K^{(c)} = 1$ ausgehend stark ab, so dass wiederum eine halblogarithmische Auftragung gewählt wurde. Die beiden Aminosäuren sind wie die untersuchten Aminosäuren stark hydrophil. Der kleinste gemessene Verteilungskoeffizient liegt um 0.1. Auch bei diesem Naturstoffpaar ist die Verteilung zum einen kaum temperaturabhängig (vgl. Abb. 3.31 und Abb. 3.32) und zum anderen sind die Ergebnisse der Verteilung für beide Stereoisomere im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu identisch (vgl. Abb. 3.33). Eine Trennung beider Aminosäuren ist somit mit dem hier vorgestellten Verfahren vermutlich nicht möglich. Allerdings kann wie im Falle der untersuchten Aminosäuren eine Aufreinigung einer wässrigen Lösung dieser Aminosäuren stattfinden, sowie eine Rückextraktion in eine wässrige Phase.

3.5.3 Schlussfolgerungen aus den Naturstoffverteilungsmessungen

In der vorliegenden Arbeit wurde zuerst die Verteilung von drei Naturstoffen bzw. Modellkomponenten auf koexistierende flüssigen Phasen L_1L_2 im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol bestimmt. Alle dabei betrachteten Naturstoffe sind hydrophob, d. h. der Verteilungskoeffizient ist größer als eins und steigt beim Erhöhen des Druckes vom $UKEP(p)$ ausgehend zuerst an, durchläuft dann ein Maximum und fällt daraufhin leicht wieder ab. Alle drei Naturstoffe können daher gut mit dem hier vorgestellten Extraktionsverfahren aus einer wässrigen Phase in eine organische Phase extrahiert werden.

Der Großteil der Verteilungsmessungen wurde im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol durchgeführt, wobei besonders die Möglichkeit der Trennung chemisch ähnlicher Naturstoffe bzw. Modellkomponenten untersucht wurde. Das untersuchte Komponentenpaar Hexandiol / Hexandion weist über den gesamten Druckbereich einen Verteilungskoeffizienten nahe eins auf. Bei diesem Stoffpaar eliminieren sich hydrophile und hydrophobe Wechselwirkungen weitgehend. Die zwei weiteren untersuchten Naturstoffpaare L- / D-Phenylalanin sowie N-Acetyl-Glukosamin / N-Acetyl-Mannosamin sind stark hydrophil, d. h. ihr Verteilungskoeffizient nimmt beim Erhöhen des Druckes kontinuierlich ab. Auch bei jedem dieser Stoffpaare sind die Verteilungskoeffizienten nahezu identisch. Als Fazit der Untersuchungen zur Trennung chemisch ähnlicher Naturstoffe bleibt festzuhalten, dass hydrophile, chemisch ähnliche Naturstoffpaare eher schwer bis gar nicht auf die vorgeschlagene Weise zu trennen sind. Die Trennung der beiden hydrophoben Naturstoffe Digitoxin und Digoxin ist dem gegenüber aber möglich (Adrian et al. 2000).

Mit den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind wichtige Grundlagen zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes der koexistierenden flüssigen Phasen auf die

Naturstoffextraktion geschaffen. So zeigt sich, dass auch mit nahekritischem pH-neutralem Ethen ein Flüssigphasensplit inkl. Naturstoffverteilung zu bewerkstelligen ist. Allerdings reagieren ternäre Grundsysteme mit nahekritischem Ethen sensibler auf die Zugabe einer kleinen Naturstoffmenge, als dies Grundsysteme mit nahekritischem Kohlendioxid tun.

4 Ergebnisse der Modellierung

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Modellierung des Phasengleichgewichts der binären Randsysteme, der phasenbildenden ternären Grundsysteme mit dem nahekritischen Gas Ethen und der Naturstoffverteilung zusammengestellt. Bezüglich der Modellierung der Phasengleichgewichte mit Kohlendioxid als nahekritischem Gas sei auf die Arbeit von Adrian (1997) verwiesen.

4.1 Binäre Systeme

Für die Berechnung ternärer und quaternärer Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte mit Hilfe kubischer Zustandsgleichungen werden binäre Wechselwirkungsparameter benötigt. Diese werden üblicherweise an experimentell bestimmte Phasengleichgewichte der binären Randsysteme angepasst. Da die Modelle i. d. R. nur binäre Wechselwirkungsparameter enthalten, kann dann das ternäre und quaternäre Phasenverhalten vorhergesagt werden.

Zur Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter wird die Abweichung zwischen experimentellen Daten und Rechenwerten minimiert. Dazu wird in der vorliegenden Arbeit eine Zielfunktion ZF_{bin} , basierend auf relativen Abweichungen zwischen experimentell und rechnerisch bestimmten Variablen¹⁰¹, jeweils gewichtet mit einem Faktor g , formuliert¹⁰²:

$$ZF_{\text{bin}} = \sum_{n=1}^{N_D} \left[\underbrace{g_T \left(\frac{T_{\text{exp}} - T_{\text{ber}}}{T_{\text{exp}}} \right)^2 + g_p \left(\frac{p_{\text{exp}} - p_{\text{ber}}}{p_{\text{exp}}} \right)^2 + g_{x_1} \left(\frac{x_{1,\text{exp}} - x_{1,\text{ber}}}{x_{1,\text{exp}}} \right)^2 + g_{y_2} \left(\frac{y_{2,\text{exp}} - y_{2,\text{ber}}}{y_{2,\text{exp}}} \right)^2}_{\text{RES}(n)} \right]_n \quad (4.1)$$

Bei der Anpassung der Wechselwirkungsparameter an binäre Hochdruck-Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte werden i. d. R. Temperatur T und Flüssigphasenzusammensetzung x_i vorgegeben und Druck p und Dampfzusammensetzung y_i berechnet (T,x -Vorgabe).¹⁰³

¹⁰¹Die Summe der gewichteten, quadrierten relativen Abweichungen eines Datenpunktes wird in der vorliegenden Arbeit als Residuum des Datenpunktes n (RES(n)) bezeichnet.

¹⁰²Der Index (1) steht hier z. B. für das Gas und der Index (2) für z. B. das organische Lösungsmittel.

¹⁰³Bei der Auswertung der Zielfunktion ZF_{bin} werden folglich die Abweichungen im Druck p und i. d. R. der Anteil des organischen Lösungsmittels in der Dampfphase y_2 berücksichtigt, d. h. alle Gewichtungsfaktoren außer g_p und g_{y_2} werden null gesetzt. Da bei Temperaturen nahe der Raumtemperatur in der Gasphase der untersuchten Binärsysteme meist nur ein geringer Anteil des organischen Lösungsmittels bzw. Wasser vorhanden ist, erhält man für y_2 deutlich größere relative Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung als für den Druck p . Diese ungleichmäßige relative Gewichtung wurde analog zur Vorgehensweise von Wendland (1994) durch eine unterschiedliche Gewichtung der entsprechenden Abweichungen ausgeglichen (hier: $g_p = 5$ und $g_{y_2} = 1$).

Abweichend davon wurden in der vorliegenden Arbeit im binären System Ethen + Wasser Druck und Temperatur vorgegeben.¹⁰⁴ In den wässrig-organischen Binärsystemen wurden die Wechselwirkungsparameter sowohl ausgehend von Glg. (4.1) als auch ausgehend von einer modifizierten Zielfunktion (vgl. Kap. 4.1.3 und Anhang D.2.1) angepasst.

Für die Korrelation mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung wurden die in Kap. 2.6.2 erwähnten Mischungsregeln verwendet. Die zur Korrelation notwendigen Reinstoffparameter sind für alle in der vorliegenden Arbeit relevanten Stoffe im Anhang D.1 und die enthaltenen Wechselwirkungsparameter (mehrerer Mischungsregeln) in der Tab. D.2 im Anhang D.2 zusammengestellt. Die Tabelle D.3 im Anhang D.2 enthält einen Vergleich zwischen experimentell ermittelten und berechneten Phasengleichgewichten.

Für alle interessierenden binären Randsysteme (mit Ausnahme des Systems Ethen + 2-Propanol) liegen in der Literatur Messwerte zum Phasengleichgewicht vor. In den folgenden Unterkapiteln werden diese Messwerte mit den Korrelationen verglichen.

4.1.1 Ethen + Wasser

Der Anhang A.3.1 beinhaltet eine Zusammenstellung sämtlicher verfügbarer Daten zum Hochdruck-Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht dieses Systems. Aus den wenigen Datensätzen wurden (aufgrund des eingeschränkten Druck- und Temperaturbereichs) nur drei isotherme Sätze – vgl. Anhang D.2 Tab. D.3 – zur Korrelation ausgewählt. Die Abb. 4.1 zeigt beispielhaft ein Ergebnis der Korrelation dieser Messdaten mit einer Mischungsregel (Huron-Vidal-Typ, HV2m-MR). Bei Vorgabe von Druck und Temperatur liegt die durchschnittliche relative Abweichung zwischen Korrelation und Experiment für die Molenbrüche x_{Ethen} und y_{Wasser} bei ungefähr 3.5 %. Im Vergleich zu den Mischungsregeln vom Huron-Vidal-Typ zeigen die konzentrationsabhängigen Mischungsregeln (PaR-MR, Sa-MR) sowie die vdW-MR einen falschen Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit von Ethen in Wasser. Bei Verwendung dieser Mischungsregeln liefert die Zustandsgleichung mit steigender Temperatur eine Zunahme der Löslichkeit von Ethen in Wasser. Dies widerspricht den experimentellen Beobachtungen. Bei Verwendung der vdW-MR ergeben sich Zahlenwerte für die Löslichkeit von Ethen in Wasser, die immer einige Größenordnungen geringer als die experimentellen Ergebnisse sind.

¹⁰⁴Da die gegenseitige Löslichkeit von Ethen und Wasser sehr gering ist, führt die Vorgabe von Temperatur und Flüssigphasenzusammensetzung zu sehr großen Abweichungen im Druck, wohingegen eine Vorgabe von Druck und Temperatur zu etwa gleich großen relativen Abweichungen für den Ethengehalt x_1 der Flüssigphase und den Wassergehalt y_2 der Gasphase führt. Diese Abweichungen werden dann in der Zielfunktion (ZF_{bin}) berücksichtigt (hier: $g_{x1} = 1$ und $g_{y2} = 1$).

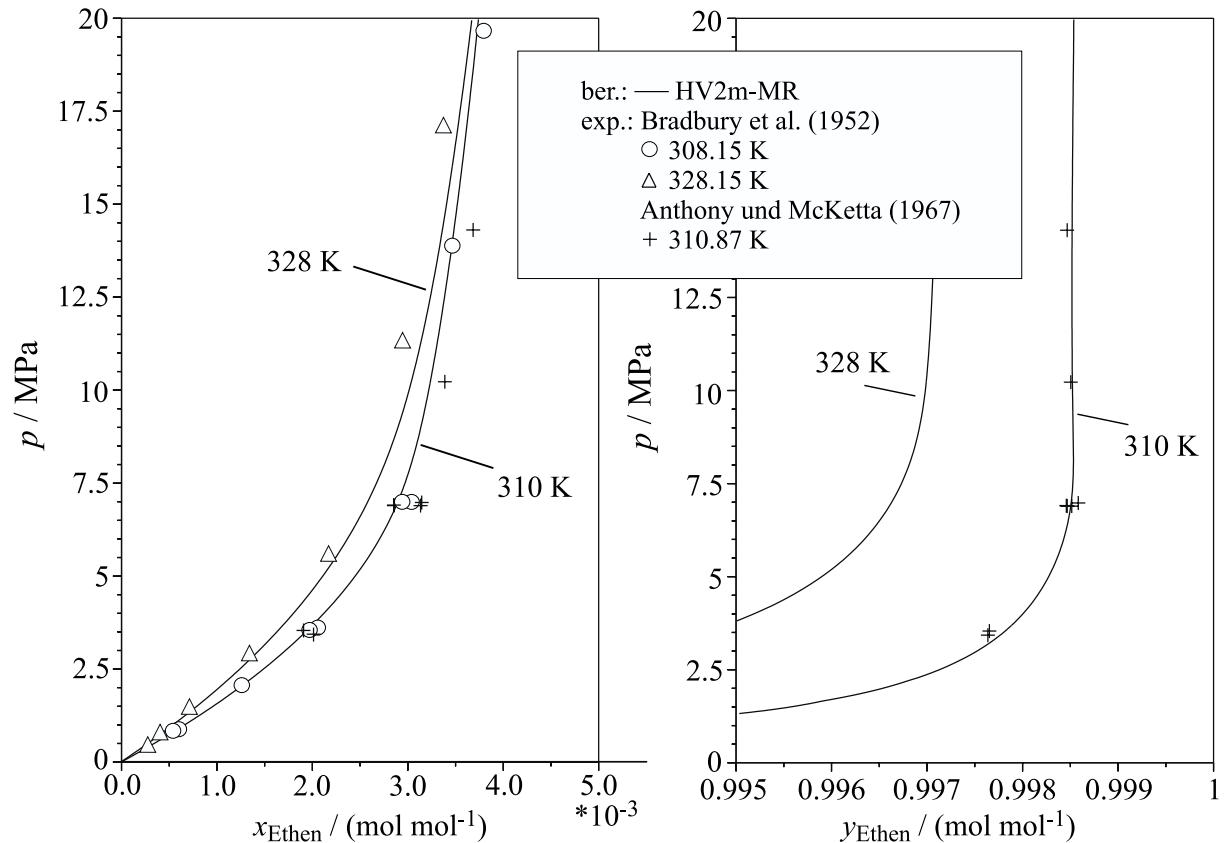


Abb. 4.1: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im binären System Ethen + Wasser: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten mit der Peng-Robinson-EoS unter Benutzung der HV2m-MR (Parameter siehe Tab. D.2).

4.1.2 Ethen + (1-Propanol bzw. 2-Propanol)

Die Korrelation des Hochdruck-Phasenverhaltens des binären Systems Ethen + 1-Propanol gestaltet sich ebenso schwierig wie die zuvor beschriebene, da auch für dieses System nur wenige Literaturangaben zum Hochdruckphasengleichgewicht vorliegen (vgl. Tab. D.3). Die Abb. 4.2 zeigt eine Übersicht über das Phasenverhalten im für die vorliegende Arbeit interessierenden Temperatur- und Druckbereich. Man erkennt, dass ein Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V und bei höheren Drücken ein Flüssig-flüssig-Gleichgewicht auftritt.¹⁰⁵ Eine Anpassung an die Messwerte des Hochdruck-flüssig-flüssig-Gleichgewichts (L_1L_2) bei 283.65 K (Jaglom, 1953) konnte mit dem zur Verfügung stehenden Programm nicht erfolgen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass im Bereich des Dreiphasen- und des Flüssig-flüssig-Gebietes die Mischungslücke überschätzt wird^{106,107}.

¹⁰⁵Im Anhang A.3.2 ist das Phasenverhalten detailliert erörtert.

¹⁰⁶Dieses wird ebenfalls als allgemeines Phänomen bei der Modellierung mit kubischen EoS von Adrian (1997) berichtet.

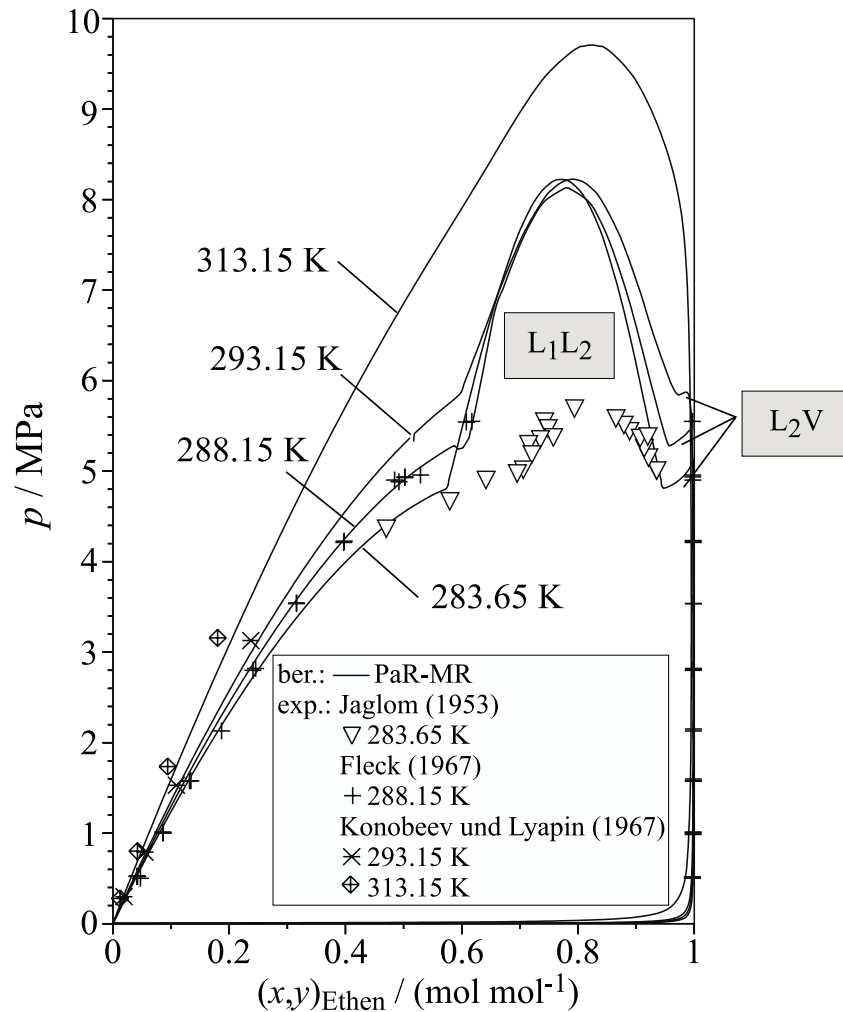


Abb. 4.2: Phasenverhalten des Systems Ethen + 1-Propanol bei Temperaturen unter und oberhalb des OKEP(T): Vergleich von Mess- mit Rechenwerten der Peng-Robinson-EoS unter Benutzung der PaR-MR (Parameter siehe Tab. D.2).

Alle zweiparametrischen Mischungsregeln liefern Fehler in ähnlicher Größe (6 % relativ im Druck p und Molenbruch $y_{1\text{-Propanol}}$ bei einer T, x -Vorgabe). Mit der dreiparametrischen HV-MR ist eine bessere Korrelation der Siede- und Taulinie möglich, allerdings ergeben sich sehr viele teilweise sehr unterschiedliche Parameterkombinationen, die sogar zu unterschiedlichen Typen des Phasenverhaltens führen: Mit den meisten Mischungsregeln ergibt sich ein Phasenverhalten nach Typ III. Im Fall der HV-MR erhält man allerdings je nach Parametersatz ein Phasenverhalten nach Typ III oder Typ V (vgl. auch Anhang A.3.2). Beachtenswert (und typisch für die Modellierung mit einer kubischen EoS) ist, dass das Auftreten einer Dreiphasenlinie L_1L_2V inklusive OKEP(T) mit zu null gesetzten Wechselwirkungsparametern bei der Verwendung einer konzentrationsabhängigen

¹⁰⁷Vergrößerungen von Teilbereichen der Abb. 4.2 sind im Anhang D.2.2 zusammengestellt.

Mischungsregel oder der vdW-MR, welche Glg. (2.20) gehorchen, möglich ist. Der dabei berechnete OKEP(T) liegt mit 294.0 K und 5.97 MPa im Bereich der Ergebnisse der anderen Korrelationen (293.2-294.4 K und 5.89-5.99 MPa).¹⁰⁸

In Ermangelung von Messdaten für Hochdruckphasengleichgewichte mussten die binären Wechselwirkungsparameter des Systems Ethen + 1-Propanol für das System Ethen + 2-Propanol übernommen werden. Weitere Erläuterungen hierzu sind im Anhang D.2.3 zusammengestellt.

4.1.3 Wasser + (1- bzw. 2-Propanol)

Wasser ist sowohl mit 1- als auch mit 2-Propanol vollständig mischbar. Das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht zeigt ein azeotropes Verhalten. Die Abb. 4.3 zeigt beispielhaft die Ergebnisse der Korrelation des Phasenverhaltens von Wasser + 1-Propanol (linke Seite) und Wasser + 2-Propanol (rechte Seite). Die Ergebnisse für das System Wasser + 2-Propanol wurden von Wendland (1994) übernommen. Die binären Wechselwirkungsparameter des Systems Wasser + 1-Propanol wurden mit einer von Glg. (4.1) abweichenden modifizierten Zielfunktion (vgl. Anhang D.2.1) bestimmt. Die Wechselwirkungsparameter sowie relativen Abweichungen zwischen Mess- und Rechenergebnissen sind in den Tab. D.2 und Tab. D.3 zusammengestellt. Die Güte der Korrelation ist zufriedenstellend, u. a. wird die Lage des azeotropen Punktes in beiden Fällen korrekt beschrieben.

¹⁰⁸Auch im binären System Kohlendioxid + Wasser wird mit zu null gesetzten Wechselwirkungsparametern bei Verwendung einer Mischungsregel, die Glg. (2.20) gehorcht, eine Dreiphasenlinie vorhergesagt (vgl. Adrian, 1997).

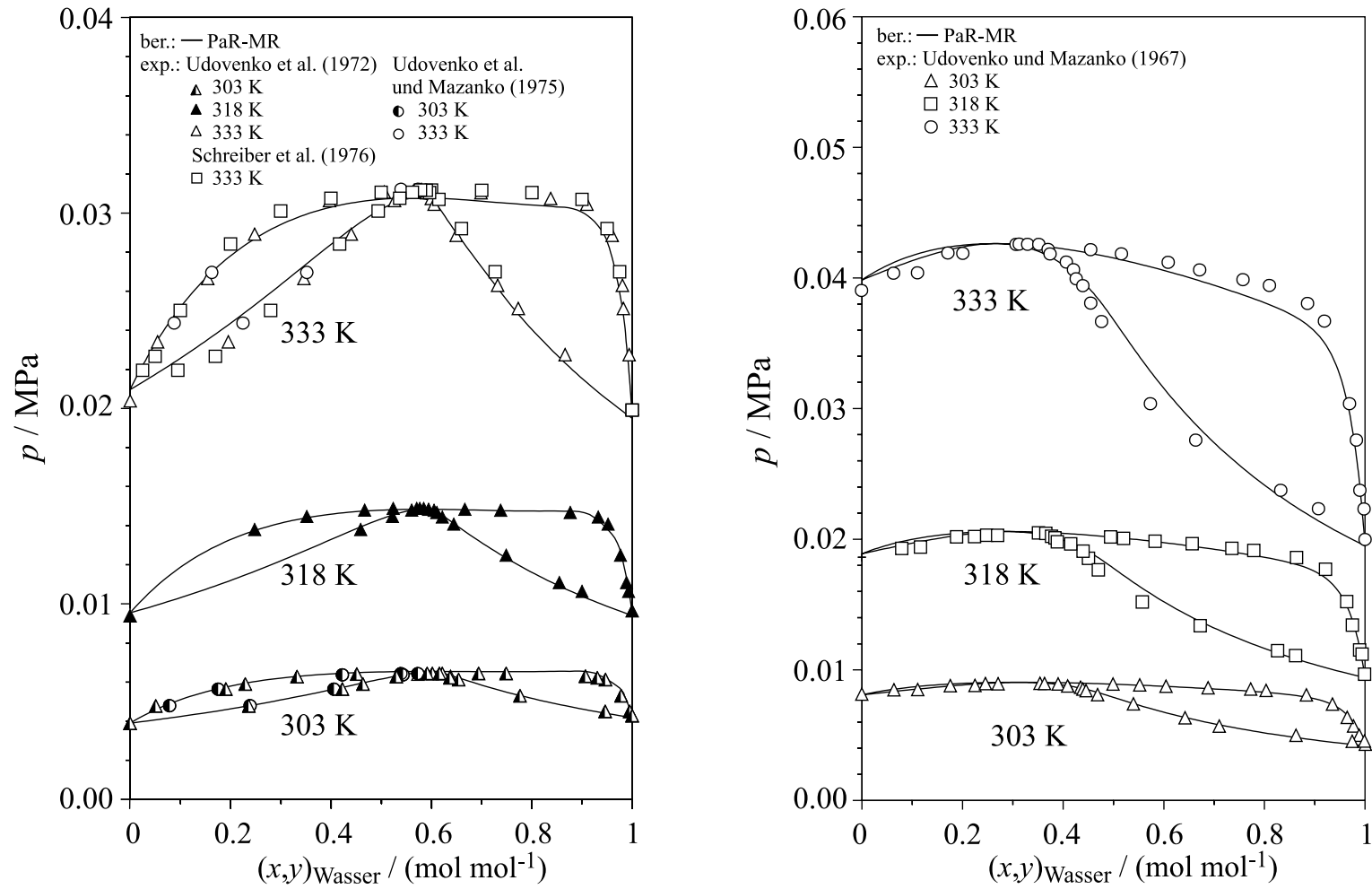


Abb. 4.3: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser + 1-Propanol (linke Seite) und Wasser + 2-Propanol (rechte Seite, übernommen von Wendland, 1994): Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (Peng-Robinson-EoS mit PaR-MR, Parameter siehe Tab. D.2).

4.2 Ternäre Systeme

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Modellierung bzw. Korrelation des druckabhängigen ternären fluiden Phasenverhaltens mit dem nahekritischen Gas Ethen diskutiert. Das besondere Interesse liegt bei einer guten Wiedergabe der Zusammensetzungen der im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V koexistierenden Phasen.¹⁰⁹ Die Modellierung findet wie bei der Arbeit von Wendland (1994) und Adrian (1997) mit Hilfe der Peng-Robinson EoS statt. Die Ergebnisse dieser Arbeiten zur Beschreibung des ternären Phasenverhaltens nahekritisches Gas + Wasser + hydrophiles organisches Lösungsmittel (vgl. z. B. Adrian et. al, 1998) sind: Die Peng-Robinson EoS ist in den meisten Fällen in der Lage, das komplizierte Phasenverhalten allein auf der Grundlage von Reinstoffdaten und experimentellen Ergebnissen zum Phasengleichgewicht der entsprechenden Binärsysteme qualitativ richtig vorherzusagen.¹¹⁰ Eine quantitative Vorhersage gelingt aber i. d. R. weder für die Zusammensetzung des Dreiphasengleichgewichts noch für die kritischen Endpunktlinien. Eine quantitativ richtige Wiedergabe des ternären Phasenverhaltens konnte Adrian (1997) durch (ausschließliches) Anpassen der binären Wechselwirkungsparameter an die ternären Dreiphasengleichgewichte erreichen. Hierbei handelt es sich dann allerdings „nur noch“ um eine Korrelation, wobei die Beschreibung der Phasengleichgewichte der binären Randsysteme deutlich verschlechtert wird. Die Beschreibung der binären Randsysteme kann wiederum verbessert werden, wenn die Wechselwirkungsparameter simultan sowohl an binäre als auch an ternäre Daten angepasst werden. Allerdings wird dann wiederum das Mehrphasengleichgewicht der ternären Systeme schlechter beschrieben.

Zur Parameteranpassung an ausschließlich ternäre Messwerte werden jeweils Temperatur und Druck vorgegeben und folgende Zielfunktion ZF_{ter} minimiert.¹¹¹

$$ZF_{\text{ter}} = \sum_{n=1}^{N_D} \left[\sum_{j=1}^{N_P} \left(\sum_{i=1}^{N_C} \left(g_{ij} \left(\frac{x_{i,\text{exp}}^{(j)} - x_{i,\text{rech}}^{(j)}}{x_{i,\text{exp}}^{(j)}} \right) \right)^2 \right) \right]_n \quad \text{mit } N_C = N_P = 3 \quad (4.2)$$

¹⁰⁹Für die Modellierung des ternären Phasenverhaltens im System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol, in dem neben kritischen Endpunktlinien auch Vierphasengleichgewichte und trikritische Punkte im relevanten Druck- und Temperaturbereich auftreten, sei auf die Arbeit von Adrian (1997) verwiesen.

¹¹⁰Eine Ausnahme bildet das ternäre System Kohlendioxid + Wasser + 2-Propanol.

¹¹¹Die Wichtungsfaktoren g_{ij} für die Abweichungen im Molenbruch der $i = 3$ Komponenten in den $j = 3$ Phasen werden i. d. R. gleich eins gesetzt. Wenn keine Messwerte für die Gasphase V vorliegen, werden die entsprechenden Wichtungsfaktoren zu null gesetzt.

Zur Parameteranpassung an binäre und ternäre Daten wird die gewichtete Summe aus den Zielfunktionen ZF_{bin} (vgl. Glg. (4.1)) für alle binären Randsysteme „BS“ und ZF_{ter} in Form der Zielfunktion ZF_{terbin} minimiert.

$$ZF_{\text{terbin}} = N_{\text{BS}} \cdot g_{\text{ter}} \cdot ZF_{\text{ter}} + \sum_{s=1}^{N_{\text{BS}}} (g_{\text{bin},s} \cdot ZF_{\text{bin},s}) \quad (4.3)$$

mit N_{BS} = Anzahl der Binärsysteme, für die Messwerte zur Anpassung zur Verfügung stehen,

$$\text{und} \quad g_{\text{ter}} = \frac{N_{\text{D,ter}} + \sum_{s=1}^{N_{\text{BS}}} N_{\text{D,bin},s}}{N_{\text{D,ter}}} \quad \text{und} \quad g_{\text{bin},s} = \frac{N_{\text{D,ter}} + \sum_{s=1}^{N_{\text{BS}}} N_{\text{D,bin},s}}{N_{\text{D,bin},s}} \quad (4.4)$$

Die Messwerte ternärer Dreiphasengleichgewichte ($N_{\text{D,ter}}$) werden dabei genauso stark wie die Messwerte der binären Randsysteme gewichtet. Diese $N_{\text{D,bin},s}$ Messwerte der N_{BS} zur Modellierung herangezogenen binären Randsysteme werden untereinander der Größe ihrer Datensätze entsprechend gewichtet.

Weitere Hinweise zu den für die Modellierung benutzten Algorithmen und Programmpaketen sind im Anhang D.4 zusammengestellt.

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Vorhersage des ternären Phasenverhaltens, die Ergebnisse der simultanen Korrelation des binären und ternären Phasenverhaltens sowie der Ergebnisse der Korrelation des ternären Phasenverhaltens mit ausschließlich an das Verhalten ternärer Systeme angepasster Parameter zusammengestellt.

4.2.1 Ethen + Wasser + 1-Propanol

Es wurde die Peng-Robinson-EoS mit den Mischungsregeln vdW-MR, PaR-MR, Sa-MR, HV-MR, HV2-MR, HV2m-MR (vgl. Kap. 2.6.2) benutzt. Die Wechselwirkungsparameter für alle Vorhersage- / Korrelationsmethoden sind in der Tab. D.4 im Anhang D.3 zusammengestellt. Die Tab. D.5 enthält den Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten.

Die Beschreibung der Ergebnisse erfolgt überwiegend anhand berechneter oberer und unterer kritischer Endpunktlinien des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V in p,T -Diagrammen. Die Abb. 4.4 zeigt als Beispiel die Ergebnisse der Vorhersage des ternären Phasenverhaltens mit Wechselwirkungsparametern aus den binären Randsystemen (Abk. „bin“, vgl. Tab. D.4 und D.5): Nur die mit der HV2-MR berechnete OKEPL(p)- $L_1(L_2=V)$ verläuft in der Nähe der Messwerte für die OKEPL, alle weiteren Mischungsregeln überschätzen den maximalen

Druck, bei dem ein ternäres Dreiphasengleichgewicht auftritt, deutlich. Die Vorhersage für die $UKEPL(p)-(L_1=L_2)V$ ist ebenfalls unbefriedigend: Hier liefern nur die HV2m-MR, die PaR-MR und die Sa-MR in Teilen des interessierenden Temperaturbereichs (von 293-333 K) eine solche Grenzkurve. In allen anderen Fällen liefern die Parameter der Mischungsregeln im binären Randsystem Wasser + 1-Propanol im kompletten interessierenden Temperaturbereich entweder ein heteroazeotropes Verhalten oder ein Dreiphasengleichgewicht. Die Ursache für die sehr schlechte Beschreibung der UKEPL mit allen hier betrachteten Mischungsregeln liegt somit schon in der (teilweise) nicht korrekten Wiedergabe des Phasenverhaltens des binären Randsystems Wasser + 1-Propanol (vgl. Kap. 4.1.3 und Anhang D.2.1). Detaillierte p,T -Diagramme für alle untersuchten Mischungsregeln insbesondere mit Bezug auf den Verlauf der UKEPL sind im Anhang D.3.1 zusammengestellt.

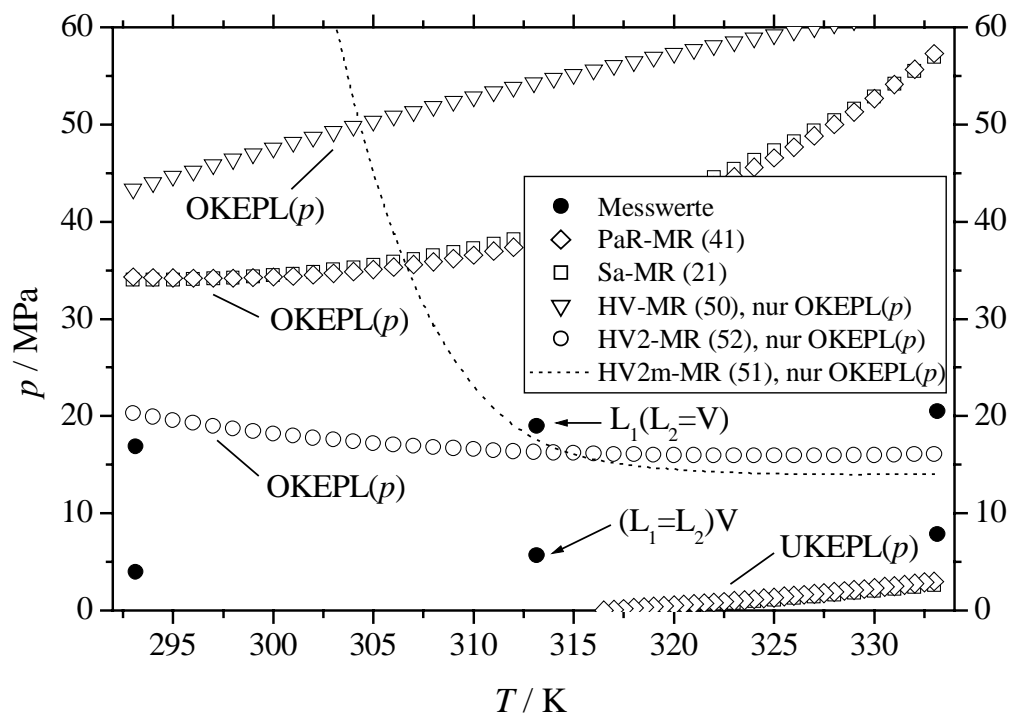


Abb. 4.4: Kritische Endpunktlinien im System Ethen + Wasser + 1-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (Peng-Robinson-EoS mit verschiedenen Mischungsregeln, Parameter (vgl. Tab. D.4) aus Anpassung an binäre Daten (bin)).

In einer neuen Anpassung an Messwerte des binären Randsystems Wasser + 1-Propanol (vgl. Kap. 4.1.3 und Anhang D.2.1) wurde das Problem der nicht korrekten Vorhersage eines binären Heteroazeotropes oder Dreiphasengleichgewichts im System Wasser + 1-Propanol vermieden. Die Abb. 4.5 zeigt die sich mit den neuen (binären Wasser + 1-Propanol-) Wechselwirkungsparametern ergebenden Vorhersagen (Abk.: „binneu“) für die ternären kritischen Endpunktlinien (bzgl. der Wechselwirkungsparameter siehe Tab. D.4 und bzgl. des Fehlers der Vorhersage siehe Tab. D.5). Für die PaR-MR, die Sa-MR und die HV2-MR ist

jetzt im interessierenden Temperaturbereich die UKEPL vorhanden und die OKEPL ist zu ein wenig niedrigeren Drücken (im Vergleich zur vorhergehend beschriebenen Modellierung) verschoben. Bei der Modellierung mit der HV-MR ist die OKEPL allerdings zu weitaus höheren Drücken verschoben.

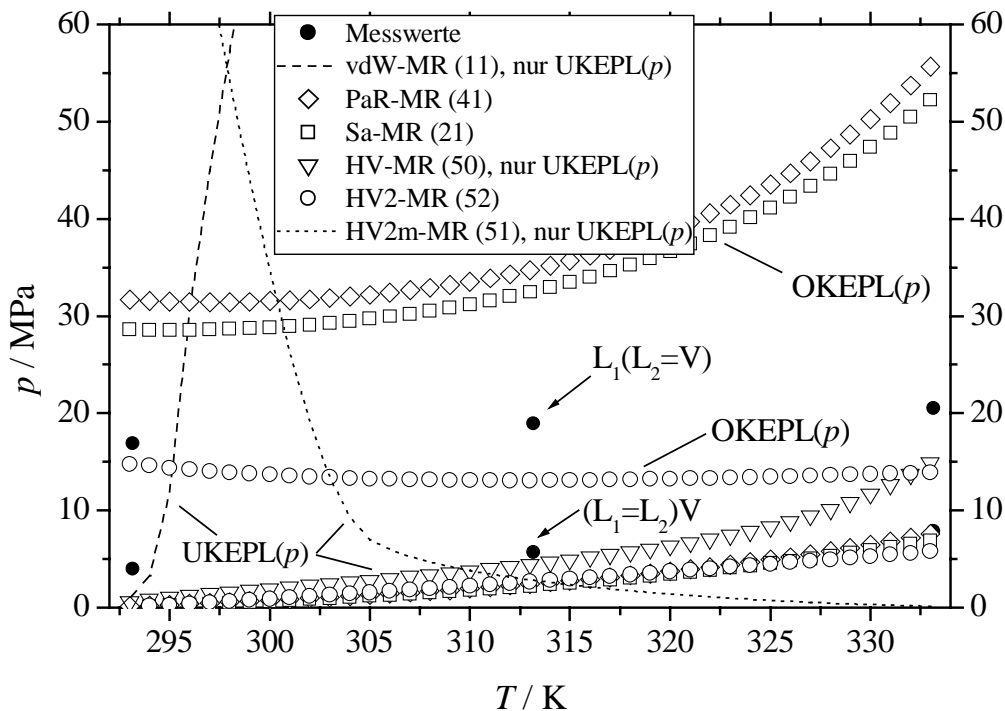


Abb. 4.5: Kritische Endpunktlinien im System Ethen + Wasser + 1-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (Peng-Robinson-EoS mit verschiedenen Mischungsregeln, Parameter (vgl. Tab. D.4) aus Anpassung an binäre Daten unter Vermeidung eines wässrig / organischen Flüssigphasensplits im gezeigten Temperaturbereich im binären Randsystem Wasser + 1-Propanol (binneu)).

Bei beiden Methoden liegt i. d. R. der relative Fehler der Vorhersage eines Molenbruches in einer der drei Phasen des L_1L_2V -Gleichgewichts $\Delta x_i^{(j)}/x_i^{(j)}$ weit über 20 %. Bei der „neuen“ Modellierung ist er sogar größer als bei der „alten“. Eine quantitative Beschreibung kann (wie schon von Adrian (1997) gezeigt) nur mit Hilfe der Korrelation (vgl. oben) der ternären Dreiphasengleichgewichte erreicht werden: Die Abb. 4.6 zeigt das Ergebnis für den Fall, dass die binären Wechselwirkungsparameter simultan an binäre Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte und ternäre Dreiphasengleichgewichte (Abk.: „terbin“) angepasst worden. Die Abbildung zeigt eine deutliche Verbesserung gegenüber den zuvor beschriebenen Modellierungsergebnissen. Alle berechneten kritischen Endpunktlinien verlaufen nun nahezu parallel zur Abszisse, und der Druckbereich, in dem ein ternärer Flüssig-flüssig-Phasensplit auftritt, wird nur um etwa 20 % - je nach Mischungsregel - über- bzw. unterschätzt. Auch die relativen Abweichungen in der Zusammensetzung des ternären Dreiphasengleichgewichts $\Delta x_i^{(j)}/x_i^{(j)}$ liegen nun für fast alle untersuchten Mischungsregeln unter 25 %. Eine Ausnahme

davon zeigt, wie zu erwarten war, die einparametrische vdW-MR. Bei dieser Mischungsregel beträgt der Fehler ungefähr 30 %. Für die dreiparametrische HV-MR sind im Anhang zwei Parametersätze angegeben (vgl. Tab. D.4 und Tab. D.5), die deutlich unterschiedliche relative Fehler $\Delta x_i^{(j)}/x_i^{(j)}$ der einzelnen Zusammensetzungen liefern, in der Summe aber einen ähnlichen Wert der Fehlerfunktion (vgl. Glg. (4.3)) besitzen. Die dreiparametrische Huron-Vidal-Mischungsregel erweist sich somit auch bei der Beschreibung der ternären Systeme als nicht eindeutig. Durch die simultane Korrelation des ternären und binären Phasenverhaltens verschlechtert sich die Beschreibung der binären Randsysteme im Vergleich zur ausschließlich binären Korrelation merklich. Besonders die Beschreibung des Randsystems Ethen + Wasser (vgl. Tab. D.5) verschlechtert sich dramatisch, so sind z. B. relative Abweichungen im Wassergehalt der Gasphase (y_2) von weit über 100 % zu beobachten. Jedoch ist der Wassergehalt in der Gasphase sehr gering (vgl. Kap. 4.1.1).

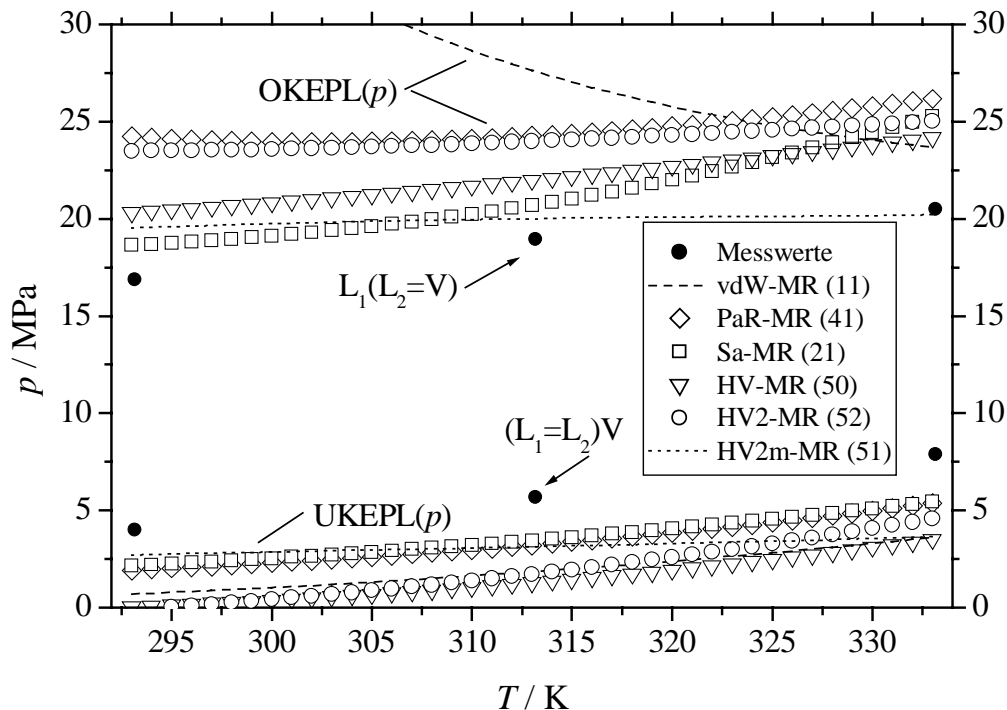


Abb. 4.6: Kritische Endpunktlinien im System Ethen + Wasser + 1-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (Peng-Robinson-EoS mit verschiedenen Mischungsregeln, Parameter (vgl. Tab. D.4) aus der simultanen Anpassung an binäre und ternäre Daten (terbin)).

Eine bessere Beschreibung des ternären Phasenverhaltens zeigen die in der Abb. 4.7 dargestellten Ergebnisse. Dabei wurden die binären Wechselwirkungsparameter ausschließlich an Messwerte für das ternäre Dreiphasengleichgewicht angepasst (Abk.: „ter“). Der relative Fehler bei der Beschreibung eines Molenbruchs in einer der Phasen des Dreiphasengleichgewichts $\Delta x_i^{(j)}/x_i^{(j)}$ beträgt etwa 10 %. Dies ist in Anbetracht der Komplexität

des Phasenverhaltens und des recht einfachen Modellierungsansatzes als sehr gut zu bezeichnen. Bei diesem Vorgehen verschlechtert sich jedoch die Beschreibung des binären Phasenverhaltens weiter.

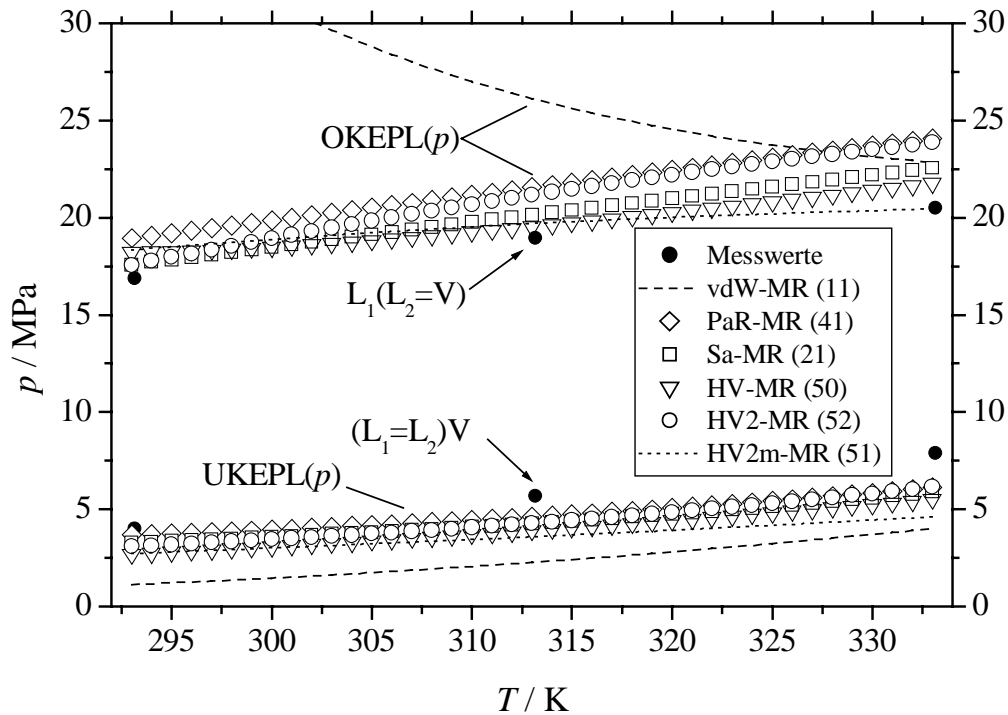


Abb. 4.7: Kritische Endpunktlinien im System Ethen + Wasser + 1-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (Peng-Robinson-EoS mit verschiedenen Mischungsregeln, Parameter (vgl. Tab. D.4) aus der ausschließlichen Anpassung an ternäre Messwerte (ter)).

Die Abb. 4.8 zeigt zusammenfassend für einen Messpunkt des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V das Ergebnis der Modellierungen für die in der vorliegenden Arbeit gewählten Vorhersage- bzw. Korrelationsmethoden.

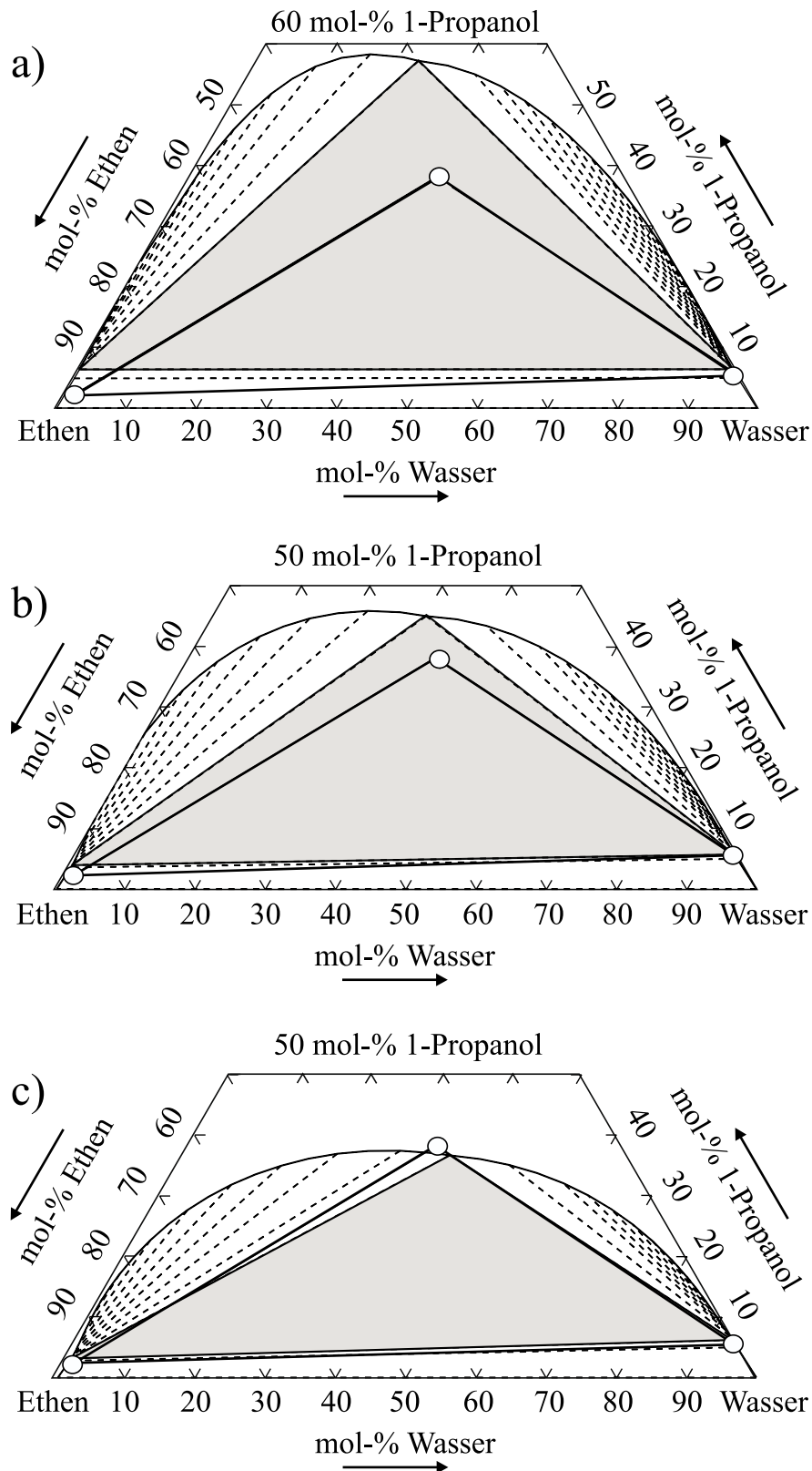


Abb. 4.8: Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V im System Ethen + Wasser + 1-Propanol bei 293 K und 8.1 MPa: Vergleich von Messwerten der vorliegenden Arbeit (O) mit Rechenwerten. (Peng-Robinson-EoS plus PaR-MR; Parameter aus der Anpassung an binäre Daten (a) unter Vermeidung eines wässrig / organischen Flüssigphasensplits im binären Randsystem Wasser + 1-Propanol, der Anpassung an binäre und ternäre (b) bzw. ternäre Daten (c), Parameter siehe Tab. D.4.)

4.2.2 Ethen + Wasser + 2-Propanol

Für die Vorhersage bzw. Korrelation des Phasengleichgewichts dieses ternären Systems wurden mit Ausnahme der HV2m-MR (vgl. unten) alle auch in der zuvor beschriebenen Modellierung verwendeten Mischungsregeln benutzt. Die (angepassten) Wechselwirkungsparameter für alle Vorhersage- / Korrelationsmethoden sind in der Tabelle D.6 im Anhang D.3 zusammengestellt. Die Tab. D.7 enthält den Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten. Da für das binäre Randsystem Ethen + 2-Propanol keine Messwerte vorliegen (vgl. Kap. 4.1.2), erfolgt der Vergleich nur für die beiden anderen Randsysteme.

Die Modellierungsergebnisse sind wiederum in Form von p,T -Diagrammen zusammengestellt. Die Abb. 4.9 enthält die Ergebnisse der Vorhersage des ternären Phasenverhaltens ausschließlich aus dem Phasenverhalten der binären Randsysteme.

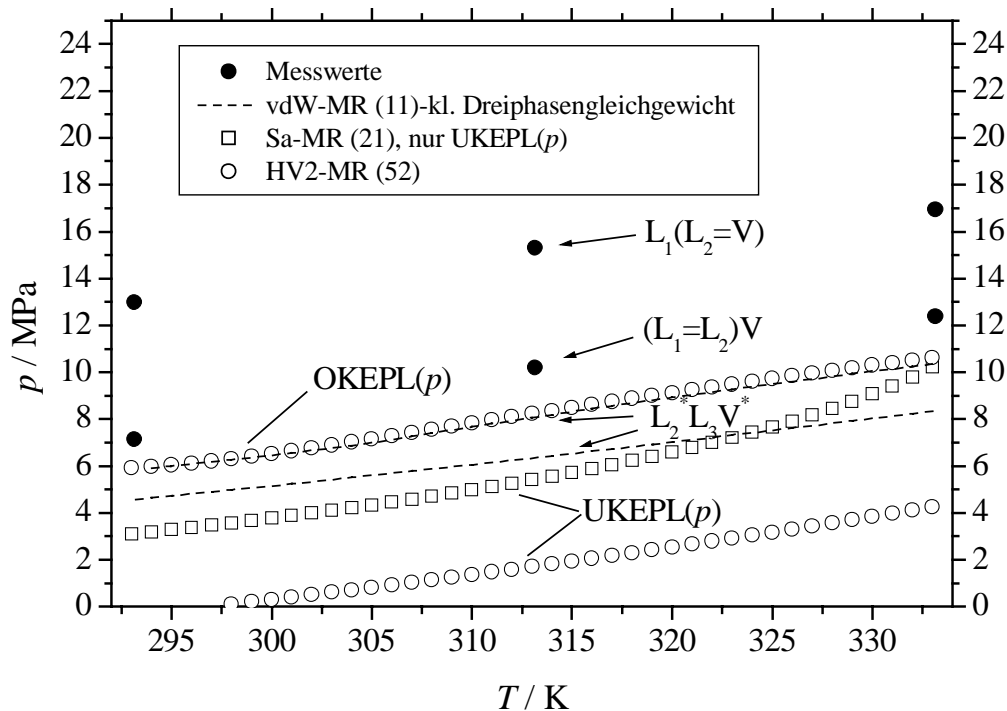


Abb. 4.9: Kritische Endpunktlinien im System Ethen + Wasser + 2-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (Peng-Robinson-EoS mit verschiedenen Mischungsregeln, Parameter (vgl. Tab. D.6) aus der Anpassung an binäre Daten (bin)).

Da die Wechselwirkungsparameter des binären Systems Ethen + 2-Propanol vom System Ethen + 1-Propanol übernommen werden mussten (vgl. Kap. 4.1.2), sind die Vorhersagen des ternären Phasenverhaltens schlechter als im zuvor beschriebenen ternären System: Im Druckbereich bis 25 MPa liefert nur die HV2-MR eine OKEPL(p) und eine UKEPL(p), allerdings liegt der Druckbereich des Dreiphasengleichgewichts außerhalb des im Experiment bestimmten Bereiches. Die Sa-MR zeigt als einzige untersuchte Mischungsregel ein noch akzeptables Ergebnis: Dabei verläuft die UKEPL(p) im Durchschnitt ca. 4 MPa unterhalb der

experimentell bestimmten Linie und die OKEPL(p) mehr als 30 MPa oberhalb der experimentellen Werte (in der Abb. 4.9 nicht gezeigt). Mit der vdW-MR wird ein ternäres Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V sogar im Druckbereich bis 750 MPa vorhergesagt (nicht in der Abb. 4.9 gezeigt). Ein weiteres viel „kleineres“ Dreiphasengleichgewicht¹¹² - $L_2^*L_3V^*$ - tritt in einem Druckbereich auf, der ungefähr 2 MPa umfasst (in der Abb. 4.9 gezeigt). Mit der PaR-MR wird nur dieses kleinere Dreiphasengebiet $L_2^*L_3V^*$ vorhergesagt. Eine detaillierte graphische Darstellung letzteren Phasenverhaltens sowie aller weiterer Rechenergebnisse mit den verschiedenen Mischungsregeln befindet sich im Anhang D.3.2. Im Anhang ist gezeigt, dass das mit der HV2m-MR vorhergesagte Phasenverhalten sehr deutlich von den Messwerten abweicht, weshalb diese Mischungsregel bei der weiteren Beschreibung dieses Grundsystems keine Beachtung findet.

Für das binäre Randsystem Wasser + 2-Propanol ist ebenfalls dem Anhang D.3.2 zu entnehmen, dass mit Ausnahme der vdW-MR in weiten Temperaturbereichen kein Flüssigphasensplit (Heteroazeotrop oder Dreiphasengleichgewicht) vorhergesagt wird. Daher wurde nur für die vdW-MR eine „neue“ binäre Parameteranpassung durchgeführt (vgl. Kap. 4.1.3 und Anhang D.2.1), mit dem Resultat, dass der ehemals große Druckbereich, in dem ein ternäres Dreiphasengebiet L_1L_2V auftritt, vollständig verschwand.

Beim Übergang von der Vorhersage auf die Korrelation des ternären Phasenverhaltens zeigen wie beim zuvor beschriebenen ternären Grundsystem alle Mischungsregeln (mit Einschränkungen auch die vdW-MR) eine sehr deutliche Verbesserung der Beschreibung des Phasenverhaltens. Die Abb. 4.10 zeigt dieses Ergebnis anhand des p,T -Diagrammes. Der relative Fehler eines Molenbruches in einer der drei Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V - $\Delta x_i^{(j)}/x_i^{(j)}$ - ist etwas größer als bei dem zuvor beschriebenen System (vgl. Tab. D.5 und D.7). Bei der PaR-MR liegt der relative Fehler zwischen 10 und 20 % und bei der zweiparametrischen HV2-MR um 10 %. Letzteres Resultat gilt auch für die beiden untersuchten dreiparametrischen Mischungsregeln. Bei der Korrelation der Ergebnisse für das ternäre Grundsystem nimmt die Qualität der Vorhersage für die binären Randsysteme (insbesondere für das System Ethen + Wasser) wiederum stark ab.

¹¹² „Kleiner“ bedeutet hier, dass zum einen der Druckbereich, in dem das Dreiphasengleichgewicht auftritt, sehr klein ist und zum anderen der Mischungsbereich, in dem es existiert.

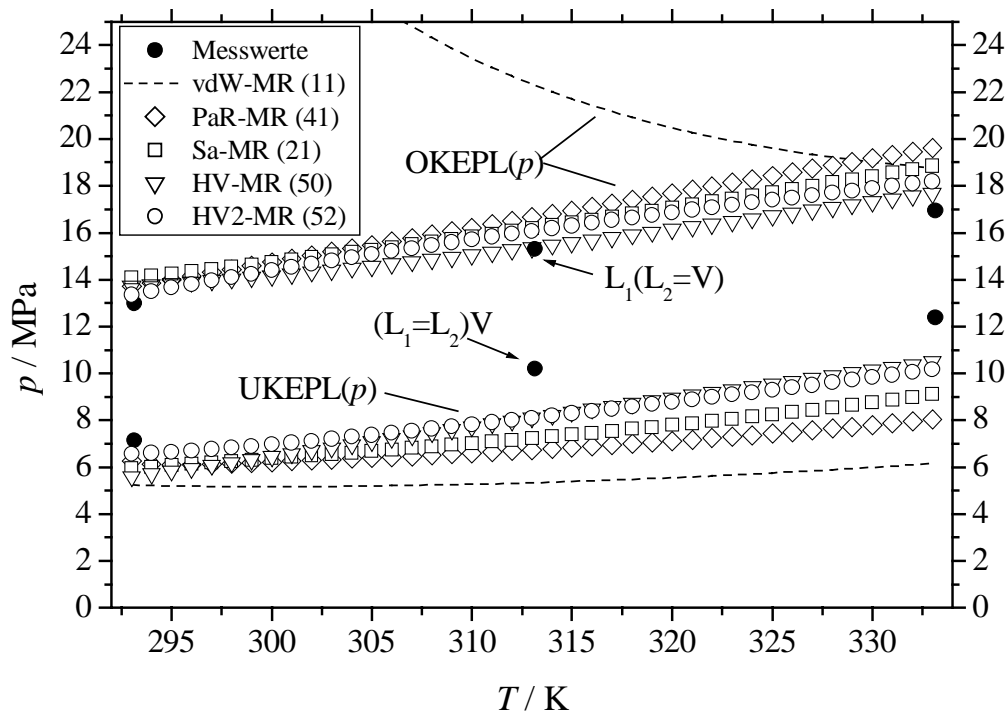


Abb. 4.10: Kritische Endpunktlinien im System Ethen + Wasser + 2-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (Peng-Robinson-EoS mit verschiedenen Mischungsregeln, Parameter (vgl. Tab. D.6) aus der Anpassung an ternäre Daten (ter)).

Eine andere Darstellung zum Vergleich der Ergebnisse der Modellierung mit den Messwerten zeigt die Abb. 4.11. Es sind hier die Rechenwerte (bin, terbin, ter) - mit Hilfe der HV2-MR - und die Messergebnisse für das ternäre Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V in Form eines isothermen (313 K) p, x_{Ethen} -Diagrammes und eines isothermen $p, x_{\text{Wasser, gasfrei}}$ -Diagrammes¹¹³ dargestellt. Die Drücke sind hier entsprechend Glg. (2.33) normiert, d. h. je nachdem ob Mess- oder Rechenwert betrachtet ist, wird der Druck mit den entsprechenden gemessenen bzw. berechneten kritischen Endpunktdrücken normiert.¹¹⁴ Einen entsprechenden Vergleich für das im vorhergehenden Kapitel behandelte Grundsystem enthält die Abb. D.6 in Anhang D.3.1.

¹¹³In einem $p, x_{\text{Wasser, gasfrei}}$ -Diagramm wird der gasfrei gerechnete Wassermolenbruch ($x_{\text{Wasser, gasfrei}} = x_{\text{W}}/(x_{\text{W}} + x_{\text{LM}})$) der koexistierenden Phasen in Abhängigkeit des Drucks aufgetragen.

¹¹⁴Eine Zusammenstellung der erforderlichen kritischen Endpunktdrücke enthält die Tab. D.8 im Anhang D.3.

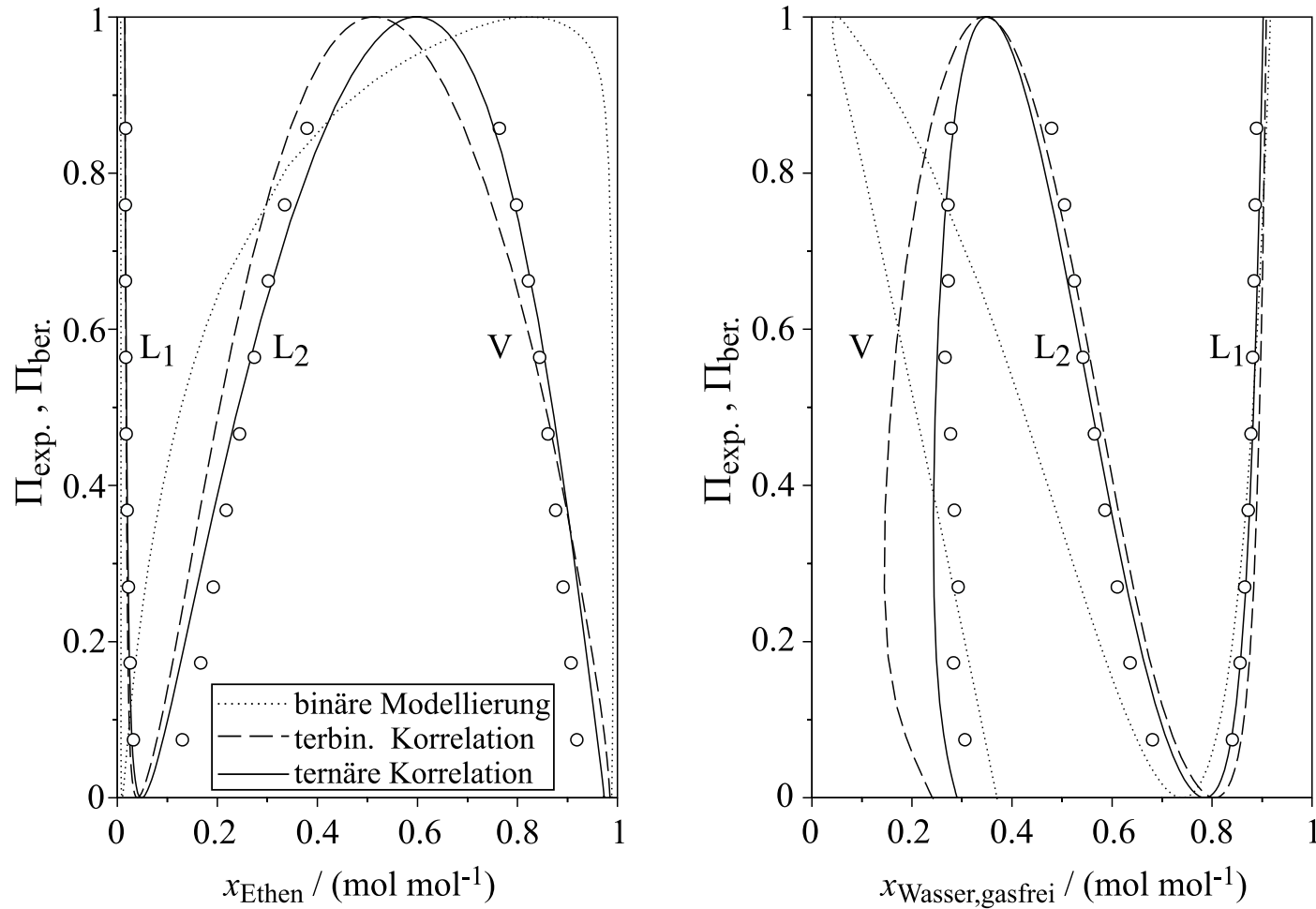


Abb. 4.11: Dreiphasengleichgewicht des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 313.15 K: Vergleich von Messwerten (O, vorliegende Arbeit) für den Molenbruch von Ethen und den „gasfreien“ Molenbruch von Wasser ($x_{\text{Wasser,gasfrei}} = x_{\text{W}} / (x_{\text{W}} + x_{1\text{-POH}})$) mit Rechenwerten (Peng-Robinson-EoS mit HV2-MR, Parameter aus der Anpassung an binäre, binäre und ternäre sowie ternäre Daten, siehe Tab. D.6). Der normierte Druck Π wurde mit den experimentell bzw. berechneten Angaben zum OKEP und UKEP ($\Pi_{\text{exp.}}$ bzw. $\Pi_{\text{ber.}}$) gebildet (vgl. Tab. D.8).

Die zuletzt gewählte Darstellungsweise, die auf der unterschiedlichen Normierung der jeweiligen Drücke für die entsprechenden Datensätze beruht, ist eine der Grundlagen für die Modellierung der Naturstoffverteilung mit Hilfe einer kubischen EoS (vgl. Kap. 2.7.1 und 4.3.1).

4.2.3 Schlussfolgerungen aus der Modellierung des Phasengleichgewichts der ternären Systeme

Der in den vorangegangenen Kapiteln und im Anhang D.3 zusammengestellte Vergleich zwischen Messwerten für ternäre Hochdruck-flüssig-flüssig-Gleichgewichte und Rechenergebnissen bestätigt die Ergebnisse der Arbeiten von Adrian et al. (1998): Eine quantitative Vorhersage des ternären Phasenverhaltens der Grundsysteme nahekritisches Gas + Wasser + hydrophiles organisches Lösungsmittel aus den binären Randsystemen ist nicht möglich. Darüber hinaus erlaubt die Datenlage für einige binäre Randsysteme keine qualitative Vorhersage des Phasenverhaltens des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol.

Werden die binären Wechselwirkungsparameter jedoch an experimentelle Daten für das ternäre Grundsystem angepasst, dann ist nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative Korrelation des Phasengleichgewichts der ternären Grundsysteme mit fast allen in der vorliegenden Arbeit benutzten ein- bis dreiparametrischen Mischungsregeln möglich. Die Beschreibung der binären Randsysteme verschlechtert sich dadurch allerdings beträchtlich. Werden die Wechselwirkungsparameter simultan an Messwerte für das binäre und das ternäre Phasenverhalten angepasst, so erhält man erwartungsgemäß ein zwischen den beiden anderen Vorgehensweisen liegendes Resultat.

Von den eingesetzten Mischungsregeln sind vor allen Dingen die zweiparametrische PaR-MR und besonders die HV2-MR positiv hervorzuheben. Die dreiparametrische Sa-MR liefert meist sehr ähnliche Ergebnisse wie die PaR-MR. Die HV-MR besitzt den großen Nachteil, dass sie zumeist sehr viele Minima der Zielfunktion liefert.

4.3 Modellierung der Verteilungsgleichgewichte

Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse der hauptsächlich in der vorliegenden Arbeit entwickelten Ansätze zur rechnerischen Beschreibung der Naturstoffverteilung beschrieben. Im Anschluss werden die Ergebnisse mit einem aus der Arbeit von Adrian (1997) übernommenen Verfahren, das einen G^E -Ansatz mit einer EoS kombiniert, zusammengestellt.

4.3.1 Modellierung mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung

Um die Verteilung eines hochmolekularen Naturstoffes auf die koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V mit einer Zustandsgleichung thermodynamisch konsistent zu korrelieren, werden die binären Wechselwirkungsparameter $k_{NA,i}$ und $k_{i,NA}$ des Naturstoffes (NA) mit den Komponenten (i) des ternären phasenbildenden Grundsystems vernachlässigt (zu null gesetzt). Die vier Reinstoffparameter des Naturstoffes ($T_{c,NA}$, $p_{c,NA}$, m_{NA} , n_{NA}) verbleiben zur Korrelation der Verteilungskoeffizienten. Eine Parameterstudie ergab, dass es ausreicht, nur die drei Parameter $T_{c,NA}$, $p_{c,NA}$ und m_{NA} pro Mischungsregel und Naturstoff anzupassen.¹¹⁵

Zu Korrelation der Ergebnisse der Verteilungsmessungen wurde die relative Abweichung zwischen experimentellen und rechnerischen Daten für den Verteilungskoeffizienten $K^{(x)}$ minimiert:

$$ZF_{\text{quat}} = \sum_{n=1}^{N_D} \left| \frac{K_{\text{exp.}}^{(x)}(T, p) - K_{\text{ber.}}^{(x)}(T, p)}{K_{\text{exp.}}^{(x)}(T, p)} \right|_n \quad (4.5)$$

Von den sechs zur Beschreibung des Phasenverhaltens des quaternären Stoffsystems nahekritisches Gas + Wasser + hydrophiles organisches Lösungsmittel + Naturstoff in der vorliegenden Arbeit betrachteten Mischungsregeln wurden die zweiparametrische Mischungsregel nach Panagiotopoulos und Reid (PaR-MR) und zusätzlich für alle ethenhaltigen Systeme auch die zweiparametrische Regel nach Huron und Vidal (HV2-MR) verwendet.¹¹⁶ Die Wechselwirkungsparameter zwischen den drei phasenbildenden Komponenten wurden ausschließlich aus der Anpassung an ternäre Dreiphasengleichgewichte übernommen, da sie die beste Korrelation des Phasengleichgewichts im ternären Grundsystem liefern. Die Abb. 4.12 enthält die Ergebnisse für den Verteilungskoeffizienten von 2,5-Hexandion bei der Verteilung auf die koexistierenden Flüssigphasen L_1L_2 im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 333 K, die mit Hilfe der HV2-MR berechnet wurden. Die oberste Grafik (a) zeigt Rechen- und Messwerte für den Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom Druck. Die

¹¹⁵Die Parameterstudie zeigte weiterhin, dass eine Anpassung von nur T_c oder nur p_c bzw. nur a_c oder nur b_c nicht zu einem befriedigenden Korrelationsergebnis führt. Eine Abschätzung der Temperaturabhängigkeit von $\alpha(T)$ zeigt allerdings, dass der Einfluss von n gegenüber dem von m vernachlässigbar ist, so dass n in der vorliegenden Arbeit zu null gesetzt wurde.

¹¹⁶Um eine zu große Anzahl von Parametern zur Beschreibung des ternären Grundsystems zu vermeiden, die wie im Fall der HV-MR in unendlich vielen Kombinationen ein gutes Korrelationsergebnis des Grundsystems liefern, wurde auf den Einsatz dreiparametrischer Mischungsregeln verzichtet.

Berechnungen sind für den gleichen Druck und die gleiche Temperatur durchgeführt, bei der auch die Messergebnisse im quaternären System vorliegen, so dass sich die Zielfunktion ZF_{quat} ermitteln lässt (vgl. Glg. (4.5)). Diese Vorgehensweise wird hier als „p-Modell“ bezeichnet. Die Abb. 4.12 enthält zur Verdeutlichung des Phasenverhaltens Rechen- und Messwerte für den Molenbruch von Ethen (x_{Ethen}) in den beiden flüssigen Phasen L_1 und L_2 im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Grundsystems (b) und für den von Wasser (x_{Wasser}) (c) sowie Angaben zum gemessenen und berechneten $\text{UKEP}(p)-(L_1=L_2)V$ und $\text{OKEP}(p)-L_1(L_2=V)$.¹¹⁷

Der gewählten Darstellung ist das schon in Kap. 4.2 diskutierte Ergebnis zu entnehmen, dass der Druckbereich zwischen dem $\text{UKEP}(p)$ und dem $\text{OKEP}(p)$ bei der Modellierung des Dreiphasengleichgewichtes deutlich (um bis zu mehrere MPa) überschätzt wird (vgl. auch Abb. 4.10). Da der Verteilungskoeffizient eines in unendlicher Verdünnung vorliegenden Naturstoffes am ternär vermessenen $\text{UKEP}(p)$ gleich eins ist, die ternäre Rechnung aber auch bei tieferen Drücken noch ein Dreiphasengleichgewicht mit unterschiedlich zusammengesetzten Phasen L_1 und L_2 vorhersagt, wird die offensichtliche Diskrepanz zwischen vermessenem und berechnetem Verlauf des Verteilungskoeffizienten $K^{(x)}$ in Abhängigkeit des Druckes p in der Nähe des vermessenen $\text{UKEP}(p)$ verständlich.¹¹⁸ Es verdeutlicht auch, dass eine gute rechnerische Beschreibung des Verlaufes des Verteilungskoeffizienten nur bei einer ebenso guten Beschreibung des ternären Grundsystems möglich ist.

Um trotz vorhandener Schwächen bei der rechnerischen Beschreibung des phasenbildenden ternären Grundsystems ein gutes Korrelationsergebnis für die Verteilungskoeffizienten der Naturstoffe zu erzielen, werden zusätzlich zur zuvor beschriebenen Vorgehensweise („p-Modell“) berechnete und vermessene Verteilungskoeffizienten bei unterschiedlichen Drücken p aber gleichem normierten Druck Π miteinander verglichen.

¹¹⁷In der Abb. 4.12 (a) sind bis zum rechnerischen UKEP und OKEP interpolierte Werte des Verteilungskoeffizienten in Form einer gestrichelten Linie eingezeichnet.

¹¹⁸Für die Korrelation des Verteilungskoeffizienten besitzt die unterschiedliche Lage zwischen berechnetem und experimentellem $\text{OKEP}(p)$ nur eine geringe Bedeutung, da an dieser Stelle L_1 und L_2 stark unterschiedliche Zusammensetzungen haben.

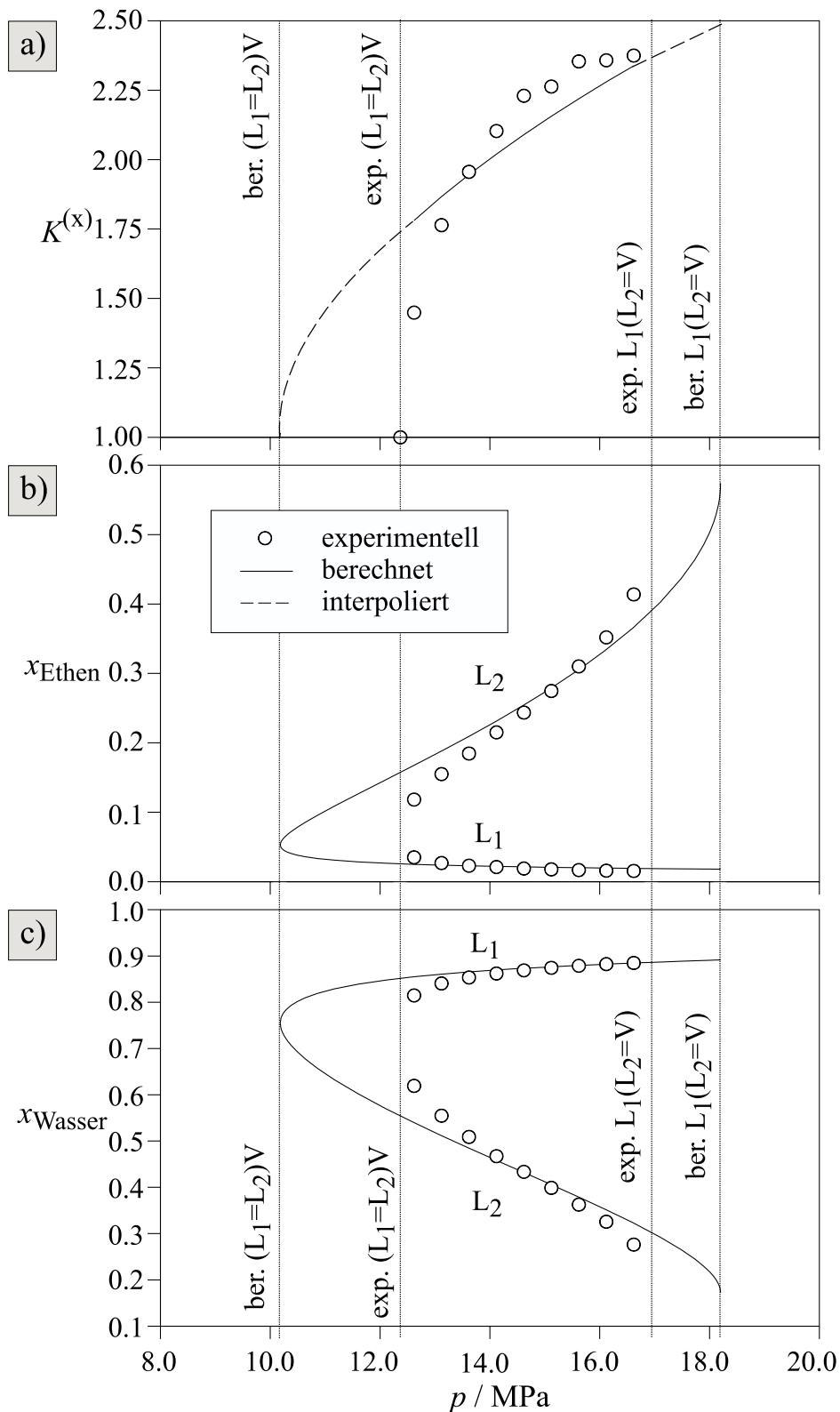


Abb. 4.12: Korrelation der Verteilung von 2,5-Hexandion auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und HV2-MR): Experimentelle Daten und Rechenwerte des „p-Modells“ (teilweise interpoliert) für den Verteilungskoeffizienten $K^{(x)}$ (a) und Rechen- bzw. Messwerte des ternären Grundsystems für die flüssigen Phasen des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V (b und c). (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.3 und Tab. E.4 im Anhang.)

Hierbei werden die erforderlichen experimentellen und rechnerischen normierten Drücke ($\Pi_{\text{exp.}}$, $\Pi_{\text{ber.}}$) anhand entsprechender ternärer kritischer Endpunktdrücke bestimmt. Diese Vorgehensweise wird als „ Π -Modell“ bezeichnet.¹¹⁹

$$ZF_{\text{quat.}}^{\Pi\text{-Modell}} = \sum_{n=1}^{N_D} \left| \frac{K_{\text{exp.}}^{(x)}(T, \Pi_{\text{exp.}}) - K_{\text{ber.}}^{(x)}(T, \Pi_{\text{ber.}})}{K_{\text{exp.}}^{(x)}(T, \Pi_{\text{exp.}})} \right|_n \quad (4.6)$$

Die Abb. 4.13 zeigt das Ergebnis dieser Korrelation für die Verteilung von 2,5-Hexandion bei 293 und 333 K zusammen mit dem zuvor diskutierten Resultat. Das Diagramm (a) zeigt den Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit der jeweiligen normierten Drücke $\Pi_{\text{ber.}}$ und $\Pi_{\text{exp.}}$. Der Vergleich mit Diagramm (d), in dem die Ergebnisse des „p-Modells“ für die beiden untersuchten Temperaturen gezeigt sind, zeigt besonders eindrucksvoll im Falle von 333 K die Verbesserung beim „ Π -Modell“ gegenüber dem „p-Modell“. In den Diagrammen (b) und (c) sind die experimentellen und nach dem „ Π -Modell“ berechneten Ergebnisse über dem „tatsächlichen“ Druck p aufgetragen, wobei die berechneten Werte durch eine gestrichelte Linie bis zum UKEP(p)-(L₁=L₂)V interpoliert sind. Als anwendungsorientiertes „tool“ liefert das „ Π -Modell“ aber bessere Resultate als das „p-Modell“: Der mittlere relative Fehler im Verteilungskoeffizient von 2,5-Hexandion beträgt bei Verwendung der HV2-MR für das „ Π -Modell“ 2.0 % und für das „p-Modell“ 7.1 %. Beide Fehler liegen im Rahmen der Messgenauigkeit bzw. sogar deutlich darunter.

¹¹⁹Die ausschließliche Berücksichtigung ternärer rechnerischer und experimenteller kritischer Endpunkte bei dieser Vorgehensweise ist streng genommen nur dann berechtigt, wenn eine unendliche Verdünnung der Naturstoffe vorliegt oder zumindest gleicher Einfluss des Naturstoffes auf die rechnerischen wie auch experimentellen kritischen Endpunkte vorhanden ist. In der vorliegenden Arbeit wurde aufgrund des zu großen Aufwandes weder die rechnerische Verschiebung des UKEP noch die experimentelle Verschiebung in Form einer exakten Bestimmung des kritischen Endpunktes mit Naturstoffzugabe untersucht.

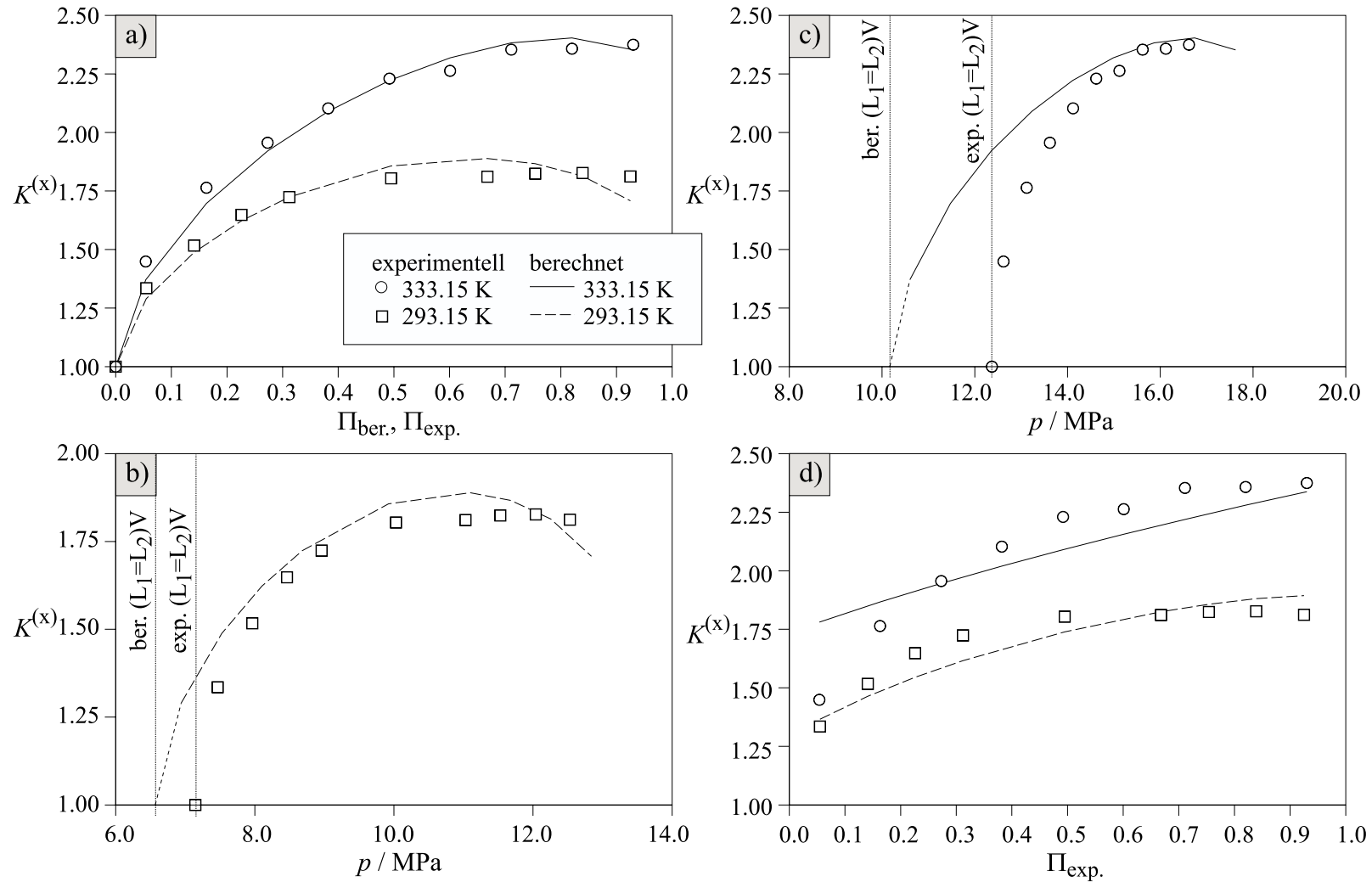


Abb. 4.13: Korrelation der Verteilung von 2,5-Hexandion auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und HV2-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe im Anhang: Tab. E.1, E.3 und E.4.)

Sämtliche Parameter (in der vorliegenden Arbeit ermittelt oder aus der Literatur übernommen) zur Korrelation der Naturstoffverteilung sind im Anhang E.1 zusammengestellt: die Reinstoffparameter der ternären Grundsysteme (in der Tab. E.1), die Wechselwirkungsparameter für die ternären Grundsysteme (in der Tab. E.4) sowie die Ergebnisse der Korrelation der Naturstoffparameter (in der Tab. E.3 für die ethenhaltigen Systeme und in der Tab. E.2 für die kohlendioxidhaltigen Systeme). Des Weiteren sind Rechen- und Messwerte für die ternären kritischen Endpunkte in der Tab. E.5 zusammengestellt.

Alle weiteren Ergebnisse der Korrelation der Naturstoffverteilung im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol sind im Anhang zu finden. Dort befinden sich die Ergebnisse des „p-Modells“ für die Korrelation der Verteilung von 2,5-Hexandion mit der PaR-MR bei 293 und 333 K sowie jene mit der HV2-MR bei 293 K (Abb. E.1-E.3). In den Abb. E.6-E.16 sind die mit dem „II-Modell“ ermittelten Ergebnisse (vgl. auch Abb. 4.13) zusammengestellt: Aus den Abb. E.1-E.3 ist besonders das Ergebnis für die PaR-MR bei 333 K zu erwähnen, da hier der Druckbereich des ternären Dreiphasengleichgewichts so massiv überschätzt wird, dass auch die Korrelation aller weiteren in diesem ternären System untersuchten Naturstoffe mit dem „p-Modell“ schwer möglich ist. Die Abb. E.6-E.16 bestätigen demgegenüber die zuvor gemachten Aussagen zum „II-Modell“. Eine Zusammenstellung der mittleren relativen Fehler bei der Korrelation der Naturstoffverteilung bei alleiniger Verwendung der EoS im zuvor diskutierten Grundsystem Ethen + Wasser + 2-Propanol sowie im noch nicht diskutierten Grundsystem Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol enthält die Tab. 4.1.

Tab. 4.1: Zusammenstellung der Korrelationsergebnisse der Naturstoffverteilungsmessungen auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V mit dem „reinen“ EoS-Modell: mittlerer relativer Fehler des Verteilungskoeffizienten $K^{(x)}$ mit $\Delta K^{(x)} / K^{(x)} = 1 / N_D \sum | (K_{\text{exp}}^{(x)} - K_{\text{ber.}}^{(x)}) / K_{\text{exp.}}^{(x)} |$.

Grundsystem	Naturstoff	„p-Modell“		„II-Modell“	
		PaR-MR	HV2-MR	PaR-MR	HV2-MR
		$\Delta K^{(x)} / K^{(x)}$ (%)			
Ethen + Wasser + 2-Propanol	2,5-Hexandiol	8.1	6.2	2.2	2.2
	2,5-Hexandion	7.1	4.8	2.0	2.3
	N-Acetyl-Glukos- / Mannosamin	12.7	8.5	4.7	5.1
	L-/ D-Phenylalanin	13.3	10.4	8.3	8.3
Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol	Maltol	3.7	-	5.5	-
	Methylantranilat	11.4	-	6.6	-
	Salicylalkohol	4.7	-	6.4	-

Bei der Korrelation der Ergebnisse für die ethenhaltigen Systeme ist das „II-Modell“ dem „p-Modell“ immer überlegen. Außerdem zeigt die PaR-MR in diesem Fall für das „p-Modell“ schlechtere Resultate. Dies liegt an der schon erwähnten deutlichen Überschätzung des Dreiphasengebietes mit der PaR-MR.

Die in der Tab. 4.1 zusammengestellten Ergebnisse der Korrelationen für das kohlendioxidhaltige System sind am Beispiel der Verteilung von Maltol ausführlich in den Abb. E.4 und E.5 („p-Modell“) und für alle drei Naturstoffe in den Abb. E.17-E.19 („II-Modell“) im Anhang zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass in diesem Fall das „p-Modell“ teilweise dem „II-Modell“ überlegen ist. Der Grund hierfür ist, dass der UKEP(p) im ternären System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol deutlich besser als im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol beschrieben wird.¹²⁰

Abschließend wird die Vorhersage mit den hier diskutierten EoS-Methoden zur Beschreibung der Naturstoffverteilung auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V beurteilt. Dazu wird die Verteilung von Phenylalanin betrachtet. Für das Grundsystem Ethen + Wasser + 2-Propanol wurde die Verteilung in der vorliegenden Arbeit, für das Grundsystem Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol von Adrian (1997) untersucht.¹²¹ Die Tab. 4.2 fasst die Ergebnisse der Vorhersage der Verteilung von Phenylalanin aus den Korrelationsergebnissen der „Reinstoffparameter“ in dem jeweils anderen Grundsystem zusammen. Die Abb. 4.14 zeigt die Ergebnisse in graphischer Form für das ternäre System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol. Die Abb. E.21 und E.22 im Anhang enthalten die entsprechenden Resultate für das ternäre System Ethen + Wasser + 2-Propanol, in dem

¹²⁰Der berechnete Druck am UKEP(p) liegt im interessierenden Temperaturbereich nur um 0.8 MPa unterhalb des tatsächlichen Wertes, im Grundsystem Ethen + Wasser + 2-Propanol treten Abweichungen deutlich größer als 2 MPa auf. Der Grund für die recht gute Beschreibung des UKEP(p) im ternären System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol ist das Auftreten eines experimentellen Vierphasengleichgewichts bis zu Temperaturen von 313.10 K. Die p,T -Koordinaten solcher Gleichgewichte werden gewöhnlich sehr gut mit kubischen EoS beschrieben, und da ihr Auftreten meist in der Nähe des UKEP(p) des für die Naturstoffextraktion relevanten Dreiphasengleichgewichts liegt, wird als Folge davon auch der UKEP(p) besser beschrieben.

Der in den Abb. E.17-E.19 auftretende Knick im Verlauf des Verteilungskoeffizienten ist ebenso auf das Auftreten eines Vierphasengleichgewichts zurückzuführen: Ist ein Vierphasengleichgewicht vorhanden, dann findet ein sogenannter „Diagonalenwechsel“ beim isothermen Durchschreiten des Gleichgewichts statt (vgl. Kap. 2.4.3), wodurch sich die Zusammensetzung der für ein Extraktionsverfahren in Frage kommenden flüssigen Phasen L_1 und L_2 sprunghaft ändert. Dieses Phänomen findet in abgeschwächter Form auch dann statt, wenn der Temperaturbereich, in dem ein Vierphasengleichgewicht vorhergesagt wird bzw. zwei gleichzeitig koexistierende Dreiphasengleichgewichte vorhergesagt werden, schon überschritten ist (vgl. Abb. E.4 und E.5 im Anhang).

¹²¹Die Ergebnisse für die Korrelation der Messdaten zur Verteilung von L-Phenylalanin im Grundsystem Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol bei 313 und 333 K von Adrian (1997) sind analog zur Darstellung der eigenen Mess- und Korrelationsergebnisse in der Tab. E.2 und der Abb. E.20 zusammengefasst. Das „p-Modell“ liefert dabei einen mittleren relativen Fehler ($\Delta K^{(x)} / K^{(x)}$) von 4.0 % und das „II-Modell“ einen von 2.6 %.

Messwerte für beide Stellungsisomere des Phenylalanins vorliegen. Mit dem „II-Modell“ gelingen Vorhersagen, die sich in der Nähe einer quantitativen Wiedergabe befinden. Dagegen kann mit dem „p-Modell“ nur eine qualitativ korrekte Bevorzugung der einen flüssigen Phase gegenüber der anderen flüssigen Phase vorhergesagt werden.

Tab. 4.2: Ergebnisse der Vorhersage der Verteilung von Phenylalanin in den Grundsystemen Ethen + Wasser + 2-Propanol und Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol (Peng-Robinson-EoS und der PaR-MR). Wechselwirkungsparameter der Grundsysteme aus ihrer jeweiligen Korrelation (vgl. Tab. E.4) und „Reinstoffparameter“ der Naturstoffe aus der Korrelation der Verteilung im jeweils anderen Grundsystem (vgl. Tab. E.2 bzw. E.3).

Grundsystem	„p-Modell“	„II-Modell“
	$\Delta K^{(x)}/K^{(x)}$ (%)	
Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol	89.5	13.7
Ethen + Wasser + 2-Propanol	61.9	27.4

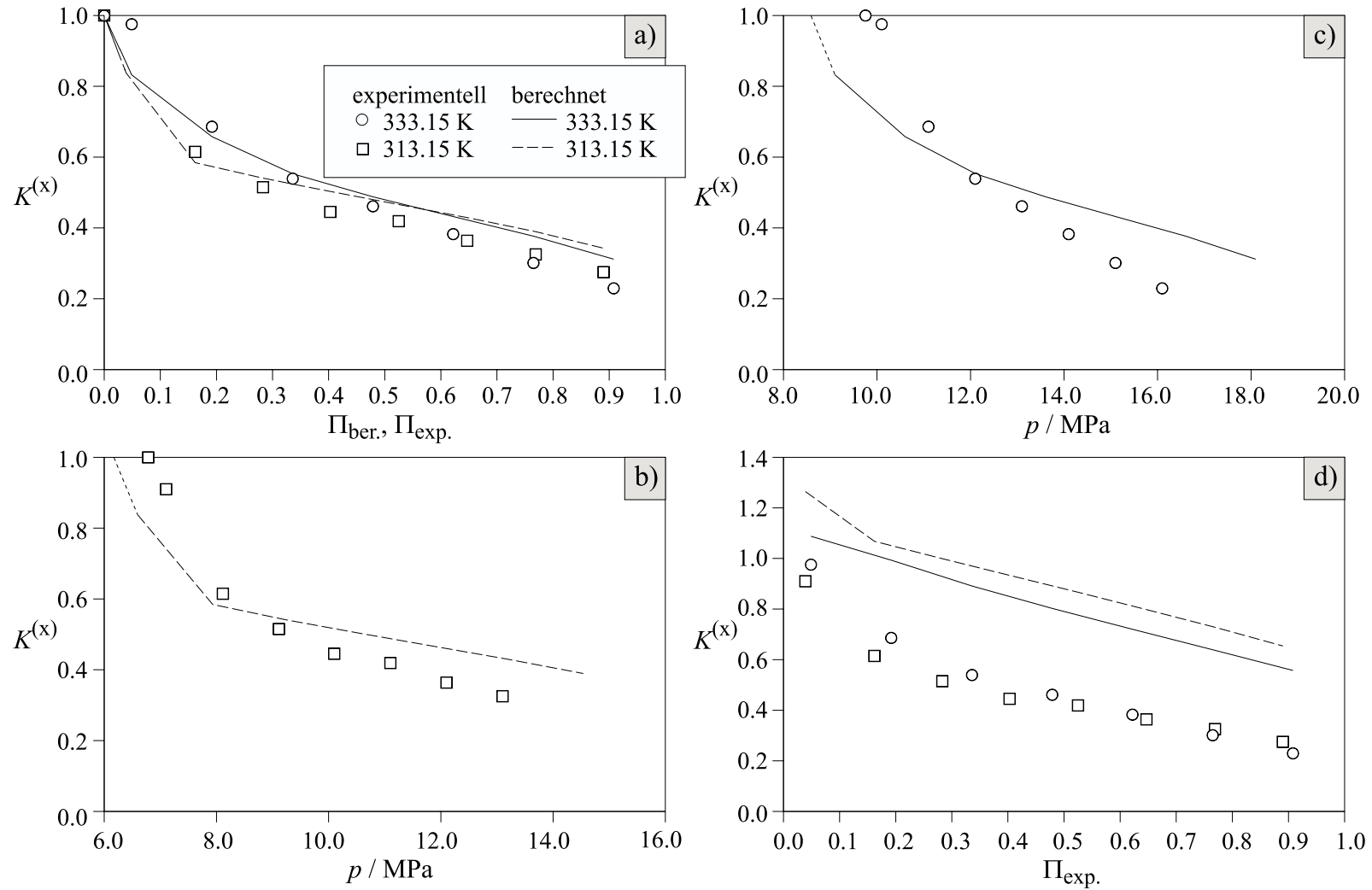


Abb. 4.14: Vorhersage der Verteilung von L-Phenylalanin auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol bei 313 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, E.3 und E.4.)

4.3.2 Modellierung mit einem Mehrmethodenverfahren – Kombination von EoS und G^E -Ansatz

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zur Korrelation der Naturstoffverteilung neben der kubischen EoS von Peng und Robinson auch der G^E -Ansatz des UNIQUAC-Modells in Kombination mit der Peng-Robinson-EoS verwendet.¹²²

Der erste Schritt der Korrelation mit dem G^E -Ansatz ist die rechnerische Beschreibung der „Flüssig-flüssig-Konoden“ des Dreiphasengleichgewichts der ternären Grundsysteme. Hierzu werden pro ternärem Grundsystem sechs binäre Wechselwirkungsparameter des UNIQUAC-Ansatzes (a_{ij}) benötigt, wovon in der vorliegenden Arbeit den a_{ij} und a_{ji} zwischen dem nahekritischen Gas (i) und dem Lösungsmittel Wasser (j) - zur Reduzierung der Parameterzahl - der Zahlenwert 10000 K zugewiesen wurde,¹²³ so dass sie praktisch keinen Einfluss mehr auf den residuellen Beitrag des Aktivitätskoeffizienten besitzen und damit nur vier anpassbare Parameter für jedes Grundsystem verbleiben.

Die Ergebnisse dieser Korrelation für die untersuchten ternären ethenhaltigen Grundsysteme wie auch für das kohlendioxidhaltige ternäre System mit 1-Propanol sind im Anhang E.2.2 zusammengestellt: Die Berechnungen erfolgten mit Fortran-Programmen, die von Albert (1998), Peschla (1999) und Kuhnert (2002) entwickelt wurden. Die Tab. E.12 und E.14 enthalten die (angepassten) Wechselwirkungsparameter, die Abb. E.23 bis E.25 zeigen eine graphische Darstellung der Ergebnisse.¹²⁴ Die relativen Abweichungen eines Molenbruchs $\Delta x_i / x_i$ liegen i. d. R. innerhalb des zweifachen Betrags der Messunsicherheit.¹²⁵

¹²²Bei der Modellierung der Naturstoffverteilung mit dem UNIQUAC- G^E -Ansatz wurden die „Flüssig-flüssig-Konoden“ des Dreiphasengleichgewichts wie Konoden eines (druckunabhängigen) Flüssig-flüssig-Gleichgewichts behandelt. Die Zuordnung einer solchen Konode zum entsprechenden Dreiphasendruck erfolgt durch einen Vergleich mit ternären experimentellen Daten oder in eingeschränktem Maß mit Hilfe der Peng-Robinson-Zustandsgleichung (vgl. Kap. 2.7.2 und Adrian, 1997).

¹²³Bei der alleinigen Betrachtung der Phasengleichgewichte im System Ethen + Wasser ergab die Anpassung vergleichsweise große Zahlenwerte für beide Wechselwirkungsparameter. Dies bedeutet, dass die abstoßenden Wechselwirkungen dominieren. Eine zuverlässige Festlegung der Wechselwirkungsparameter erfordert eine Anpassung auch an Messwerte mehrerer ternärer Systeme vom Typ Ethen + Wasser + organisches Lösungsmittel. Eine solche Anpassung war u. a. aus programmtechnischen Gründen in der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Deshalb wurden die Wechselwirkungsparameter a_{ij} zwischen Ethen (i) und Wasser (j) auf einen großen Zahlenwert gesetzt und nicht weiter angepasst.

¹²⁴In der Tab. E.7 sind die erforderlichen Volumen- und Oberflächenparameter zusammengestellt.

¹²⁵Erwartungsgemäß kann der Konzentrationsbereich in der Nähe des kritischen Punkts der Flüssig-flüssig-Mischungslücke nicht mit dieser Genauigkeit wiedergegeben werden. Für eine Komponente, die nur in kleinen Mengen in einer Phase vorliegt, ergeben sich vergleichsweise große relative Abweichungen (vgl. Tab. E.13 und E.15), die aber bei der Auftragung in Form eines Dreiecksdiagramms kaum zu erkennen sind.

Die Beschreibung der Verteilung eines Naturstoffes wurde in der vorliegenden Arbeit zum einen mit sechs binären Wechselwirkungsparametern zwischen dem Naturstoff und den Komponenten des Grundsystems durchgeführt (Abk.: UNIQUAC) und zum anderen mit einem auf drei Wechselwirkungsparameter pro Naturstoff reduzierten Ansatz (UNIQUAC_red)¹²⁶, wobei die Wechselwirkungsparameter zwischen dem Naturstoff und den Komponenten des Grundsystems ($a_{NA,j}$) auf 10000 K gesetzt wurden,¹²⁷ so dass der Einfluss auf die Gibbssche Exzessenthalpie alleine durch die Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten des Grundsystems und dem Naturstoff ($a_{i,NA}$) erfolgte. Die sich aus der Korrelation mit den beiden Ansätzen – UNIQUAC und UNIQUAC_red – ergebenden Wechselwirkungsparameter sind in den Tab. E.8 und E.9 (Ethen + Wasser + 2-Propanol) und in den Tab. E.10 und E.11 (Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol) zusammengestellt.¹²⁸ Das Ergebnis der Korrelation ist in Form der mittleren relativen Abweichung zwischen berechnetem und gemessene Verteilungskoeffizienten $\Delta K^{(x)} / K^{(x)}$ in der Tab. 4.3 gezeigt.

Tab. 4.3: Ergebnis für die Korrelation der Verteilung eines Naturstoffes auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V bei Verwendung der Kombination von EoS + G^E -Ansatz: mit

$$\Delta K^{(x)} / K^{(x)} = 1 / N_D \sum \left| (K_{exp}^{(x)} - K_{ber.}^{(x)}) / K_{exp}^{(x)} \right|.$$

Grundsystem	Naturstoff	UNIQUAC $\Delta K^{(x)} / K^{(x)}$	UNIQUAC_red (%)
Ethen + Wasser + 2-Propanol	2,5-Hexandiol	1.1	3.2
	2,5-Hexandion	0.8	5.8
	N-Acetyl-Glukos-/Mannosamin	4.8	7.8
	L- / D-Phenylalanin	9.2	16.5
Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol	Maltol	1.6	2.3
	Methylantranilat	4.8	4.8
	Salicylalkohol	1.5	4.0

Die Abweichungen liegen im Falle des sechsparametrischen UNIQUAC-Ansatzes i. d. R. zwischen dem doppelten und dem einfachen Messfehler und sie betragen im Falle des dreiparametrischen UNIQUAC-Ansatzes etwa das doppelte des Messfehlers. Die Abb. 4.15 und die Abb. 4.16 enthalten einen Vergleich der Messwerte mit den Rechenw. (UNIQUAC- und

¹²⁶Adrian (1997) bezeichnet diese beiden „Ansätze“ als UNIQUAC2 (für UNIQUAC) und UNIQUAC3 (für UNIQUAC_red)

¹²⁷Bei der Anpassung von sechs Parametern pro Naturstoff erhält man (vgl. Tab. E.8 bis E.11), dass zumeist die Wechselwirkungen $a_{NA,j}$ zu vernachlässigen sind. Aus programmtechnischen Gründen war es nicht möglich, $a_{NA,j} = a_{j,NA}$ zu wählen, wie es zur Reduzierung der Parameterzahl üblich ist.

¹²⁸In der Tab. E.7 sind die erforderlichen Volumen- und Oberflächenparameter angegeben.

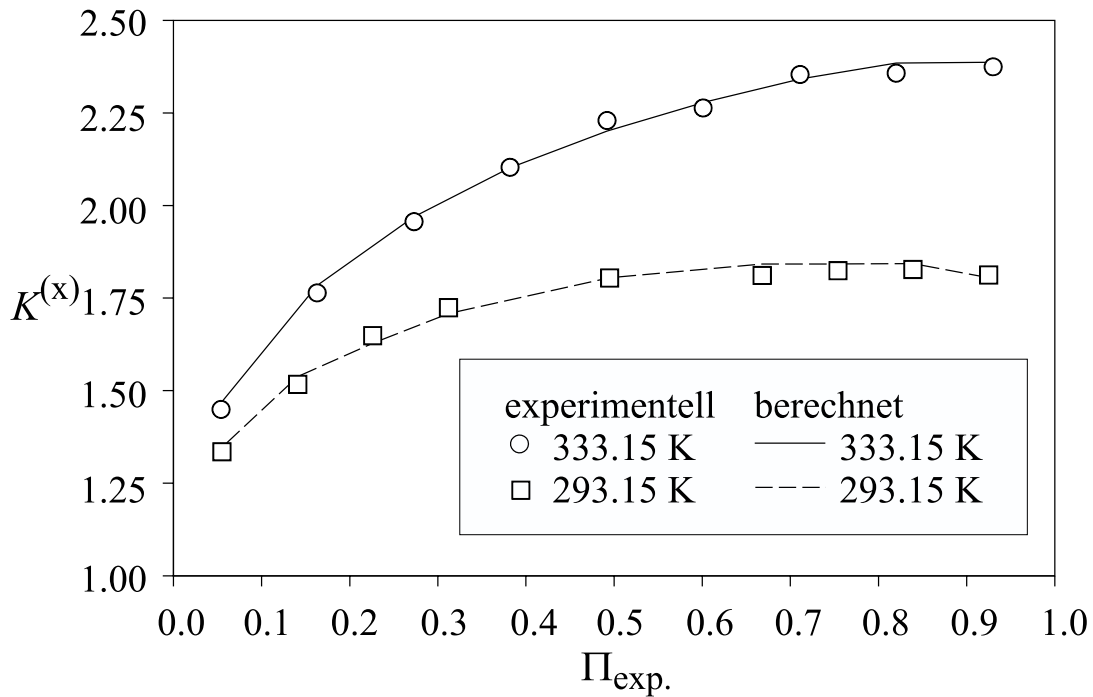


Abb. 4.15: Verteilungskoeffizient $K^{(x)}$ von 2,5-Hexandion zwischen koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (UNIQUAC- G^E -Ansatz). (Parameter siehe Tab. E.8.)

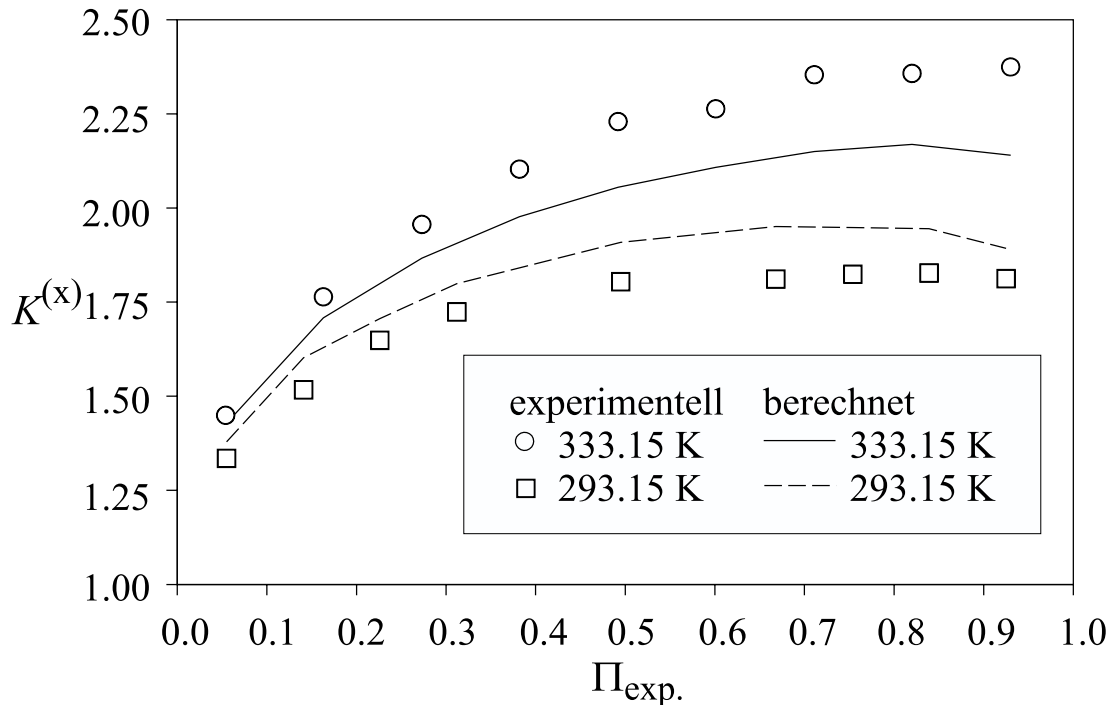


Abb. 4.16: Verteilungskoeffizient $K^{(x)}$ von 2,5-Hexandion zwischen koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (UNIQUAC- G^E -Ansatz mit reduzierter Parameterzahl). (Parameter siehe Tab. E.9.)

UNIQUAC_red-Ansatz) für die Verteilung von 2,5-Hexandion auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol. Zusätzlich sind im Anhang alle weiteren Korrelationsergebnisse des dreiparametrischen Ansatzes in den Abb. E.26 bis E.33 gezeigt.¹²⁹

Obwohl der sechsparametrische Ansatz erwartungsgemäß die besten Resultate liefert, ist im Sinne eines „vernünftigen“ Verhältnisses zwischen Anzahl der Messwerte und Anzahl der Parameter der dreiparametrische UNIQUAC_red-Ansatz als vergleichsweise zuverlässige Methode zur Korrelation und Interpolation der Verteilungen von Naturstoffen zu bezeichnen.

4.3.3 Schlussfolgerung aus der Modellierung der Naturstoffverteilung

Mit beiden in der vorliegenden Arbeit behandelten Methoden ist eine ausreichende, nahezu im Rahmen der Messgenauigkeit liegende Korrelation der Verteilungen von Naturstoffen möglich.

Bei der kombinierten Methode (G^E -Ansatz + kubischer EoS), wie sie von Adrian (1997) entwickelt wurde, sind allerdings zum einen die offensichtliche thermodynamische Inkonsistenz aufgrund der Verwendung zweier unterschiedlicher Modelle zu bemängeln und zum anderen die recht ungenaue Verknüpfung der berechneten Drücke mit einer „ L_1L_2 -Konode“.

Bei der in der vorliegenden Arbeit entwickelten reinen EoS-Methode wird bei dem sogenannten „ Π -Modell“ ebenfalls eine Inkonsistenz aufgrund einer Druckzuordnung beobachtet. Diese ist aber i. d. R. gering und dient nur dem Ausgleich von Unsicherheiten bei der Beschreibung des ternären Grundsystems mit der EoS. Des Weiteren ermöglicht dieses Vorgehen eine gute Vorhersage der Verteilung eines Naturstoffes in Form einer Übertragung der rechnerischen Verteilungsergebnisse von einem auf ein anderes ternäres Grundsystem.

¹²⁹Die Rechenwerte stellen i. d. R. keinen "glatten" Kurvenlauf für den Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit des Drucks dar, da zum einen nur eine beschränkte Anzahl von Stützstellen vorhanden ist und zum anderen bei der Berechnung die experimentell ermittelte Zusammensetzung der Phase L_1 und die "wertstofffrei" gerechnete Zusammensetzung der Phase L_2 vorgegeben werden (s.o.).

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden experimentelle und theoretische Untersuchungen zum (nahekritischen) Hochdruck-Mehrphasengleichgewicht ternärer Systeme bestehend aus Ethen, Wasser und einem bei Umgebungsbedingungen vollständig wasserlöslichen organischen Lösungsmittel durchgeführt. Die Untersuchungen behandeln die Grundlagen eines neuartigen Flüssig-flüssig-Extraktionsverfahrens für Naturstoffe. Dieses Extraktionsverfahren wird durch einen wässrig-organischen Flüssigphasensplit ermöglicht, der durch das Aufpressen eines Gases (in der Nähe seines kritischen Zustandes) auf eine homogene wässrig / organische Phase auftritt. Die Untersuchung des durch den Flüssigphasensplit erzeugten Dreiphasengleichgewichts (*LLV*) sowie der Verteilung ausgewählter Naturstoffe zwischen den beiden Flüssigphasen des Dreiphasengleichgewichts bilden den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Die Arbeit baut auf Untersuchungen von Wendland (1994) und Adrian (1997) auf: Wendland (1994) hat das Phasenverhalten der ternären Systeme Kohlendioxid + Wasser + (Aceton bzw. 2-Propanol) vermessen und umfangreiche Fortran-Routinen zur Beschreibung des ternären Phasenverhaltens sowie der binären Randsysteme entwickelt. Adrian (1997) hat die drei ternären Systeme Kohlendioxid + Wasser + (1- / 2-Propanol bzw. Propionsäure) sowie die Verteilung von zehn organischen Naturstoffen bzw. Modellkomponenten auf die koexistierenden flüssigen Phasen des Dreiphasengleichgewichts *LLV* in einem (teilweise beiden) der ternären Systeme Kohlendioxid + Wasser + (Aceton bzw. 1-Propanol) untersucht sowie die Fortran-Routinen zur Beschreibung des ternären Phasenverhaltens weiterentwickelt und neue Routinen zur Beschreibung der Naturstoffverteilung erstellt. In der vorliegenden Arbeit wird größtenteils Ethen als nahekritisches Gas eingesetzt, da es im Gegensatz zu dem zuvor benutzten Kohlendioxid nicht dissoziiert und somit auch nicht den pH-Wert der koexistierenden flüssigen Phasen bestimmt.

Die experimentelle Untersuchung der Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte erfolgte mit einer von Wendland (1994) entwickelten und von Adrian (1997) weiterentwickelten Phasengleichgewichtsapparatur, die nach der analytischen Methode arbeitet. In einer thermostatisierten Hochdrucksichtzelle wird ein Phasengleichgewicht zwischen mehreren koexistierenden Phasen eingestellt. An die Messzelle sind zwei externe Probenahmeschleifen angeschlossen, durch welche die (in der Zelle koexistierenden) Phasen gepumpt werden und aus denen Proben für die gaschromatographische Analyse der leicht siedenden Komponenten und für die flüssigchromatographische Analyse (HPLC) der schwer siedenden Komponenten

entnommen werden. Mit einem in die Probenahmeschleifen eingebauten Biegeschwinger wird zusätzlich die Dichte der Phasen bestimmt.

Insgesamt wurde das Phasenverhalten von zwei ternären Grundsystemen und die Verteilung von neun Naturstoff-Modellkomponenten auf jeweils ein ternäres System untersucht.

Bei Temperaturen zwischen 293 und 333 K und Drücken bis zu 20.5 MPa wurde das Hochdruck-Mehrphasengleichgewicht (*LLV*) der beiden ternären Systeme Ethen + Wasser + (1- bzw. 2-Propanol) untersucht (jeweils 54 Messpunkte). Darüber hinaus wurden die Druck-Temperatur-Koordinaten kritischer Endpunktlinien in diesen beiden ternären Systemen bestimmt (insgesamt 12 Messpunkte). Bei tieferen Temperaturen (283-285 K) wurde das Auftreten von Hydratphasen im ternären Mischungsbereich qualitativ beobachtet. Hieraus wurden mögliche Schlüsse für das Phasenverhalten des Systems Ethen + Wasser + Propanol auch bei niedrigen Temperaturen (bis zur kritischen Temperatur von Ethen - 282.4 K) gezogen.

Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildeten Messungen zur Verteilung von Naturstoffen auf die koexistierenden flüssigen Phasen des Dreiphasengleichgewichts *LLV*: Es wurde die Verteilung von drei Naturstoffen auf die flüssigen Phasen des Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol bei 313 und 333 K untersucht (insgesamt 49 Messwerte) sowie die Verteilung dreier Paare chemisch ähnlicher Naturstoffe im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (insgesamt 115 Messpunkte).

Zur Modellierung des Phasengleichgewichts der binären und ternären Systeme wurde ausschließlich die kubische Zustandsgleichung von Peng-Robinson in der Modifikation von Melhem et al. in Verbindung mit verschiedenen Mischungsregeln eingesetzt. Zur Vorhersage des ternären Phasenverhaltens wurden die binären Wechselwirkungsparameter verschiedener Mischungsregeln an Messwerte für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht der binären Randsysteme angepasst. Dazu wurde größtenteils unter Vorgabe von Temperatur und Zusammensetzung der flüssigen Phase bei einem Vergleich mit den experimentell bestimmten Angaben für Druck und Gasphasenzusammensetzung die Fehlerquadratsumme minimiert. Aufgrund der teilweise sehr geringen Anzahl von Messpunkten, besonders in den ethenhaltigen Randsystemen, kann das Verhalten des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol nicht aus den Informationen zu den binären Randsystemen vorhergesagt werden. Für das Verhalten des ternären Systems Ethen + Wasser + 1-Propanol stimmt die Vorhersage nur qualitativ mit den Messwerten überein, wobei insbesondere die Ausdehnung der ternären Mischungslücke sowie das Druckintervall, in dem (bei festgehaltener Temperatur) Mehrphasengleichgewichte auftreten, nur mit großen Abweichungen vorhergesagt wird. Die

Wiedergabe des Phasenverhaltens des ternären Systems verbessert sich signifikant, wenn die binären Wechselwirkungsparameter an experimentelle Daten für das Dreiphasengleichgewicht des ternären Systems angepasst werden. Bei der Beschreibung des Phasengleichgewichts der beiden ethenhaltigen ternären Systeme treten dann mittlere relative Fehler in einem Molenbruch einer Komponente i in einer im Dreiphasengleichgewicht LLV koexistierenden Phase von 2 bis 20 % auf. Allerdings verschlechtert sich die Beschreibung des Phasengleichgewichts der binären Randsysteme deutlich. Eine Kombination, bei der die Wechselwirkungsparameter sowohl an binäre als auch ternäre Messwerte angepasst werden, liefert Parametersätze, mit denen das Phasenverhalten der beiden ternären ethenhaltigen Systeme auch qualitativ korrekt beschrieben wird. Von den verwendeten Mischungsregeln erwiesen sich die beiden zweiparametrischen Regeln - nach Panagiotopoulos und Reid sowie nach Huron und Vidal (HV2-MR) – als besser geeignet als die einparametrische Regel nach van der Waals und die dreiparametrische Mischungsregel nach Huron und Vidal.

Die Korrelation der Verteilung der Naturstoffe auf die koexistierenden flüssigen Phasen des Dreiphasengleichgewichts (LLV) erfolgte mit zwei Ansätzen:

Zum einen wurde eine Methode benutzt, die auf der Anpassung von Reinstoffparametern der Naturstoffe für die Peng-Robinson-Zustandsgleichung basiert. Hierbei werden die in der Zustandsgleichung benötigten Parameter des Naturstoffes an die Ergebnisse der Verteilungsmessungen angepasst, wobei die Wechselwirkungsparameter des ternären Grundsystems übernommen und die Parameter für Wechselwirkungen des Naturstoffes mit dem ternären Grundsystem vernachlässigt werden. Durch dieses Vorgehen beschreiben die Reinstoffparameter der Naturstoffe auch die Mischungseigenschaften. Durch eine Normierung der Mess- bzw. Rechenwerte auf die gemessenen bzw. berechneten ternären oberen und unteren Begrenzungspunkte des Dreiphasengleichgewichts erhält man mittlere relative Fehler der Korrelation des Verteilungskoeffizienten der Naturstoffe von 2 bis 10 %. Diese Abweichungen liegen im Rahmen der Messgenauigkeit. Außerdem zeigt sich, dass mit den so erhaltenen Reinstoffparametern der Naturstoffe eine Übertragung der Korrelationsergebnisse und somit eine Vorhersage in einem anderen (ähnlichen) ternären Grundsystem nahezu quantitativ möglich ist.

Zum anderen wurde eine kombinierte Methode aus G^E -Ansatz und kubischer Zustandsgleichung benutzt, wie sie von Adrian (1997) entwickelt wurde. Hierbei wird die Naturstoffverteilung auf die sogenannten „ L_1L_2 -Konoden“ des Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V mit einem UNIQUAC- G^E -Ansatz beschrieben und der zu einer Konode gehörige Druck mittels kubischer Zustandsgleichung berechnet bzw. zugeordnet. Dabei ergeben sich i. d. R.

mittlere relative Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten zwischen 1 und 10 %.

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte Flüssigphasensplit in einer einphasig wässrig-organischen Lösung, hervorgerufen durch ein nahekritisches Gas, ist prinzipiell zur Flüssig-flüssig-Extraktion eines Naturstoffes aus einer wässrigen Lösung geeignet. Eine Möglichkeit zur Lösung schwieriger Trennaufgaben wie z. B. die Trennung der Stellungsisomere L- / und D-Phenylalanin konnte jedoch nicht bestätigt werden.

Mit der vorliegenden Arbeit sind die Grundlagen zur Einstellung des pH-Wertes der koexistierenden flüssigen Phasen des Dreiphasengleichgewichts *LLV* durch die Verwendung des pH-Wert neutralen Ethens gelegt. In weiterführenden Untersuchungen kann daher durch Zugabe von Säuren oder Laugen sowie durch Hinzufügen eines Puffers eine Einstellung des pH-Werts vorgenommen werden und somit der Einfluss auf die Verteilung schwacher Säuren, Laugen oder Zwitterionen (wie z. B. Aminosäuren) auf die koexistierenden flüssigen Phasen untersucht werden.

6 Literaturverzeichnis

- Abbott, M.M., 1979. Cubic equations of state: An interpretative review. *Adv. Chem. Ser.*, 182: 47-70.
- Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., 1975. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.*, 21: 116-128.
- Adachi, Y., Sugie, H., 1985. Effects of mixing rules on phase equilibrium calculations. *Fluid Phase Equilibria*, 24: 353-362.
- Adachi, Y., Sugie, H., 1986. A new mixing rule - modified conventional mixing rule. *Fluid Phase Equilibria*, 28: 103-118.
- Adrian, T., Hasse, H., Maurer, G., 1996. Multiphase high-pressure equilibria of carbon dioxide–water–propionic acid and carbon dioxide–water–isopropanol. *J. Supercrit. Fluids*, 9: 19–25.
- Adrian, T., 1997. Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte in Gemischen aus Kohlendioxid, Wasser, einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel und einem Naturstoff. Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- Adrian, T., Oprescu, S., Maurer, G., 1997. Experimental investigation of the multiphase high-pressure equilibria of carbon dioxide–water–(1-propanol). *Fluid Phase Equilibria*, 132: 187–203.
- Adrian, T., Wendland, M., Hasse, H., Maurer, G., 1998. High-pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide–water–polar solvent – review and modeling with the Peng-Robinson equation of state. *J. Supercrit. Fluids*, 12: 185–221.
- Adrian, T., Freitag, J., Maurer, G., 1999. High pressure multiphase equilibria in aqueous systems of carbon dioxide, a hydrophilic organic solvent and biomolecules. *Fluid Phase Equilibria*, 158–160: 685–693.
- Adrian, T., Freitag, J., Maurer, G., 2000. A novel high-pressure liquid-liquid extraction process for downstream processing in biotechnology: extraction of cardiac glycosides. *Biotechnol. Bioeng.*, 69: 559–565.
- Adrian, T., Freitag, J., Maurer, G., 2000a. Partitioning of some biomolecules at high pressures to aqueous / organic liquid-liquid phases of the carbon dioxide + water + 1-propanol system. *J. Supercrit. Fluids*, 17: 197–213.
- Adrian, T., Freitag, J., Maurer, G., 2001. Partitioning of ethyl acetate, maltol, glucose and fructose to liquid phases of the carbon dioxide + water + 1-propanol system. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40: 4990–4997.
- Albert, M., 1998. Thermodynamische Eigenschaften formaldehydhaltiger Mischungen. Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- Anderko, A., 1990. Equation-of-state methods for the modelling of phase equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, 61: 145-225.
- Anthony, R.G., McKetta, J.J., 1967. Phase equilibrium in the ethylene-water system. *J. Chem. Eng. Data*, 12: 17–20.

- Apelblat, A., 1990. Evaluation of the excess Gibbs energy of mixing in binary alcohol–water mixtures from the liquid-liquid partition data in electrolyte–water–alcohol systems. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 94: 1128–1134.
- Bach, E., Cleve, E., Schollmeyer, E., 1998. Dyeing of synthetic fibers in supercritical carbon dioxide. in: Perrut, M., Subra, P. (Hrsg.). *I.S.A.S.F.-Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids – Nice*. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-28-3). 345–350.
- Ball, P., 1999. *Water: A Biography*. Farrar Strauss, New York.
- Bamberger, A., 1997. *Messung und Korrelation von Hochdruck-Dampf-flüssig-Gleichgewichten in wässrig/organischen Systemen*. Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- Bansal, V., Christiansen, R.L., Sloan, E.D., 1993. Influence of guest vapor-liquid critical point on hydrate formation conditions. *AIChE J.*, 39: 1735–1737.
- Bartle, K.D., Clifford, A.A., Jafar, S.A., Shilstone, G.F., 1991. Solubility of solids and liquids of low volatility in supercritical carbon dioxide. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20: 713-756.
- Basile, A., Jimenez-Carmona, M.M., Clifford, A.A., 1998. Extraction of rosemary with superheated water. *J. Agric. Food Chem.*, 46: 5205–5209.
- Bauer, C., Steinberger, D., Schlauer, G., Gamse, T., Marr, R., 2000. Activation and denaturation of hydrolases in dry and humid supercritical carbon dioxide (SC-CO₂). *J. Supercrit. Fluids*, 19: 79–86.
- Beckman, E.J., 2000. Generation of microcellular foam using carbon dioxide. in: Perrut, M., Reverchon, E. (Hrsg.). *I.S.A.S.F.-Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids – Antibes*. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-33-10). 215–225.
- Beliczey, J., Kragl, U., 1997. From chitin to N-acetylneuramic acid – N-acetylglucosamin as intermediate. in: Muzzarelli, R.A.A., Peter, M.G. (Hrsg.). *Chitin Handbook*, European Chitin Society, Lyon, Frankreich. 221–226.
- Berecz, E., Balla-Achs, M., 1983. *Gas hydrates*. Elsevier, Amsterdam, Niederlande.
- Berger, C., Perrut, M., 1988. Purification de molécules d'intérêt biologique par chromatografie préparative avec éluant supercritique. *Technoscope Biofutur*, 25: 3–8.
- Birtigh, A., Brunner, G., 1995. Abscheidung aus überkritischen Gasen. *Chem.-Ing.-Tech.*, 67: 829–835.
- Bluma, M., Deiters, U.K., 1999. A classification of phase diagrams of ternary fluid systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1: 4307–4313.
- Bolz, A., 1992. *Vergleichende Untersuchung globaler Phasendiagramme*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum.
- Bolz, A., Deiters, U.K., Peters, C.J., de Loos, T.W., 1998. Nomenclature for phase diagrams with particular reference to vapour-liquid and liquid-liquid equilibria. *Pure & Appl. Chem.*, 70: 2233–2257.
- Bondi, A., 1968. *Physical properties of molecular crystals, liquids and gases*. Wiley, New York, USA.

- Boshkov, L. Z., 1987. Description of closed-loop phase diagrams of two-component solutions, based on the one-fluid equation of state. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 294: 901-905.
- Boshkov, L.Z., Yelash, L.V., 1997. Closed-loops of liquid-liquid immiscibility in binary mixtures predicted from the Redlich-Kwong equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 141: 105-112.
- Bradbury, E.J., McNulty, D., Savage, R.L., McSweeney, E.E., 1952. Solubility of ethylene in water – effect of temperature and pressure. *Ind. Eng. Chem.*, 44: 211-212.
- Brunner, G., 1983. Selectivity of supercritical compounds and entrainers with respect to model substances. *Fluid Phase Equilibria*, 10: 289-298.
- Brunner, G., Kreim, K., 1986. Separation of ethanol from aqueous solutions by gas extraction. *Ger. Chem. Eng.*, 9: 246-250.
- Brunner, G., 1987. Decaffeination of raw coffee by means of compressed nitrous oxide. in: Perrut, M. (Hrsg.). *I.S.A.S.F.-Proceedings of the 1st International Symposium on Supercritical Fluids – Nice, Vol. 2. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich.* 691-698.
- Brunner, G., 1987a. Stofftrennung mit überkritischen Gasen (Gasextraktion). *Chem.-Ing.-Tech.*, 59: 12-22.
- Brunner, G., 1994. Gas extraction. Steinkopff, Darmstadt.
- Brunner, G., 1998. Industrial process development of countercurrent multistage gas extraction (SFE) processes. *J. Supercrit. Fluids*, 13: 283-301.
- Brunner, G., 2000. Enzymatic reactions in supercritical fluids. Lecture notes, Euro summer school on CO₂ based supercritical fluids applications: chemistry and materials. 29th Sept. – 5th of October 2000, Palermo, Italy.
- Brunner, G., Misch, B., Firus, A., Nowak, K., 2001. Supercritical water and supercritical carbon dioxide for cleaning of soil material. in: Stegmann, R., Brunner, G., Calmano, W., Matz, G. (Hrsg.). *Treatment of Contaminated Soil – Fundamentals, Analysis, Applications.* Springer, Berlin. 491-517.
- Bruno, T.J., Ely, J.F. (Hrsg.), 1991. *Supercritical fluid technology: reviews in modern theory and applications.* CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA.
- Budavari, S., 1990. *The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*, 11th ed. Merck, Rahway, New Jersey, USA.
- Budich, M., Brunner, G., 1999. Vapor-liquid equilibrium data and flooding point measurements of the mixture carbon dioxide + orange peel oil. *Fluid Phase Equilibria*, 158-160: 759-773.
- Bünz, A.P., Zitko-Stemberger, N., Dohrn, R., 1994. Phase equilibria of ternary and quaternary systems containing carbon dioxide, water, isopropanol, and glucose. *J. Supercrit. Fluids*, 7: 43-50.
- Bungert, B., Sadowski, G., Arlt, W., 1997. Innovative Verfahren mit komprimierten Gasen. *Chem.-Ing.-Tech.*, 69: 298-311.
- Burauer, S., Sachert, T., Sottmann, T., Strey, R., 1999. On microemulsion phase behavior and the monomeric solubility of surfactants. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1: 4299-4306.

- Castillo, J., Grossmann, I.E., 1981. Computation of phase and chemical equilibria. *Comp. Chem. Eng.*, 5: 99-108.
- Catchpole, O.J., von Kamp, J.-C., 1997. Phase equilibrium for the extraction of squalene from shark liver oil using supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 3762–3768.
- Chartier, T., Delhomme, E., Baumard, J.F., 1999. Solubility, in supercritical carbon dioxide, of paraffin waxes used as binders for low-pressure injection molding. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38: 1904–1910.
- Ciklis, D.S., Mushkina, E.V., Schenderei, L.I., 1958. Phase equilibria in the system ethylene-water at high pressures and temperatures. *Ingen.-Phys.-Zhurnal*, 8: 3–7.
- Clifford, A.A., 1994. Reactions in supercritical fluids. in: Kiran, E., Levelt Sengers, J.M.H. (Hrsg.). *Supercritical fluids – Fundamentals for application*. NATO ASI Series E: Applied Sciences – Vol. 273. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande. 449–479.
- van Cleeff, A., Diepen, G.A.M., Huibers, D.T.A., Waterman, H.I., 1960. Untersuchungen an dem ternären System Äthen-Äthanol-Wasser – II, die Bildung von Äthenhydrat. *Brennstoff-Chemie*, 41: 55–57.
- van Cleeff, A., Diepen, G.A.M., 1962. Ethylene hydrate at high pressures. *Rec. Trav. Chim.*, 81: 425–429.
- Condoret, J.-S., Fabre, C.E., Marty, A., 1998. Extractive fermentation of rose aroma with supercritical CO₂. in: Perrut, M., Subra, P. (Hrsg.). *I.S.A.S.F.-Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids – Nice*. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-28-3). 483–488.
- Dahmen, N., Schön, J., Dinjus, E., 2000. Precision cleaning using compressed carbon dioxide. in: Perrut, M., Reverchon, E. (Hrsg.). *I.S.A.S.F.-Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids – Antibes*. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-33-10). 369–374.
- Darr, J.A., Poliakoff, M., 1999. New directions in inorganic and metal-organic coordination chemistry in supercritical fluids. *Chem. Rev.*, 99: 495–541.
- Davis, J.E., McKetta, J.J., 1960. Solubility of ethylene in water. *J. Chem. Eng. Data*, 5: 374–375.
- Debenedetti, P.G., Tom, J.W., Kwauk, X., Yeo, S.-D., 1993. Rapid expansion of supercritical solutions (RESS): fundamentals and applications. *Fluid Phase Equilibria*, 82: 311–321.
- Debenedetti, P.G., 1994. Supercritical fluids as particle formation media. in: Kiran, E., Levelt Sengers, J.M.H. (Hrsg.). *Supercritical fluids – Fundamentals for application*. NATO ASI Series E: Applied Sciences – Vol. 273. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande. 719–729.
- DiAndreth, J.R., 1985. Multiphase behavior in ternary fluid mixtures. Ph.D.-Dissertation, University of Delaware, USA.
- Diepen, G.A.M., Scheffer, F.E.C., 1948. On critical phenomena of saturated solutions in binary systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 70: 4081–4085.
- Diepen, G.A.M., Scheffer, F.E.C., 1950. The ethene–water system. *Rec. Trav. Chim.*, 69: 593–603.
- Diepen, G.A.M., Scheffer, F.E.C., 1950a. The solubility of water in supercritical ethene. *Rec. Trav. Chim.*, 69: 604–609.

- Dohrn, R., Bünz, A.P., Devlieghere, F., Thelen, D., 1993. Experimental measurements of phase equilibria for ternary and quaternary systems of glucose, water, CO₂ and ethanol with a novel apparatus. *Fluid Phase Equilibria*, 83: 149–158.
- Dohrn, R., 1994. Berechnung von Phasengleichgewichten. Vieweg, Braunschweig.
- Dohrn, R., Brunner, G., 1995. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988–1993). *Fluid Phase Equilibria*, 106: 213–282.
- Dohrn, R., Pfohl, O., 2002. Thermophysical properties – industrial directions. *Fluid Phase Equilibria*, 194-197: 15-29.
- Domingo, C., Fanovich, A., Román, J.S., Rodríguez-Clemente, R., 2000. Possibilities of SFC-technology in the preparation of drug delivery systems – comparison with conventional technologies. in: Perrut, M., Reverchon, E. (Hrsg.). I.S.A.S.F.-Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids – Antibes. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-33-10). 137–142.
- D'Souza, R., Teja, A.S., 1988. High-pressure phase equilibria in the system glucose + fructose + water + ethanol + carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 39: 211–224.
- Efremova, G.D., Shvarts, A.V., 1966. The critical point for liquid-liquid-gas three-phase equilibrium in the system methanol–water–carbon dioxide. *Russ. J. Phys. Chem.*, 40: 486–489.
- Efremova, G.D., Shvarts, A.V., 1969. Higher-order critical phenomena in ternary systems. *Russ. J. Phys. Chem.*, 43: 968–971.
- Eggers, R., Sievers, U., 1989. Current state of extraction of natural materials with supercritical fluids and developmental trends. in: Johnston, K.P., Penninger, J.M.L. (Hrsg.). *Supercritical Fluid Science and Technology*. ACS Symposium Series – Vol. 406. American Chemical Society, Washington, DC, USA. 478–498.
- Elgin, J.C., Weinstock, J.J., 1959. Phase equilibrium at elevated pressures in ternary systems of ethylene and water with organic liquids. Salting out with a supercritical gas. *J. Chem. Eng. Data*, 4: 3–12.
- Fabre, C.E., Condoret, J.-S., Marty, A., 1999. Extractive fermentation of aroma with supercritical CO₂. *Biotechnol. Bioeng.*, 64: 392–400.
- de Filippi, R.P., Moses, J.M., 1982. Extraction of organics from aqueous solutions using critical-fluid carbon dioxide. *Biotechnol. Bioeng. Symp. Ser.*, 12: 205–219.
- Firus, A., Brunner, G., 1996. Continuous extraction of contaminated soil with supercritical water. in: von Rohr, P.R., Trepp, C. (Hrsg.). *High Pressure Chemical Engineering, Process Technology Proceedings 12*: Elsevier, Amsterdam. 179–184.
- Fleck, R.N., 1967. Ternary fluid-phase equilibria at high pressures with one normally gaseous component. Ph.D.-Dissertation, University of California, Berkeley.
- Fleck, R.N., Prausnitz, J.M., 1968. Apparatus for determination of liquid-liquid-gas equilibria at advanced pressures. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 7: 174–176.
- Fornari, R.E., Alessi, P., Kikic, I., 1990. High pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1978–1987). *Fluid Phase Equilibria*, 57: 1–33.
- Franck, E.U., Weingärtner, H., 1999. Supercritical water. in: Letcher, T.M. (Hrsg.). *Chemical thermodynamics: a chemistry for the 21st century*. Blackwell Science, Malden, Massachusetts, USA. 105–119.

- Franck, E.U., 2000. Supercritical water and other fluids – a historical perspective. in: Kiran, E., Debenedetti, P.G., Peters, C.J. (Hrsg.). *Supercritical fluids – Fundamentals and applications*. NATO Science Series E: Applied Sciences – Vol. 366. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande. 307–322.
- Fuchs, G., Doguet, L., Barth, D., Perrut, M., 1992. Enantiomer fractionation of phosphine oxides by preparative subcritical fluid chromatography. *J. Chromatogr.*, 623: 329–336.
- Gardner, D.S., 1982. Industrial scale hop extraction with liquid CO₂. *Chem. Ind.*, 12: 402–405.
- Gauter, K., Peters, C.J., Scheidgen, A.L., Schneider, G.M., 2000. Cosolvency effects, miscibility windows and two-phase lg holes in three-phase llg surfaces in ternary systems – a status report. *Fluid Phase Equilibria*, 171: 127–149.
- Gehrig, M., 1998. Extraction of natural material with carbon dioxide – current applications. Handout während NATO ASI conference on supercritical fluids – fundamentals and applications, 12. – 24.07.1998, Kemer, Antalya, Türkei.
- Gerhartz, W. (Hrsg.), 1985. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 5th ed. VCH, Weinheim.
- Gerritsen, H.-G., Hartmann, H., 1979. Vermessung von Phasengleichgewichten bei hohem Druck mittels Gas-Chromatographie. *Chem.-Ing.-Tech.*, 51: 303–304.
- Gerritsen, H.-G., 1981. Vermessung von Mehrphasengleichgewichten bei hohem Druck. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- Glennon, J.D., Walker, A., O'Connell, M., Harris, S.J., McSweeney, C.C., 1998. Supercritical fluid molecular recognition technology for the extraction and decontamination of metal ions. in: Perrut, M., Subra, P. (Hrsg.). *I.S.A.S.F.-Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids – Nice*. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-28-3). 741–747.
- Gourgouillon, D., Schrive, L., Sarrade, S., Rios, G.M., 2000. An environmentally friendly process for the regeneration of used oils. *Environmental Science and Technology*, 34: 3469–3473.
- Guan, B., Han, B., Yan, H., 1998. Solubility of stearic acid in supercritical CO₂-acetic acid and CO₂-n-octane mixtures at 308.15 K. *J. Supercrit. Fluids*, 12: 123–128.
- Guthmann, O., Schwertfeger, R., Rieks, A., Antranikian, G., Kasche, V., Brunner, G., 1996. Enzyme catalyzed reactions, enantioselectivity and stability under high hydrostatic pressure. in: von Rohr, P.R., Trepp, C. (Hrsg.). *High Pressure Chemical Engineering, Process Technology Proceedings 12*: Elsevier, Amsterdam. 127–132.
- Güvenç, A., Mehmetoğlu, Ü., Çalimli, A., 1998. Supercritical CO₂ extraction of ethanol from fermentation broth in a semicontinuous system. *J. Supercrit. Fluids*, 13: 325–329.
- Habulin, M., Knez, Ž., 2001. Activity and stability of lipases from different sources in supercritical carbon dioxide and near-critical propane. *J. Chem. Tech. Biotech.*, 76: 1260–1266.
- Hammond, D.A., Karel, M., Klivanov, A.M., Krukoniš, V.J., 1985. Enzymic reactions in supercritical gases. *Appl. Biochem. Biotech.*, 11: 393–400.
- Hansen, H.K., Rasmussen, P., Fredenslund, Å., Schiller, M., Gmehling, J., 1991. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30: 2352–2355.

- Hassan, A., Levien, K.L., Morrell, J.J., 2001. Modeling phase behavior of multicomponent mixtures of wood preservatives in supercritical carbon dioxide with cosolvents. *Fluid Phase Equilibria*, 179: 5–22.
- Hawari, J., Halasz, A., Dusseault, L., Kumita, J., Zhou, E., Paquet, L., Ampleman, G., Thiboutot, S., 1998. Optimized supercritical fluid extraction (SFE) of highly energetic chemicals from soils. in: Perrut, M., Subra, P. (Hrsg.). *I.S.A.S.F.-Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids – Nice*. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-28-3). 161–166.
- Heidemann, R.A., 1983. Computation of high pressure phase equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, 14: 55-78.
- Henriet, J.-P., Mienert, J. (Hrsg.), 1998. Gas hydrates – relevance to world margin stability and climate change. *Geol. Soc. Spec. Publ. Nr. 137*. Geol. Soc. Publ. House, Bath, UK.
- Holder, G.D., Bishnoi, P.R., 2000. Gas hydrates – challenges for the future. *Annals of the New York Academy of Sciences*, Nr. 912, New York Academy of Sciences, New York.
- Holderbaum, T., Gmehling, J., 1991. PRSK: A group contribution equation of state based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*, 70: 251-265.
- Hong, S.-P., Luks, K.D., 1992. Multiphase equilibria of the mixture carbon dioxide + toluene + naphthalene. *Fluid Phase Equilibria*, 74: 133–144.
- Huron, M.J., Vidal, J., 1979. New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal systems. *Fluid Phase Equilibria*, 3: 255-271.
- Ikawa, N., Nagase, Y., Tada, T., Furuta, S., Fukuzato, R., 1993. Separation process of ethanol from aqueous solutions using supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 83: 167–174.
- Jaglom, J., 1953. Phase equilibria in systems of supercritical ethylene and condensed ethane with organic liquids. M.Sc.-Dissertation, Princeton University, Princeton, New Jersey.
- Jessop, P.G., Leitner, W., 1999. *Chemical synthesis using supercritical fluids*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Jones, F.E., Harris, G.L., 1992. IST-90 Density of water formulation for volumetric standards calibration. *J. Res. NIST*, 97: 335.
- Joung, S.N., Yoo, K.-P., 1998. Solubility of disperse anthraquinone and azo dyes in supercritical carbon dioxide at 313.15 to 393.15 K and from 10 to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 43: 9–12.
- Kaida, Y., Okamoto, Y., 1994. Chiral Separations by supercritical fluid chromatography. in: Saito, M., Yamauchi, Y., Okuyama, T. (Hrsg.). *Fractionation by packed-column SFC and SFE: principles and applications*. VCH Publishers, New York. 215–229.
- Katz, S.N., 1989. Method for decaffeinating coffee with a supercritical fluid. United States Patent 4820537, (11.04.1989).
- Kikic, I., Lora, M., 1997. A thermodynamic analysis of three-phase equilibria in binary and ternary systems for applications in rapid expansion of a supercritical solution (RESS), particles from gas-saturated solutions (PGSS), and supercritical antisolvent (SAS). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 5507–5515.

- Kikic, I., Sist, P., 2000. Applications of supercritical fluids to pharmaceuticals: controlled drug release systems. in: Kiran, E., Debenedetti, P.G., Peters, C.J. (Hrsg.). *Supercritical fluids – Fundamentals and applications*. NATO Science Series E: Applied Sciences – Vol. 366. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande. 291–306.
- King, J.W., Dunford, N.T., Taylor, S.L., 2000. Critical fluid options for the extraction and enrichment of nutraceuticals. in: Perrut, M., Reverchon, E. (Hrsg.). *I.S.A.S.F.-Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids – Antibes*. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-33-10). 537–547.
- Kiran, E., Levelt Sengers, J.M.H. (Hrsg.), 1994. *Supercritical fluids – Fundamentals for application*. NATO ASI Series E: Applied Sciences – Vol. 273. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande.
- Kiran, E., 2000. Polymerisation and polymer modification reactions in near- and supercritical fluids. in: Kiran, E., Debenedetti, P.G., Peters, C.J. (Hrsg.). *Supercritical fluids – Fundamentals and applications*. NATO Science Series E: Applied Sciences – Vol. 366. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande. 253–276.
- Kiran, E., Debenedetti, P.G., Peters, C.J. (Hrsg.), 2000. *Supercritical fluids – Fundamentals and applications*. NATO Science Series E: Applied Sciences – Vol. 366. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande.
- Kleintjens, L.A.L., 2000. Polymer phase behaviour: today's achievements and tomorrow's needs. in: Kiran, E., Debenedetti, P.G., Peters, C.J. (Hrsg.). *Supercritical fluids – Fundamentals and applications*. NATO Science Series E: Applied Sciences – Vol. 366. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande. 229–252.
- Knez, Ž., Habulin, M., Krmelj, V., 1998. Enzyme catalyzed reactions in dense gases. *J. Supercrit. Fluids*, 14: 17–29.
- Knittel, D., Saus, W., Schollmeyer, E., 1994. Wasserfreies Färben von Synthesefasern in komprimiertem Kohlendioxid. *Chem.-Ing.-Tech.*, 66: 683–686.
- Knudsen, K., Stenby, E.H., Fredenslund, Å., 1993. A comprehensive comparison of mixing rules for calculation of phase equilibria in complex systems. *Fluid Phase Equilibria*, 82: 361–368.
- Kolafa, J., Nezbeda, I., Pavlíček, J., Smith, W.R., 1998. Global phase diagrams of model and real binary fluid mixtures: Lorentz-Berthelot mixture of attractive hard spheres. *Fluid Phase Equilibria*, 146: 103–121.
- Kolar, P., Kojima, K., 1996. Prediction of critical points in multicomponent systems using the PSRK group contribution equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 118: 175–200.
- Konobeev, B.I., Lyapin, V., 1967. Solubility of ethylene and propylene in organic solvents. *Khim. Promst. (Moskau)*, 43: 114–116.
- van Konynenburg, P.H., Scott, R.L., 1980. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Series A*, 298: 495–540.
- Kordikowski, A., Shekunov, T., York, P., 2000. Crystallization of sulfathiazole polymorphs using CO₂. in: Perrut, M., Reverchon, E. (Hrsg.). *I.S.A.S.F.-Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids – Antibes*. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-33-10). 117–122.

- Kot, A., Sandra, P., Venema, A., 1994. Sub- and supercritical fluid chromatography on packed columns: a versatile tool for the enantioselective separation of basic and acidic drugs. *J. Chromatogr. Sci.*, 32: 439–448.
- Kragl, U., 1997. Reaktionstechnik der asymmetrischen Synthese mit Homogen- und Biokatalysatoren. Habilitationsschrift, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
- Kragl, U., 1999. Persönliche Mitteilung, Lehrstuhl für Technische Chemie, Universität Rostock.
- Kraska, T., Deiters, U.K., 1992. Systematic investigations of the phase behaviour in binary mixtures – I – calculations based on the Carnahan-Starling-Redlich-Kwong equation of state. *J. Chem. Phys.*, 96: 539–547.
- Kratky, O., Leopold, H., Stabinger, H., 1969. Dichtemessung an Flüssigkeiten und Gasen auf 10^{-6} g / cm³ bei 0.6 cm³ Präparatvolumen. *Z. angew. Phys.*, 27: 273–277.
- Kuhnert, C., 2002. Thermodynamische Eigenschaften formaldehydhaltiger Mischungen. Dissertation, Universität Kaiserslautern, in Vorbereitung.
- Lam, D.H., Jangkamolulchai, A., Luks, K.D., 1990. Liquid-liquid-vapor phase equilibrium behavior of certain binary carbon dioxide + n-alkanol mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 60: 131–141.
- Llave, F.M., Luks, K.D., Kohn, J.P., 1987. Three-phase liquid-liquid-vapor equilibria in the nitrogen–methane–ethane and nitrogen–methane–propane systems. *J. Chem. Eng. Data*, 32: 14–17.
- Levelt Sengers, J.M.H., 1991. Thermodynamics of solutions near the solvent's critical point. in: Bruno, T.J., Ely, J.F. (Hrsg.). *Supercritical fluid technology – reviews in modern theory and applications*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA. 1–56.
- Levelt Sengers, J.M.H., 2000. *Supercritical Fluids: Their properties and applications*. in: Kiran, E., Debenedetti, P.G., Peters, C.J. (Hrsg.). *Supercritical fluids – Fundamentals and applications*. NATO Science Series E: Applied Sciences – Vol. 366. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande. 1–29.
- Lewis, G.N., 1901. Das Gesetz physiko-chemischer Vorgänge. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 38: 205–226.
- de Loos, T.W., 1994. Understanding phase diagrams. in: Kiran, E., Levelt Sengers, J.M.H. (Hrsg.). *Supercritical fluids – Fundamentals for application*. NATO ASI Series E: Applied Sciences – Vol. 273. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande. 65–89.
- Luks, K.D., 1986. The occurrence and measurement of multiphase equilibria behavior. *Fluid Phase Equilibria*, 29: 209–224.
- Lumia, G., Bassan, S., Perre, C., Sarrade, S., 2000. Supercritical carbon dioxide cleaning – development of solvent-free cleaning process. in: Perrut, M., Reverchon, E. (Hrsg.). *I.S.A.S.F.-Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids – Antibes*. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-33-10). 375–380.
- Majewski, W., Perrut, M., 2000. On-line direct impregnation of natural extracts. in: Perrut, M., Reverchon, E. (Hrsg.). *I.S.A.S.F.-Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids – Antibes*. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-33-10). 779–780.

- Marr, R., Gamse, T., 2000. Use of supercritical fluids for different processes including new developments – a review. *Chem. Eng. Proc.*, 39: 19–28.
- Marty, A., Combes, D., Condoret, J.-S., 1994. Continuous reaction-separation process for enzymic esterification in supercritical carbon dioxide. *Biotechnol. Bioeng.*, 43: 497–504.
- Marty, A., Dossat, V., Condoret, J.-S., 1997. Continuous operation of lipase-catalyzed reactions in nonaqueous solvents – influence of the production of hydrophilic compounds. *Biotechnol. Bioeng.*, 56: 232–237.
- Mathias, P.M., Copeman, T.W., 1983. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, 13: 91-108.
- Mathias, P.M., Klotz, H.C., Prausnitz, J.M., 1991. Equation-of-state mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance. *Fluid Phase Equilibria*, 67: 31-44.
- McGlashan, M.L., 1983. Phase equilibria in fluid mixtures. *J. Chem. Thermodyn.*, 17: 301–319.
- McHugh, M.A., Krukonis, V.J., 1994. *Supercritical fluid extraction: Principles and practice*. 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Stoneham, Massachusetts, USA.
- Melhem, G.A., Saini, R., Goodwin, B.M., 1989. A modified Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 47: 189-237.
- Merrill, R.C., Luks, K.D., Kohn, J.P., 1984. Three-phase liquid-liquid vapor equilibria in the methane + n-butane + nitrogen system. *Adv. Cryog. Eng.*, 29: 949–955.
- Michelsen, M.L., 1980. Calculation of phase envelopes and critical points for multicomponent mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 4: 1-10.
- Michelsen, M.L., 1982. The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation. *Fluid Phase Equilibria*, 9: 21-40.
- Michelsen, M., Heidemann, R., 1988. Calculation of tri-critical points. *Fluid Phase Equilibria*, 39: 53-74.
- Michelsen, M.L., Kistenmacher, H., 1990. On composition-dependent interaction coefficients. *Fluid Phase Equilibria*, 58: 229-230.
- Miller, D.J., Hawthorne, S.B., Gizir, A.M., Clifford, A.A., 1998. Solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in subcritical water from 298 K to 498 K. *J. Chem. Eng. Data*, 43: 1043–1047.
- Miller, M.M., Luks, K.D., 1989. Species separability in ternary multiphase systems. *Fluid Phase Equilibria*, 52: 275–282.
- Miller, M.M., Luks, K.D., 1989a. The liquid-liquid-vapor phase equilibria behavior of the CO₂ + ethane + n-tetradecylbenzene mixture. *Fluid Phase Equilibria*, 51: 315–326.
- Miller, M.M., Jangkamolkulchai, A., Luks, K.D., 1989. Reexamination of the multiphase equilibria of the system carbon dioxide + n-butylbenzene + n-eicosane. *Fluid Phase Equilibria*, 50: 189–199.
- Mills, I., Cvitaš, T., Homann, K., Kallay, N., Kuchitsu, K., 1993. *Quantities, units and symbols in physical chemistry*. 2nd Edition, Blackwell Scientific Publications, Oxford, England.
- Montero, G.A., Smith, C.B., Hendrix, W.A., Butcher, D.L., 2000. Supercritical fluid technology in textile processing: an overview. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39: 4806–4812.

- Mühlbauer, A.L., Raal, J.D., 1995. Computation and thermodynamic interpretation of high-pressure vapour-liquid equilibrium - a review. *Chem. Eng. J.*, 60: 1-29.
- Nagahama, K., 1996. VLE measurements at elevated pressures for process development. *Fluid Phase Equilibria*, 116: 361-372.
- Nakamura, K., 1994. Biochemical reactions in supercritical fluids. in: Rizvi, S.S.H. (Hrsg.). *Supercritical fluid processing of food and biomaterials*. Chapman & Hall, London, England. 54-61.
- Ng, H.-J., Robinson, D.B., 1985. Hydrate formation in systems containing methane, ethane, propane, carbon dioxide or hydrogen sulfide in the presence of methanol. *Fluid Phase Equilibria*, 21: 145-155.
- Nixdorf, J., 1996. Experimentelle und theoretische Untersuchung der Hydratbildung von Erdgasen unter Betriebsbedingungen. Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Nowak, P., Kleinrahm, R., Wagner, W., 1996. Measurement and correlation of the (p, ρ, T) relation of ethylene - I. The homogeneous gaseous and liquid regions in the temperature range from 105 K to 340 K at pressures up to 12 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, 28: 1423-1439.
- Nowak, P., Kleinrahm, R., Wagner, W., 1996a. Measurement and correlation of the (p, ρ, T) relation of ethylene - II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve. *J. Chem. Thermodynamics*, 28: 1441-1460.
- Özcan, A.S., Clifford, A.A., Bartle, K.D., Broadbent, P.J., Lewis, D.M., 1998. Dyeing of modified cotton fibres with disperse dyes from supercritical carbon dioxide. *J. Soc. Dyers and Colour.*, 114: 169-173.
- Palakodaty, S., York, P., Pritchard, J., 1998. Supercritical fluid processing of materials from aqueous solutions - the application of SEDS to lactose as a model substance. *Pharm. Res.*, 15: 1835-1843.
- Panagiotopoulos, A.Z., Reid, R.C., 1986. New mixing rule for cubic equations of state for highly polar, asymmetric systems. in: Chao, K.C., Robinson, R.L. (Hrsg.). *Equations of state - theories and applications*. ACS Symposium Series - Vol. 300. American Chemical Society, Washington. 571-582.
- Patton, C.L., Green, K.A., Luks, K.D., 1992. Analysis of the n -component n -phase equilibrium extremum problem. *Fluid Phase Equilibria*, 72: 267-275.
- Paulaitis, M.E., Kander, R.G., DiAndreth, J.R., 1984. Phase equilibria related to supercritical-fluid solvent extractions. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88: 869-875.
- Peng, D.-Y., Robinson, D.B., 1976. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 15: 59-64.
- Peschla, R., 1999. Untersuchungen zum Stofftransport über Flüssig-flüssig-Phasengrenzflächen formaldehydhaltiger, chemisch reagierender Systeme. Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- Peter, S., Brunner, G., Riha, R., 1973. Zur Trennung schwerflüchtiger Stoffe mit Hilfe fluider Phasen. *DECHEMA-Monographie*, 73: 197-206.
- Peters, C.J., 1994. Multiphase equilibria in near-critical solvents. in: Kiran, E., Levelt Sengers, J.M.H. (Hrsg.). *Supercritical fluids - Fundamentals for application*. NATO ASI Series E: Applied Sciences - Vol. 273. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande. 117-145.

- Peters, C.J., Gauter, K., 1999. Occurrence of holes in ternary fluid multiphase systems of near-critical carbon dioxide and certain solutes. *Chem. Rev.*, 99: 419–431.
- Pfohl, O., Timm, J., Dohrn, R., Brunner, G., 1996. Measurement and correlation of vapour-liquid-liquid equilibria in the glucose + acetone + water + carbon dioxide system. *Fluid Phase Equilibria*, 124: 221–233.
- Pfohl, O., Petersen, J., Dohrn, R., Brunner, G., 1997. Partitioning of carbohydrates in vapor-liquid-liquid region of the 2-propanol + water + carbon dioxide system. *J. Supercrit. Fluids*, 10: 95–103.
- Pfohl, O., 1998. Messung und Berechnung von Phasengleichgewichten mit nahe- und überkritischem Kohlendioxid sowie assoziierenden Komponenten im Hochdruckbereich. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg.
- Pfohl, O., Giese, T., Dohrn, R., Brunner, G., 1998. 1. Comparison of 12 equations of state with respect to gas-extraction processes: reproduction of pure-component properties when enforcing the correct critical temperature and pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 2957-2965.
- Pfohl, O., Brunner, G., 1998. 2. Use of BACK to modify SAFT in order to enable density and phase equilibrium calculations connected to gas-extraction processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 2966-2976.
- Phelps, C.L., Smart, N.G., Wai, C.M., 1996. Past, present and possible future applications of supercritical fluid extraction technology. *J. Chem. Educ.*, 73: 1163-1168.
- Pitzer, K.S., Lippman, D.Z., Curl, R.F., Huggins, C.M., Petersen, D.E., 1955. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization. *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 3433-3440.
- Placin, F., Desvergne, J.-P., Cansell, F., 2000. Organic low molecular weight aerogel formed in supercritical fluids. *J. Mater. Chem.*, 10: 2147–2149.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., de Azevedo, E.G., 1986. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, 2nd Edition, Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., 1987. *The properties of gases and liquids*, 4th Edition, McGraw-Hill, New York, USA.
- Renon, H., Prausnitz, J.M., 1968. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, 14: 135-144.
- Reverchon, E., 1997. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *J. Supercrit. Fluids*, 10: 1–37.
- Reverchon, E., Marciano, A., Poletto, M., 1997. Fractionation of peel oil key mixture by supercritical CO₂ in a continuous tower. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 4940–4948.
- Reverchon, E., Perrut, M., 2000. Particle design using supercritical fluids: review and examples. in: Perrut, M., Reverchon, E. (Hrsg.). *I.S.A.S.F.-Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids – Antibes*. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-33-10). 3–20.
- Riddick, J.A., Bunger, W.B., Sakano, T.K., 1986. *Organic solvents, physical properties and methods of purification*. John Wiley & Sons, New York, USA.

- Rigacci, A., Petermann, G., Gullberg, L., Chevalier, B., Nitz, P., Valette, D., Achard, P., Pajonk, G.M., Durant, M., Ryden, M., Buathier, S., Einarsrud, M.A., Nilsen, E., Jensen, K.I., Schultz, J.M., 2000. A large-scale elaboration process of transparent and monolithic silica aerogels. in: Perrut, M., Reverchon, E. (Hrsg.). I.S.A.S.F.-Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids – Antibes. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-33-10). 205–210.
- Riha, V., Brunner, G., 1999. Phase equilibrium of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*, 15: 33–50.
- Rincon, J., de Lucas, A., Gracia, I., 2000. Isolation of rock rose essential oil using supercritical CO₂ extraction. *Sep. Sci. Tech.*, 35: 2745–2763.
- Rizvi, S.S.H. (Hrsg.), 1994. Supercritical fluid processing of food and biomaterials. Chapman & Hall, London, England.
- Rowlinson, J.S., Swinton, F.L., 1982. Liquids and liquid mixtures. 3rd Edition, Butterworth Scientific, London, England.
- Sada, E., Morisue, T., 1975. Isothermal vapor-liquid equilibrium data of isopropanol-water system. *J. Chem. Eng. Japan*, 8: 191-195.
- Sadus, R.J., 1992. High pressure phase behaviour of multicomponent fluid mixtures. Elsevier, Amsterdam, Niederlande.
- Sahle-Demessie, E., 1997. Fractionation of glycerides using supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 4906–4913.
- Saito, M., Yamauchi, Y., Okuyama, T. (Hrsg.), 1994. Fractionation by packed-column SFC and SFE: principles and applications. VCH Publishers, New York, USA.
- Sako, T., Sugeta, T., Nakazawa, N., Okubo, T., Sato, M., Taguchi, T., Hiaki, T., 1991. Phase equilibrium study of extraction and concentration of furfural produced in reactor using supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng., Japan*, 24: 449–455.
- Sanchez, M., Lentz, H., 1973. Phasengleichgewichte der Systeme Wasser-Propen und Wasser-Äthen bei hohen Drücken und Temperaturen. *High Temp.-High Press.*, 5: 689–699.
- Sandler, S.J., Orbey, H., Lee, B.-J., 1994. Equations of state. in: Sandler, S.J. (Hrsg.). Models for thermodynamic and phase equilibria calculations. Marcel Dekker Inc., New York, USA.
- Sandoval, R., Wilczek-Vera, G., Vera, J.H., 1989. Prediction of ternary vapor-liquid equilibria with the PRSV equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 52: 119-126.
- Sarrade, S., Schrive, L., Gourguillon, D., Rios, G.M., 2001. Enhanced filtration of organic viscous liquids by supercritical CO₂ addition and fluidification – Application to used oil regeneration. *Sep. Purif. Tech.*, 25: 315–321.
- Sato, M., Kondo, M., Goto, M., Kodama, A., Hirose, T., 1998. Fractionation of citrus oil by supercritical countercurrent extractor with side-stream withdrawal. *J. Supercrit. Fluids*, 13: 311–317.
- Savage, P.E., Gopalan, S., Mizan, T.I., Martino, C.J., Brock, E.E., 1995. Reactions at supercritical conditions – applications and fundamentals. *AIChE J.*, 41: 1723–1778.
- Schleussinger, A., Reiss, I., Schulz, S., 1996. Schleppeinfluss auf die Hochdruckextraktion kontaminierter Böden. *Chem.-Ing.-Tech.*, 68: 1602–1606.

- Schmieder, H., Abeln, J., 1999. Supercritical water oxidation – State of the art. *Chem. Eng. Technol.* 22: 903–908.
- Schneider, G.M., 1966. Phasengleichgewichte in flüssigen Systemen bei hohen Drücken. Zusammenfassender Bericht. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 70: 497–520.
- Schneider, G.M., 1970. Phase equilibria in fluid mixtures at high pressures. *Adv. Chem. Phys.*, 17: 1–42.
- Schneider, G.M., 1980. Physicochemical principles of extraction with supercritical gases. in: Schneider, G.M., Stahl, E., Wilke, G. (Hrsg.). *Extraction with supercritical gases*. Verlag Chemie, Weinheim. 45–81.
- Schneider, G.M., Kautz, C.B., Tuma, D., 2000. Physico-chemical principles of supercritical fluid science. in: Kiran, E., Debenedetti, P.G., Peters, C.J. (Hrsg.). *Supercritical fluids – Fundamentals and applications*. NATO Science Series E: Applied Sciences – Vol. 366. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande. 31–68.
- Schreiber, E., Schuettau, E., Rant, D., Schubert, H., 1971. Extent to which a metal chloride can influence the behavior of isothermal phase equilibrium in n-propanol-water and n-butanol-water systems. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 247: 23–40.
- Sengers, J.V., 1994. Effects of critical fluctuations on the thermodynamic and transport properties of supercritical fluids. in: Kiran, E., Levelt Sengers, J.M.H. (Hrsg.). *Supercritical fluids – Fundamentals for application*. NATO ASI Series E: Applied Sciences – Vol. 273. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande. 231–271.
- Sengers, J.V., Kayser, R.F., Peters, C.J., White, H.J., 2000. *Equations of state for fluids and fluid mixtures*. 1st Edition, Elsevier, Amsterdam, Niederlande.
- Shvarts, A.V., Efremova, G.D., 1970. Higher-order critical phenomena in the system ethanol-water-carbon dioxide. *Russ. J. Phys. Chem.*, 44: 614–615.
- Sidorov, I.P., Kazarnovskii, Y.S., Goldman, A.M., 1952. Solubility of water in compressed gases. *Trudy Gosudarstremogo Naučno-Issledovatel'skogo i Proektnogo Instituta Azotnoj Promyslennosti, Moskau, Russland*, 1: 48–67.
- Sieder, G., 2002. Überkritisches Kohlendioxid als Lösungsmittel für in wässrigen, salzhaltigen Lösungen vorliegende organische Komponenten. Dissertation, Universität Kaiserslautern. (eingereicht)
- Sloan, E.D., 1998. *Clathrate hydrates of natural gases*, 2nd Edition. Marcel Dekker, New York, USA.
- Smith, R.I., Kanno, M., Suzuki, T., Hasegawa, M., Inomata, H., Arai, K., 1998. A new thermally-driven supercritical fluid cleaning system as a CFC dry cleaning replacement. in: Perrut, M., Subra, P. (Hrsg.). *I.S.A.S.F.-Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids – Nice*. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-28-3). 143–148.
- Smith, R.M. (Hrsg.), 1988. *Supercritical fluid chromatography*. Royal Society of Chemistry, London, England.
- Sood, S.K., Haselden, G.G., 1970. Prediction methods for vapour-liquid equilibria in multi-component cryogenic mixtures. *Cryogenics*, 10: 199–207.
- von Stackelberg, M., 1949. Feste Gashydrate. *Naturwissenschaften*, 36: 327–333, 359–362.
- von Stackelberg, M., Müller, H.R., 1954. Feste Gashydrate II. Struktur und Raumchemie. *Z. Elektrochem.*, 58: 25–39.

- Stahl, E., Schilz, W., 1978. Löslichkeitsverhalten polarer Naturstoffe in überkritischen Gasen im Druckbereich bis 2500 bar. *Chem.-Ing.-Tech.*, 50: 535–537.
- Stahl, E., Quirin, K.-W., Gerard, D., 1987. *Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination*. Springer, Berlin.
- Stanley, H.E., 1999. Liquid water: A very complex fluid. *PRAMANA-Journal of Physics*, 53: 53–83.
- Subra, P., Boissinot, P., Benzaghoul, S., 1998. Precipitation of pure and mixed caffeine and anthracene by rapid expansion of supercritical solutions. in: Perrut, M., Subra, P. (Hrsg.). *I.S.A.S.F.-Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids – Nice*. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-28-3). 307–312.
- Sugahara, T., Morita, K., Ohgaki, K., 2000. Stability boundaries and small hydrate-cage occupancy of ethylene hydrate system. *Chem. Eng. Sci.*, 55: 6015–6020.
- Takishima, S., Saiki, K., Arai, K., Saito, S., 1986. Phase equilibria for CO₂–C₂H₅OH–H₂O system. *J. Chem. Eng., Japan*, 19: 48–56.
- Taniewska-Osińska, S., 1993. Electrolytes in binary solvents – an experimental approach. *Chem. Soc. Rev.*, 22: 205–212.
- Todd, D.B., 1952. Phase equilibria in systems with supercritical ethylene. Ph.D.-Dissertation, Princeton University, Princeton, New Jersey, USA.
- Tödheide, K., Franck, E.U., 1963. Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im System Kohlendioxid–Wasser bis zu Drücken von 3500 bar. *Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main)*, 37: 387–401.
- Treble, M.A., Bishnoi, P.R., 1986. Accuracy and consistency comparisons of ten cubic equations of state for polar and non-polar compounds. *Fluid Phase Equilibria*, 29: 465–474.
- Tsonopoulos, C., Heidman, J.L., 1986. High-pressure vapor-liquid equilibria with cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, 29: 391–414.
- Tuma, D., Schneider, G.M., 1998. High-pressure solubility of disperse dyes in near- and supercritical fluids: measurement up to 100 MPa by a static method. *J. Supercrit. Fluids*, 13: 37–42.
- Tuma, D., 1999. UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen in nah- und überkritischen Fluiden bis 180 MPa – Löslichkeit und Stabilität von Anthrachinonfarbstoffen und β -Carotin in CO₂, N₂O, CClF₃ und SF₆. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum.
- Twu, C.H., Coon, J.E., Cunningham, J.R., 1995. A new generalized alpha function for a cubic equation of state. Part 1. Peng-Robinson equation. *Fluid Phase Equilibria*, 105: 49–59.
- Udovenko, V., Mazanko, T.F., 1967. Liquid-vapor equilibrium in the isopropyl alcohol-water and isopropyl alcohol-benzene systems. *Zh. Fiz. Khim.*, 41: 1615–1620.
- Udovenko, V., Mazanko, T.F., Plyageu, V.Y.A., 1972. Liquid-vapor equilibrium in n-propyl alcohol-water and n-propyl alcohol-benzene systems. *Zh. Fiz. Khim.*, 46: 218–219.
- Udovenko, V., Mazanko, T.F., 1975. Saturated vapor pressure in the n-propyl alcohol-water-benzene system. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, 18: 1077–1080.
- Valyashko, V.M., 1990. Sub- and supercritical equilibria in aqueous electrolyte solutions. *Pure & Appl. Chem.*, 62: 2129–2138.

- Valyashko, V.M., 2002. Fluid phase diagrams of ternary systems with one volatile component and immiscibility in two of the constituent binary mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4: 1178–1189.
- Voet, D., Voet, J.G., 1995. *Biochemistry*. 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York, USA.
- Vollbrecht, R., 1982. Extraction of hops with supercritical CO₂. *Chem. Ind.*, 12: 397–399.
- van der Waals, J.D., 1873. Over de continuïteit van den gas- en vloeistoftoestand. Dissertation, Universiteit Leiden. (Deutsche Übersetzung aus dem Jahre 1881, Leipzig.)
- van der Waals, J.D., 1890. Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 5: 133–173.
- Weber, A., Tschernjaew, J., Berger, T., Bork, M., 1998. A production plant for gas antisolvent crystallization. in: Perrut, M., Subra, P. (Hrsg.). *I.S.A.S.F.-Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids – Nice*. Institut National Polytechnique De Lorraine, Vandœuvre Cédex, Frankreich (ISBN: 2-905-267-28-3). 281–285.
- Weidner, E., Streiber, U., 2000. Die Sprühpulverisierung von Menthol nach dem PGSS-Verfahren (Particles from Gas Saturated Solutions). *Lebensmittel-, Verfahrens- und Verpackungstechnik*, 45: 207–212.
- Weidner, E., Petermann, M., Blatter, K., 2000. Die Herstellung von Pulverlacken durch Versprühen gashaltiger Schmelzen. *Chem.-Ing.-Tech.*, 72: 743–746.
- Weinstock, J.J., 1954. Phase equilibrium at elevated pressures in ternary systems of ethylene and water with organic liquids. Ph.D.-Dissertation, Princeton University, Princeton, New Jersey, USA.
- Wenclawiak, B. (Hrsg.), 1992. *Analysis with supercritical fluids: extraction and chromatography*. Springer, Berlin.
- Wendland, M., Hasse, H., Maurer, G., 1993. Multiphase high-pressure equilibria of carbon dioxide–water–isopropanol. *J. Supercrit. Fluids*, 6: 211–222.
- Wendland, M., 1994. Hochdruckmehrfasengleichgewichte in ternären Gemischen aus Kohlendioxid, Wasser und einem organischen Lösungsmittel. Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- Wendland, M., Hasse, H., Maurer, G., 1994. Multiphase high-pressure equilibria of carbon dioxide–water–acetone. *J. Supercrit. Fluids*, 7: 245–250.
- Wendland, M., Hasse, H., Maurer, G., 1999. Experimental pressure vs. temperature data on three- and four-phase equilibria of fluid, hydrate and ice phases in the system carbon dioxide–water. *J. Chem. Eng. Data*, 44: 901–906.
- Wichterle, I., 1977. High pressure vapour-liquid equilibrium Part I – phenomenological description. *Fluid Phase Equilibria*, 1: 161–172.
- Wichterle, I., 1977/1978. High pressure vapour-liquid equilibrium Part II – phenomenological description. *Fluid Phase Equilibria*, 1: 225–245.
- Wichterle, I., 1978. High pressure vapour-liquid equilibrium Part IV – quantitative description. *Fluid Phase Equilibria*, 2: 59–78.
- Wichterle, I., 1978a. High pressure vapour-liquid equilibrium Part V – quantitative description. *Fluid Phase Equilibria*, 2: 143–159.
- Wilczek-Vera, G., Vera, J., 1987. A comparative study of mixing rules for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, 37: 241–253.

- Wilson, R.E., Keith, P.C., Haylett, R.E., 1936. Liquid propane – use in dewaxing, deasphalting, and refining heavy oils. *Ind. Eng. Chem.*, 28: 1065–1078.
- Willson, R.C., 1988. Fermentation product recovery by supercritical fluid extraction: Microbiological and phase equilibrium aspects. Ph.D.-Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Boston, Massachusetts, USA.
- Yau, J.-S., Tsai, F.-N., 1994. Solubilities of D(-)-fructose and D(+)-glucose in subcritical and supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*, 7: 129–133.
- Yorizane, M., Masuoka, H., Ida, S., Ikeda, T., 1974. High pressure vapor-liquid-liquid equilibria of the ethylene–MEK–water system. *J. Chem. Eng., Japan*, 7: 379–380.
- Zosel, K., 1978. Praktische Anwendungen der Stofftrennung mit überkritischen Gasen. *Angew. Chem.*, 10: 748–755.

A Ergänzung der Grundlagen

A.1 Weitere Anwendungsgebiete nahe- und überkritischer Fluide

Eine Auswahl weiterer für Forschung und Industrie interessanter Anwendungsmöglichkeiten nahe- und überkritischer Fluide ist im Folgenden stichpunktartig zusammengestellt.

- Die überkritische Fluidchromatographie (SFC): Einen Überblick liefern die Publikationen von Brunner (1994) sowie Saito et al. (1994). Bei der SFC wird ein überkritisches Fluid als Chromatographie-Eluent eingesetzt. Im Vergleich zur Gaschromatographie kann die SFC auch bei niedrigen Temperaturen eingesetzt werden und im Vergleich zur High-Performance-Liquid-Chromatography (HPLC) bietet sie u. a. den Vorteil eines weiteren zur Verfügung stehenden Lösungsmittels und einer sehr hohen Variationsbreite der Fluidichte. Analytische Anwendungen wurden z. B. bei Smith (1988) sowie Wenclawiak (1992) beschrieben, auch die Trennung chiraler Substanzen findet z. B. bei Kaida und Okamoto (1994) Erwähnung. Die Erforschung preparativer Anwendungen ist ebenfalls weit fortgeschritten (Berger und Perrut, 1988; Fuchs et al., 1992 sowie Kot et al., 1994). Im industriellen Maßstab hat sich aber besonders die Flüssigchromatographie aufgrund ihres überlegenen Lösungsvermögens gegenüber der präparativen SFC durchgesetzt (Brunner, 1994).
- Die Herstellung feiner Partikel: Die eingesetzten Verfahren können zwei Grundtypen herkömmlicher Kristallisationsverfahren zugeordnet werden: der Verdrängungskristallisation und der Sprühtrocknung (Bungert et al., 1997).¹³⁰ Beim sogenannten RESS-Verfahren (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) – dem Analogon zur Sprühtrocknung – wird der zu kristallisierende Stoff zuerst in einem überkritischen Medium bei hohen Drücken gelöst. Danach werden durch schlagartiges Entspannen in einer Düse kleinste Partikel (0.5–10 µm) erzeugt (siehe auch Debenedetti et al., 1993; Debenedetti, 1994; Kikic und Lora, 1997 sowie Subra et al., 1998). Beim sogenannten GAS-Verfahren (Gas Antisolvent) im Batch-Modus – dem Analogon zur Verdrängungskristallisation – wird eine Naturstofflösung in einem Rührbehälter vorgelegt und durch Aufpressen des als Fällungsmittel wirkenden Gases (Antisolvent) werden Partikel - mit einer Partikelgrößenverteilung von typischerweise 1–500 µm - erzeugt und mittels Filtration bei hohem Druck abgetrennt (siehe auch Debenedetti, 1994 sowie

¹³⁰ Einen weiteren Übersichtsbeitrag liefern Reverchon und Perrut (2000).

McHugh und Krukoniš, 1994). Mischtypen der zuvor beschriebenen Verfahren sind das PCA (auch kontinuierliches GAS-Verfahren genannt) sowie das SEDS-Verfahren.¹³¹ Ferner ist das PGSS-Verfahren¹³², bei dem ein fester Wirkstoff unter Gasdruck aufgeschmolzen wird und anschließend beim Expandieren in einer Drossel soweit aufgrund des Joule-Thomson-Effekts abkühlt, dass ein feines Pulver ausfällt, bekannt.

Eine besonders hervorzuhebende Anwendung der mit diesen nahe- bzw. überkritischen Verfahren hergestellten Partikel ist ihr möglicher Einsatz in der Arzneimittelindustrie, besonders bei der kontrollierten Freisetzung („controlled release“) von Medikamenten (vgl. Domingo et al., 2000 sowie Kikic und Sist, 2000).

- Weitere Anwendungen überkritischer Fluide im Bereich der Spezialmaterialien, Werkstoffe und Reinigung: Dazu zählen die Herstellung von Aerogelen (Beckman, 2000; Placin et al., 2000 und Rigacci et al., 2000), die Imprägnierung von Holz (Hassan et al., 2001) und Naturstoffen (Majewski und Perrut, 2000), die Färbung von Textilfasern (Knittel et al., 1994; Bach et al., 1998; Özcan et al., 1998 sowie Montero et al., 2000)¹³³, die Reinigung von z. B. Keramik- oder Elektronikbauteilen (Smith et al., 1998; Chartier et al., 1999; Dahmen et al., 2000; Lumia et al., 2000), die Dekontamination von Böden (Schleussinger et al., 1996; Glennon et al., 1998; Hawari et al., 1998 und Brunner et al., 2001) und die Aufarbeitung von Altöl (Gourgouillon et al., 2000 sowie Sarrade et al., 2001).
- Chemische Reaktionen in überkritischen Reaktionsmedien: Zusammen mit der Anwendung der Hochdruckextraktion ist dies jener Themenkomplex, in dem ein Großteil der Forschung betrieben wird. Eine Übersicht liefern u. a. Clifford (1994), McHugh und Krukoniš (1994), Savage et al. (1995), Darr und Poliakoff (1999) und Jessop und Leitner (1999). Aus der Vielzahl der Anwendungen sei hier zum einen auf überkritische Lösungsmittel bei chemischen Reaktionen im Allgemeinen hingewiesen, zum anderen auf

¹³¹ In beiden Verfahren wird eine Sprühdüse mit nur geringem Druckabfall zur Aerosolbildung benutzt; PCA = Precipitation with a compressed fluid antisolvent (siehe auch Weber et al., 1998) und SEDS = Solution enhanced dispersion of solids (siehe auch Palakodaty et al., 1998 und Kordikowski et al., 2000).

¹³² PGSS = Particle generation from gas saturated solution (siehe auch Kikic und Lora, 1997; Weidner und Streiber, 2000 und Weidner et al., 2000).

¹³³ Artikel zu diesem Themenkomplex, welche sich hauptsächlich auf Phasengleichgewichtsbestimmungen konzentrieren, wurden z. B. von Joung und Yoo (1998), Tuma und Schneider (1998) sowie Tuma (1999) veröffentlicht.

überkritische Fluide bei der Feststoffkatalyse und auf Enzymreaktionen in überkritischen Medien (siehe z. B. Nakamura, 1994; Knez et al., 1998).¹³⁴

- Polymertechnik: Im Rahmen der Herstellung sowie Verarbeitung von Polymeren gibt es eine Vielzahl von Anwendungen für überkritische Fluide, auf die teilweise schon zuvor eingegangen wurde (siehe z. B. die Herstellung von Aerogelen und die Färbung). Bezüglich der chemischen Reaktionen sei auf Kiran (2000), bezüglich der Hochdruckaufarbeitung, Faser- bzw. Partikelbildung sei u. a. auf McHugh und Krukonis (1994), Bungert et al. (1997) und Kleintjens (2000) verwiesen.
- Anwendungen mit überkritischem Wasser als Extraktions- und Reaktionsmedium: Dazu zählen z. B. die Schadstoffbeseitigung durch Oxidation mit Sauerstoff in überkritischem Wasser (SCWO = Supercritical water oxidation); (vgl. hierzu auch Franck und Weingärtner, 1999; Schmieder und Abeln, 1999; Franck, 2000).¹³⁵

A.2 Einteilung des Phasenverhaltens binärer und ternärer Gemische

A.2.1 Neue Klassifizierungsvorschläge binärer Gemische

In den letzten Jahren wurde intensiv daran gearbeitet, alle experimentell bzw. in Berechnungen gefundenen Typen des binären Phasenverhaltens zu vereinheitlichen. In diesem Zusammenhang wurde im Rahmen eines IUPAC-Ausschusses von Bolz et al. (1998) eine neue Klassifizierung des binären fluiden Phasenverhaltens vorgeschlagen, die sich hauptsächlich mit der Verbindung und dem Verlauf kritischer Kurven befasst.

Valyashko (2002)¹³⁶ hat eine systematische Klassifizierung der Haupttypen des binären Phasenverhaltens, die sowohl gasförmige und flüssige als auch feste Phasen umfasst, vorgeschlagen. Diese neue Klassifizierung basiert auf der Einteilung von van Konynenburg

¹³⁴ Weitere Beiträge zu enzymatischen Reaktionen stammen z. B. von Hammond et al. (1985), Marty et al. (1994 und 1997), Guthmann et al. (1996), Bauer et al. (2000), Brunner (2000) und Habulin et al. (2001).

¹³⁵ Es werden auch viele Extraktionsverfahren mit unter-, nahe- und überkritischem Wasser durchgeführt (z. B. Firus und Brunner, 1996; Basile et al., 1998; Miller et al., 1998) und auch viele Reaktionen mit nahe- bzw. überkritischem Wasser als Reaktionsmedium (vgl. oben).

¹³⁶ Der Vorschlag beruht auf früheren Arbeiten (z. B. Valyashko, 1990) zum Phasenverhalten von Wasser-Elektrolyt-Lösungen bei hohen Temperaturen und Drücken sowie der Feststellung, dass das Phasenverhalten von Wasser-Salz-Lösungen in einem weiten Druck- und Temperaturbereich dem aller anderen binären Systeme mit zwei unterschiedlich flüchtigen Komponenten entspricht.

und Scott (vgl. Kap. 2.4.1., Abb. 2.7) erweitert durch ein siebtes Grundsystem nach Boshkov (1987) (vgl. Abb. A.1).¹³⁷

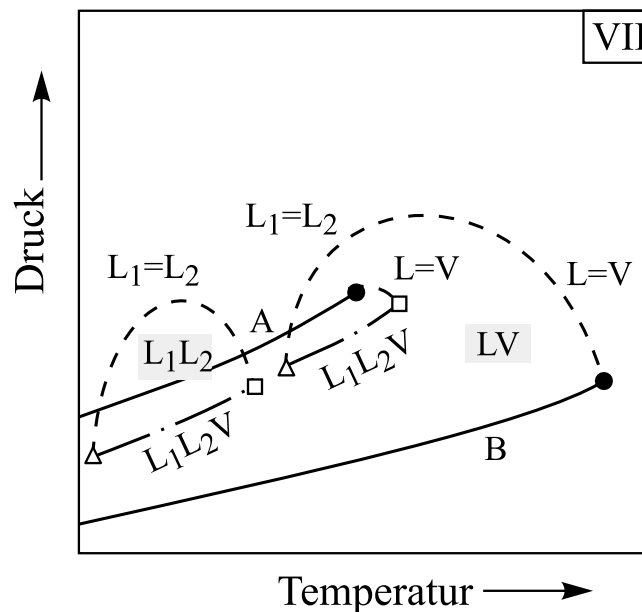


Abb. A.1: Ergänzung nach Boshkov (1987) zur generellen Einteilung des Phasenverhaltens binärer Systeme: System Nr. VII.

In der Klassifizierung von Valyashko (2002) werden die vier Grundtypen des Phasengleichgewichts (I, V, VI, VII) von van Konynenburg und Scott bzw. Boshkov als die „wahren“ Typen binären fluiden Phasenverhaltens dargestellt. Wenn man sich die fluiden Phasengleichgewichte dieser „wahren“ Grundtypen teilweise durch Kristallisationsphänomene überdeckt vorstellt, erhält man die anderen drei Typen (II, III und IV) nach van Konynenburg und Scott; vgl. Abb. A.1 und Abb. 2.7: Typ VI + Feststoffausfall → Typ II; Typ V + Feststoffausfall → Typ III sowie Typ VII + Feststoffausfall → Typ IV. Die komplette systematische binäre Klassifizierung wird von Valyashko (2002) mit Hilfe der topologischen Transformation ausgehend von den „wahren“ binären Grundsystemen vorgenommen. Die damit erreichte Klassifizierung gilt für alle binären Systeme, bei denen die Schmelztemperatur der schwersiedenden Komponente über der kritischen Temperatur der leichtersiedenden Komponente liegt. Sie gilt damit nicht für die in der vorliegenden Arbeit interessierenden binären Phasengleichgewichte mit einem Gas / Wasser / einem organischen Lösungsmittel. Diese binäre Klassifizierung verwendet Valyashko, um in einer ähnlichen

¹³⁷ Das in der Abb. A.1 gezeigte siebte System (Boshkov, 1987), mit einer weiteren Flüssig-flüssig-Mischungslücke im Vergleich zum System V, wurde nur rechnerisch bestätigt.

Vorgehensweise (zuerst fluide Grundtypen festlegen und dann eine topologische Transformation durchführen) das Phasenverhalten ternärer Systeme zu klassifizieren.

A.2.2 Neue Klassifizierungsvorschläge ternärer Gemische

Bluma und Deiters (1999) haben acht Klassen ternären fluiden Phasenverhaltens vorgestellt. Ihre Aussagen basieren auf „globalen“ Berechnungen von Phasendiagrammen mit der van-der-Waals-Gleichung. Bei einigen der von Bluma und Deiters (1999) vorgestellten Klassen äußert Valyashko (2002) Zweifel an deren Richtigkeit.

Valyashko (2002) stellt eine eigene Klassifizierung des ternären Phasenverhaltens vor, die auf der von ihm vorgeschlagenen Klassifizierung des binären Phasenverhaltens beruht. Er bestimmt dabei zunächst sechs Klassen fluiden ternären Phasenverhaltens¹³⁸, bestehend aus einer leicht flüchtigen und zwei schwer flüchtigen Komponenten. Diese sechs Klassen besitzen im binären Randsystem der beiden schwer flüchtigen Komponenten eine komplette Mischbarkeit (Typ I nach van Konynenburg und Scott) und in den binären Randsystemen mit der leichtflüchtigen Komponente jeweils mehrphasige Regionen (also Typ V, VI oder VII nach van Konynenburg und Scott bzw. Boshkov, vgl. auch Kap. A.2.1). Innerhalb der sechs Klassen gibt es 39 ternäre Typen fluiden Phasenverhaltens, die sich aus den unterschiedlichen Möglichkeiten ergeben, die invarianten binären Punkte der einzelnen Randsysteme miteinander zu verbinden, wenn man eine quasibinäre, d. h. gasfreie T,x^* -Darstellungsweise wählt. Führt man nun aufgrund dieser Typen unter Zuhilfenahme eines quasibinären Ansatzes (d. h. die ternäre Zusammensetzung wird gasfrei in einem T,x^* -Diagramm dargestellt) topologische Transformationen durch, dann kann man zu einer umfassenderen ternären Klassifizierung gelangen (vgl. Valyashko, 2002), es ist allerdings lt. Valyashko nicht klar, ob bei dieser quasibinären Vorgehensweise alle Typen des ternären Phasenverhaltens erreicht werden können.

Als Fazit bleibt festzustellen, dass eine gesicherte Klassifizierung des ternären Phasenverhaltens z. Zt. noch nicht vorliegt. Ebenso ist eine das komplette ternäre Phasenverhalten beschreibende Klassifizierung der in der vorliegenden Arbeit behandelten Systeme nahekritisches Gas + Wasser + hydrophiles organisches Lösungsmittel heute noch nicht möglich.

¹³⁸ Genauso wie bei der Klassifizierung binärer fluider Systeme besitzen diese Grundtypen keine Überschneidung von kritischen Kurven und Entmischungskurven mit Feststoffausfall.

A.3 Übersicht zu den binären Grundsystemen mit nahekritischem Ethen

A.3.1 Ethen + Wasser

Das Phasenverhalten des binären Systems Ethen + Wasser, welches schon qualitativ in Kap. 2.4.2 und in Ausschnitten quantitativ in Kap. 3.4.3 skizziert wurde, wird in Teilbereichen in diesem Abschnitt detaillierter erläutert.

Die Abb. A.2 zeigt das quantitative p,T -Verhalten im Temperaturbereich zwischen 270 und 295 K bis zu einem Druck von 20 MPa. Im Gegensatz zur Abb. 3.11 (im Kap. 3.4.3) sind dabei die unterschiedlichen Literaturstellen gekennzeichnet. Es ist die Dreiphasenlinie IHV , die an einem (nicht gezeigten) Quadrupelpunkt in die Dreiphasenlinie HL_1V übergeht, zu erkennen. Als zweiter messtechnisch sehr gut erfasster Bereich sind die Dampfdruckkurve von Ethen (LV_{Ethen}) und die Dreiphasenlinie HL_2V (in Teilen metastabil als L_1L_2V vermessen) zu erkennen. Diese Kurven verlaufen dicht beieinander und sind deshalb in der Abb. A.2 nicht unterschieden (vgl. unten).

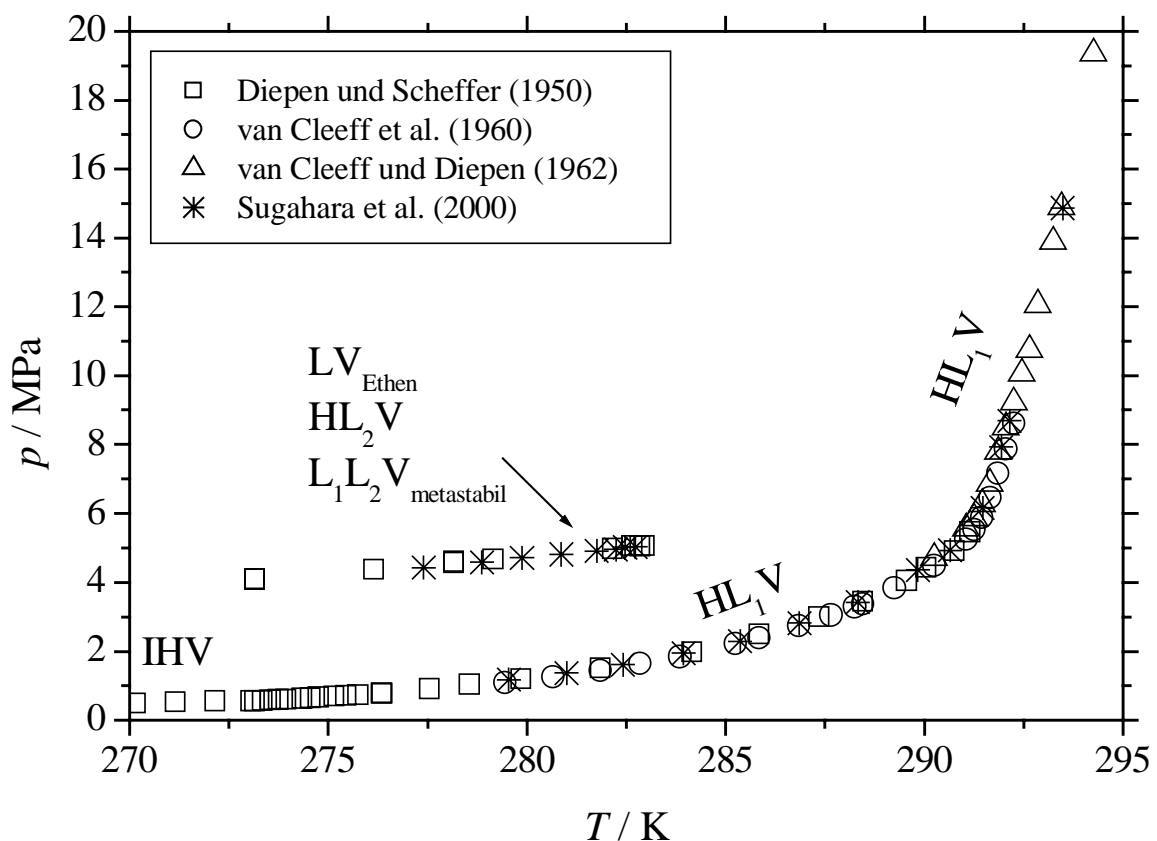


Abb. A.2: Quantitatives p,T -Diagramm des binären Systems Ethen + Wasser – Autoren explizit gekennzeichnet.

Die Dreiphasenlinie HL_1V besitzt einen markanten Knick, der höchstwahrscheinlich nicht, wie von van Cleeff und Diepen (1962) behauptet, auf einen Strukturwandel des Hydrates

zurückzuführen ist, sondern (Bansal et al., 1993; Sugahara et al., 2000) auf den Einfluss kritischer Phänomene: So kann man sich die Dreiphasenlinie HL_2V bzw. $L_1L_2V_{\text{metastabil}}$ bis zu einem metastabilen Schnittpunkt mit der Dreiphasenlinie HL_1V verlängert denken (vgl. Abb. A.2), der einem zweiten Quadrupelpunkt, wie er z. B. im binären System Kohlendioxid + Wasser vorhanden ist (vgl. Kap. 2.4.2), entspricht.

Die Abb. A.3 zeigt einen Ausschnitt des in Abb. A.2 gezeigten Phasenverhaltens basierend auf Messungen von Diepen und Scheffer (1950). Hier sind auch der kritische Punkt von Ethen (KP_{Ethen}), der OKEP(T) der Dreiphasenlinie HL_2V und der stabile Quadrupelpunkt $Q = IHL_1V$ zu erkennen.

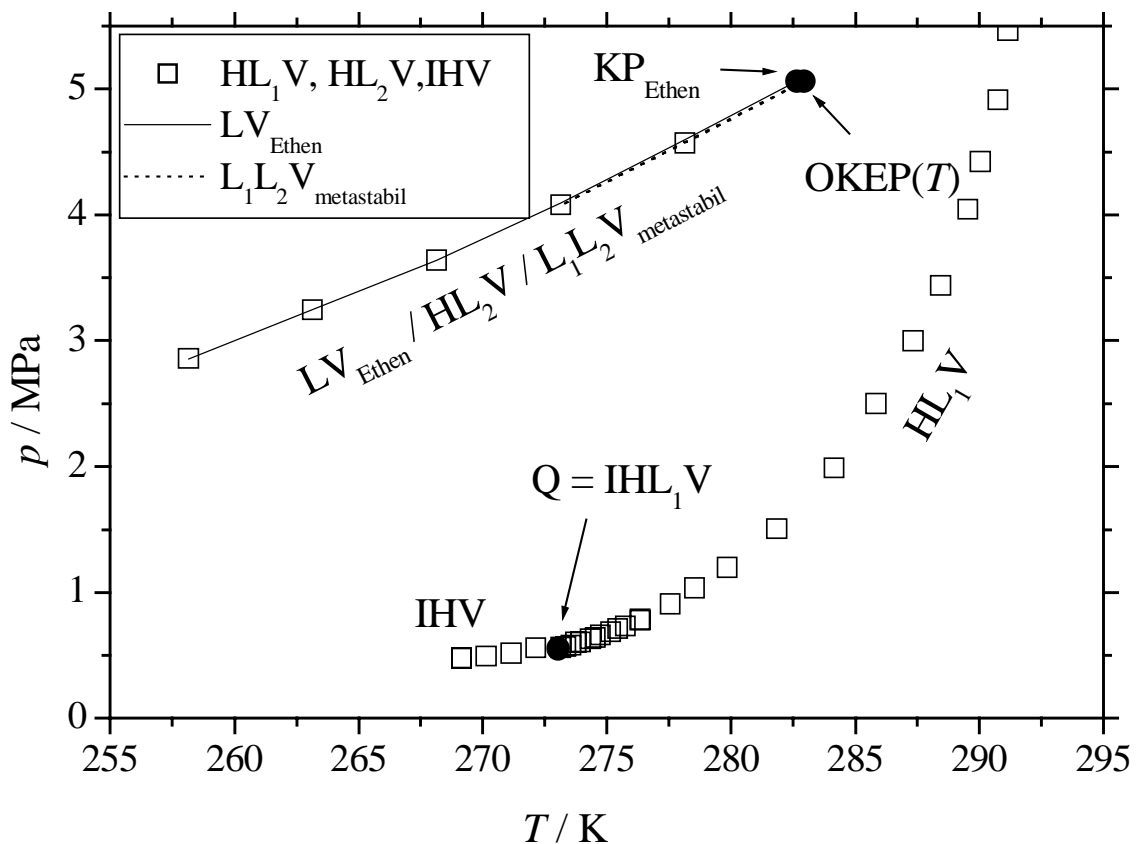


Abb. A.3: Quantitatives p,T -Diagramm (Ausschnitt) des binären Systems Ethen + Wasser nach Diepen und Scheffer (1950).

In der Abb. A.4 werden Messwerte zum Einfluss von sogenannten Inhibitoren (organischen Lösungsmitteln) auf die Hydratbildung im System Ethen + Wasser zusammengestellt. Die Abbildung zeigt hauptsächlich die binäre Dreiphasenlinie HL_1V sowie zwei Isoplethen mit konstanter Inhibitorkonzentration, die einer Verschiebung der „vormals binären“ Dreiphasenlinie HL_1V zu tieferen Temperaturen entspricht. Ähnliche Untersuchungen wurden auch in binären Systemen mit nahekrritischem Kohlendioxid, Methan, Ethan, Propan und Schwefelwasserstoff durchgeführt (Ng und Robinson, 1985). Eine Deutung dieser Messwerte

im Sinne der Beschreibung des kompletten ternären Phasenverhaltens mit Hydratbildung (Feststoffausfall) im ternären Grundsystem nahekritisches Gas + Wasser + organisches Lösungsmittel ist allerdings nur schwer bzw. nicht möglich – vgl. auch Kap. 2.4.4 und Kap. 3.4.3.

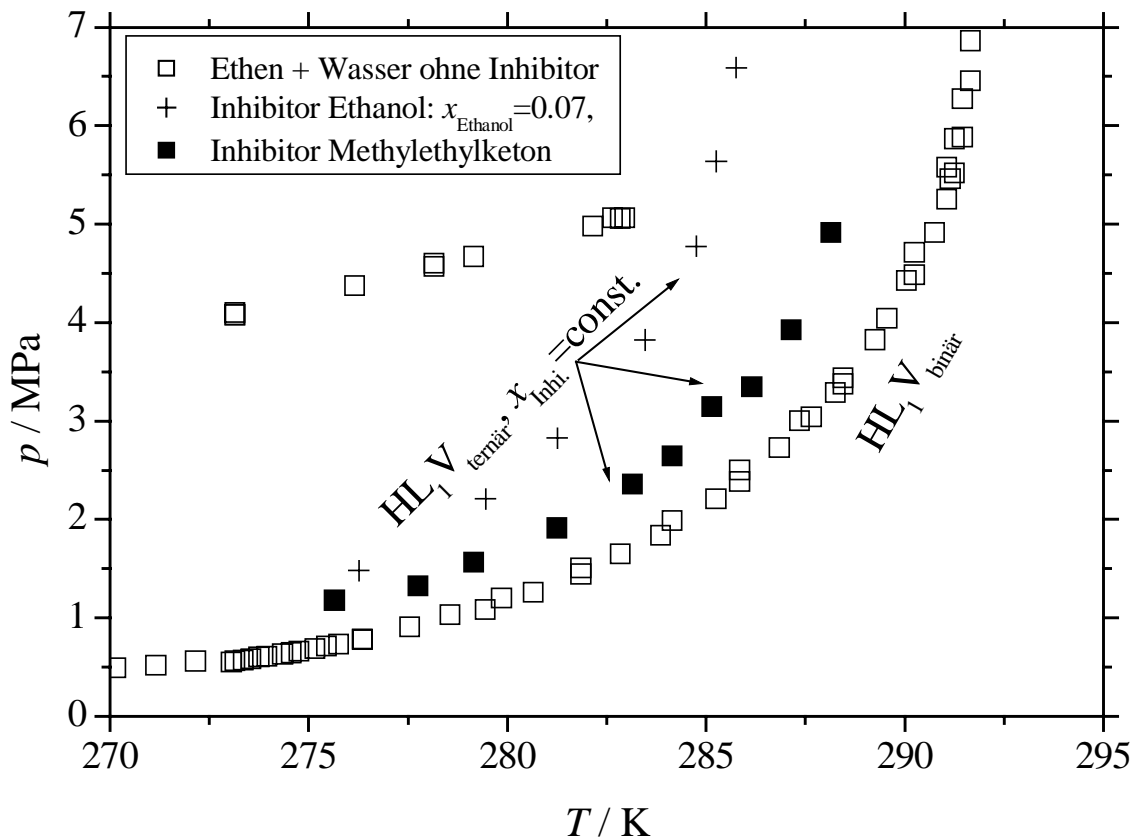


Abb. A.4: Hydratbildung im binären System Ethen + Wasser (binäre Literaturwerte aus: Diepen und Scheffer, 1950; van Cleeff et al., 1960 und van Cleeff und Diepen, 1962): Einfluss organischer Verbindungen (Inhibitoren) Ethanol (van Cleeff et al., 1960) und Methylethylketon (Yorizane et al., 1974).

Weitere Angaben zum Hochdruck-Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des binären Systems Ethen + Wasser sind in den Veröffentlichungen von: Bradbury et al. (1952), Diepen und Scheffer (1950a), Sidorov et al. (1952), Ciklis et al. (1958), Davis und McKetta (1960), Anthony und McKetta (1967), Fleck (1967) und Sanchez und Lentz (1973) zu finden.

A.3.2 Ethen + 1-Propanol

Im Folgenden wird das Phasenverhalten des binären Systems Ethen + 1-Propanol kurz skizziert. Nach McHugh und Krukonsis (1994) verhält sich dieses System entsprechend Typ V nach van Konynenburg und Scott (vgl. Kap. 2.4.1), d. h. die im linken Diagramm der Abb. A.5 gezeigte Dreiphasenlinie L_1L_2V besitzt einen UKEP(T), in den die kritische Linie ($L_1 = L_2$) mündet. Eigene Berechnungen mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung (vgl. Kap.

4.1.2) lieferten mit den meisten Mischungsregeln ein Phasenverhalten nach Typ III, d. h. die Dreiphasenlinie L_1L_2V besitzt keinen UKEP(T) und die kritische Linie ($L_1 = L_2$) besitzt ein Minimum und dreht dann zu sehr hohen Drücken ab (vgl. Abb. A.5). Der im rechten Teil der Abb. A.5 gezeigte Schnitt zeigt das durch Messwerte bestätigte Phasenverhalten bei 288.15 K (Fleck, 1967) bzw. bei 283.65 K (Jaglom, 1953). Für den OKEP(T) der Dreiphasenlinie ergeben die eigenen Berechnungen (vgl. Kap. 4.1.2) eine Temperatur zwischen 293 und 295 K. Eine Entscheidung, welches Phasenverhalten (Typ III oder V) vorliegt, kann nicht getroffen werden, da Literaturangaben hierzu fehlen. Eine Zusammenstellung der wenigen bekannten Messdaten ist in Kap. 4.1.2 angegeben.¹³⁹

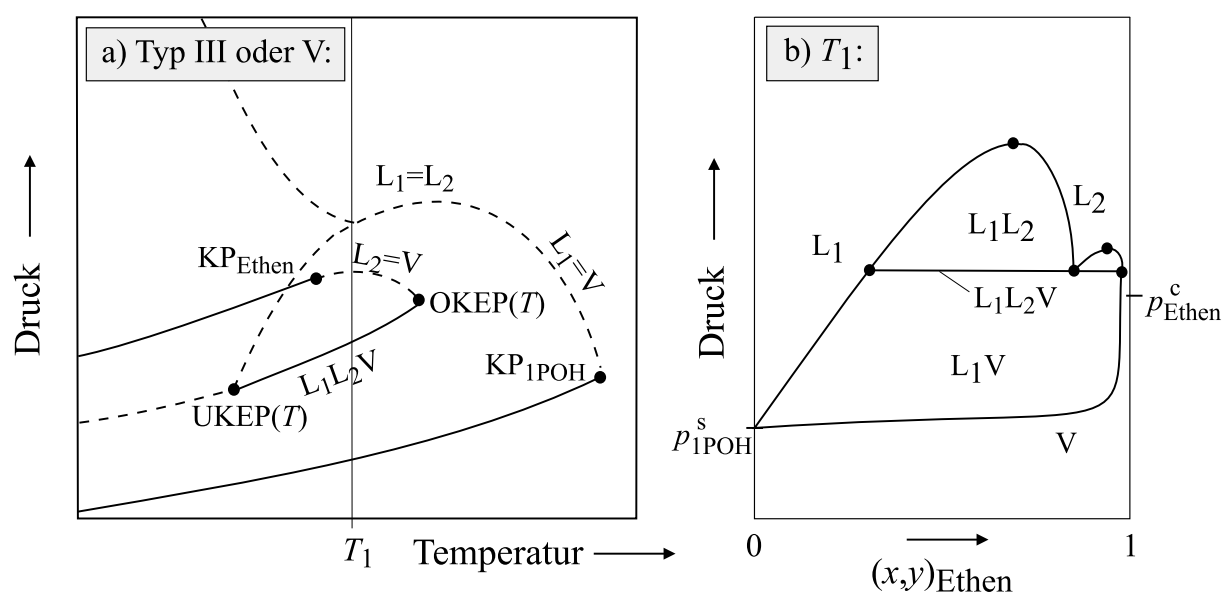


Abb. A.5: Mögliches Phasenverhalten des binären Systems Ethen + 1-Propanol.

A.3.3 Ethen + 2-Propanol

Das binäre System Ethen + 2-Propanol verhält sich höchstwahrscheinlich entsprechend Typ I nach van Konynenburg und Scott (vgl. Kap. 2.4.1). Diese Vermutung stützt sich hauptsächlich auf die Tatsache, dass bei Berechnungen mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung keine binäre Dreiphasenlinie gefunden werden konnte. Literaturangaben zu Hochdruckphasengleichgewichten in diesem binären System fehlen.

¹³⁹ Die Messwerte von Todd (1952) wurden lt. Jaglom (1953) mit verunreinigtem 1-Propanol durchgeführt und werden in der vorliegenden Arbeit außer Acht gelassen.

A.4 Übersicht zu ternären Grundsystemen mit nahekritischem Ethen

Eine Übersicht über die verfügbaren Daten zu fluiden Drei- und teilweise Vier-Phasengleichgewichten der ternären Systeme nahekritisches Gas + Wasser + hydrophiles komplett wasserlösliches organisches Lösungsmittel enthalten die Veröffentlichungen von Adrian (1997), Adrian et al. (1998) sowie Pfohl (1998), wobei Adrian et al. (1998) sowie Pfohl (1998) sich ausschließlich mit Systemen, die nahekritisches Kohlendioxid enthalten, befassen. Die für die vorliegende Arbeit besonders interessierenden Angaben zu ternären Systemen mit nahekritischem Ethen sind in der Tab. A.1 zusammengestellt.

Tab. A.1: Literaturüberblick zu Mehrphasengleichgewichten (L_1L_2V) in ternären Systemen Ethen + Wasser + hydrophiles organisches Lösungsmittel.

org. Lösungsmittel	T K	p MPa	N_D
Aceton	288	2.9–4.9	1 ^{a)}
Acetonitril	288	3.7	1 ^{a)}
	288–343	1.0–100.0	59 ^{b)}
Essigsäure	288	5.4	1 ^{a)}
1-Propanol	288	4.9	1 ^{a)}
	288–293	4.1–6.5	8 ^{c)}
Propionsäure	288	5.4	1 ^{a)}
Methylethylketon ^{e)}	288	3.6	1 ^{a)}
	281–298	1.5–5.2	23 ^{d)}

^{a)}Weinstock (1954) sowie Elgin und Weinstock (1959)

^{b)}Gerritsen und Hartmann (1979) sowie Gerritsen (1981)

^{c)}Fleck (1967) sowie Fleck und Prausnitz (1968)

^{d)}Yorizane et al. (1974)

^{e)}Besitzt eine kleine Mischungslücke mit Wasser, die durch Aufpressen von nahekritischem Ethen aber deutlich vergrößert wird.

A.5 Übersicht zur Verteilung von Naturstoffen in Anwesenheit nahekritischer Gase

Alle in der Literatur vorhandenen Angaben zur Verteilung von Naturstoffen / Modellkomponenten auf koexistierende flüssige Phasen L_1L_2 im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V eines ternären Grundsystems nahekritisches Gas + Wasser + hydrophiles organisches Lösungsmittel beziehen sich auf Grundsysteme mit dem nahekritischen Gas Kohlendioxid. Eine Zusammenstellung enthält die Tab. A.2.

Tab. A.2: Überblick über Literaturangaben zur Verteilung von Naturstoffen bzw. Modellkomponenten auf koexistierende flüssige Phasen L_1L_2 im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Grundsystems nahekritisches Kohlendioxid + Wasser + hydrophiles organisches Lösungsmittel.

organisches Lösungsmittel	Naturstoff bzw. Modellkomponente	T K	P MPa	N_D	Lit.
Aceton	D-Glukose	313–333	4.0–8.2	7	a)
	Koffein	313, 333	2.7–9.0	13	b)
	Vanillin	313, 333	2.7–8.9	13	b)
	1-Propanol	313, 333	2.8–9.0	13	c)
1-Propanol	Adenin	313, 333	7.1–16.1	17	d)
	Digitoxin	313, 333	7.1–16.1	17	e)
	Digoxin	313, 333	7.1–16.1	17	e)
	Ethylacetat	313, 333	7.1–16.1	16	f)
	D-Fruktose	313, 333	7.1–14.1	10	f)
	D-Glukose	313, 333	7.1–14.1	10	f)
	Koffein	313, 333	7.1–16.1	16	d)
	L-Phenylalanin	313, 333	7.1–16.1	17	d)
	Vanillin	313, 333	7.1–16.1	17	d)
2-Propanol	D-Glukose	325–343	9.6–11.6	13	g)
	Kohlenhydrat-Mischung ^{h)}	343	9.7–12.6	4	g)

^{a)}Pfohl et al. (1996), ^{b)}Adrian et al. (1999), ^{c)}Adrian (1997), ^{d)}Adrian et al. (2000a), ^{e)}Adrian et al. (2000), ^{f)}Adrian et al. (2001), ^{g)}Pfohl et al. (1997)

^{h)}Bestehend aus: D-Fruktose, D-Glukose, D-Maltose, D-Saccharose und D-Xylose.

A.6 Ergänzungen zum Michelsen-Kistenmacher-Syndrom

In der Literatur werden einige Beispiele zum Auftreten des Michelsen-Kistenmacher-Syndroms bei der Modellierung ternärer fluider Mischungen unter Verwendung der PaR-MR beschrieben, wobei jeweils ein Paar chemisch ähnlicher Komponenten vorhanden ist:

Wasser + (Cyclohexan + Benzol) (Mathias et al., 1991)

Kohlendioxid + (o-Kresol + p-Kresol) (Pfohl, 1998)

Die Abb. A.6 zeigt als weiteres Beispiel (Sieder, 2002) eine Modellierung des pseudo-ternären Systems Wasser + Essigsäure + Essigsäure mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung und der PaR-MR.

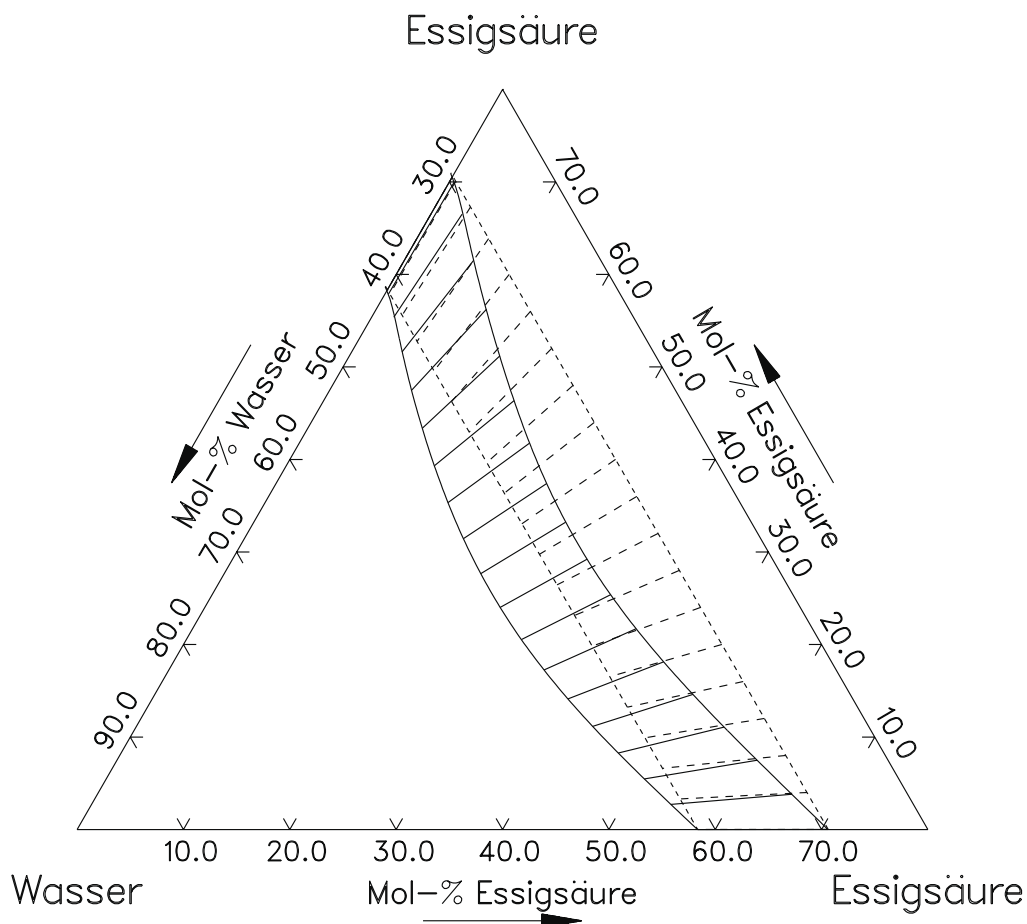


Abb. A.6: Auftreten des Michelsen-Kistenmacher-Syndroms bei der Modellierung des pseudo-ternären Systems Wasser + zweimal (Essigsäure) mit der Peng-Robinson-EoS bei 313 K und 6 kPa: PaR-MR (durchgezogene Linien) und Mat-MR (gestrichelte Linien). (Sieder, 2002)

B Anmerkungen zur experimentellen Vorgehensweise

B.1 Eingesetzte Chemikalien

Alle in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Chemikalien sind in der Tab. B.1 zusammengestellt. Die Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung benutzt.

Tab. B.1: Benutzte Chemikalien.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller	Summenformel	Abk.	M
Wasser	vollentsalzt	Uni Kaiserslautern	H ₂ O	W	18.02
Wasser, LiChrosolv	-	Fa. E. Merck	H ₂ O	W	18.02
Methanol, LiChrosolv	> 99.8 Gew-%	Fa. E. Merck	CH ₄ O	MeOH	32.04
1-Propanol, p.A.	> 99.5 Gew-%	Fa. E. Merck	C ₃ H ₈ O	1-POH	60.10
2-Propanol, p.A.	> 99.7 Gew-%	Fa. E. Merck	C ₃ H ₈ O	2-POH	60.10
Maltol ^{a)}	> 99 Gew-%	Fa. E. Merck	C ₆ H ₆ O ₃	MI	126.11
Methylantranilat ^{b)}	> 98 Gew-%	Fa. E. Merck	C ₈ H ₉ NO ₂	Ma	151.17
Salicylalkohol ^{c)}	> 98 Gew-%	Fa. E. Merck	C ₇ H ₈ O ₂	Sy	124.12
2,5-Hexandiol	> 99 Gew-%	Fa. Aldrich	C ₆ H ₁₄ O ₂	HD	118.18
2,5-Hexandion ^{d)}	> 99 Gew-%	Fa. Fluka	C ₆ H ₁₀ O ₂	AA	114.15
N-Acetyl-D-Glukosamin ^{e)}	> 99 Gew-%	Fa. Sigma	C ₈ H ₁₅ NO ₆	AG	221.2
N-Acetyl-D-Mannosamin ^{f)}	> 98 Gew-%	Fa. Sigma	C ₈ H ₁₅ NO ₆	AM	221.2
D-Phenylalanin	> 99 Gew-%	Fa. E. Merck	C ₉ H ₁₁ NO ₂	DP	165.19
L-Phenylalanin	> 99 Gew-%	Fa. E. Merck	C ₉ H ₁₁ NO ₂	LP	165.19
Kohlendioxid	> 99.95 Vol-%	Fa. TV Kohlensäure	CO ₂	CO ₂	44.01
Ethen	> 99.7 Vol-%	Fa.MesserGriesheim	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	28.05

^{a)} auch: 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyranon

^{b)} auch: Methyl-2-aminobenzoat

^{c)} auch: 2-Hydroxybenzylalkohol

^{d)} auch: Acetylaceton

^{e)} auch: 2-Acetamido-2-deoxy-D-glucose

^{f)} auch: 2-Acetamido-2-deoxy-D-mannose

B.2 Modifikationen der Versuchsanlage

Da Ethen nicht dissoziiert, stellte sich in der vorliegenden Arbeit das Phasengleichgewicht in der Versuchsanlage schneller als bei den Untersuchungen mit Kohlendioxid ein. Kleine Störungen bewirkten jedoch auch größere Auswirkungen als bei den Messungen mit Kohlendioxid (vgl. z. B. Kap. B.5.1). Um bei den Messungen mit Ethen ein stabiles Phasenverhalten zu erlangen, war es daher erforderlich, Änderungen an der Versuchsanlage vorzunehmen.

Zum einen wurden die Pumpenköpfe der in den Probenahmeschleifen befindlichen Pumpen (P1, P2) gekühlt (vgl. Kap. 3.2.1, Abb. 3.1). Hierzu wurden Messingaufsätze (Eigenbau) angefertigt, die von der Kühlflüssigkeit eines weiteren Thermostaten (Fa. Lauda / Lauda, Typ RM6) durchströmt werden konnten. Zum anderen wurde eine der beiden GC-Heizleitungen mit Hilfe eines neu angeschlossenen PID-Reglers (Fa. M.K. Suchheim / Fulda, Typ: Jumo Dicon SC) so geregelt, dass sich eine konstante Temperatur (± 1 K) einstellte. (In den früheren Untersuchungen wurden zwei von Hand einstellbare Potentiometer zur Beheizung der GC-Leitung eingesetzt, was Schwankungen der Heizleitungstemperatur von über 5 K zur Folge hatte.)

Des Weiteren wurde das Probenahmeventil GC-V6 mit einem elektrischen 2-Positions-Umschalter (M) (Fa. Vici AG, Valco Europe / Untertannberg, Schweiz, Typ E90S-220) ausgestattet, um die Fehler bei der Probenahme zu reduzieren (vgl. Kap. 3.2.1, Abb. 3.1).

B.3 Ergänzungen zur Dichtemessung

Die Dichte ρ einer sich im U-Rohr des Biegeschwingers befindlichen Phase wurde aus der Schwingungsdauer τ des U-Rohres mit Hilfe einer von Kratky et al. (1969) angegebenen Beziehung berechnet:

$$\rho = \frac{1}{A}(\tau^2 - B) \quad (\text{B.1})$$

Die Parameter A und B wurden durch Kalibrierung mit mindestens zwei reinen Stoffen, deren Dichte aus der Literatur bekannt war, ermittelt. Zur Kalibrierung wurde die Apparatur thermostatisiert und mit jeweils einem der Reinstoffe gefüllt. Nach Umpumpen des Zellinhalts wurde bei abgeschalteten Pumpen die Schwingungsdauer τ des gefüllten Biegeschwinger-U-Rohres gemessen. Dieser Vorgang wurde für jeden Kalibrierpunkt mehrmals wiederholt. Mit Hilfe der Kalibrierergebnisse wurde eine lineare Regression für

$A(T,p)$ und $B(T,p)$ durchgeführt (vgl. Glg. (B.1)), wobei sich herausstellte, dass die Temperatur einen deutlich höheren Einfluss auf A und B hat als der Druck.

In der vorliegenden Arbeit wurden die reinen Flüssigkeiten Wasser und 2-Propanol als Kalibriermedien eingesetzt. Kalibriert wurde bei denselben Bedingungen (Druck und Temperatur), bei denen auch die Phasengleichgewichtsmessungen durchgeführt wurden. Die für die Kalibrierauswertungen nötigen Reinstoffdichten wurden für Wasser von Jones und Harris (1992), für 2-Propanol von Riddick et al. (1986) übernommen.

Die maximale Unsicherheit der experimentellen Angaben für die Dichte wurde anhand folgender Einzelfehler abgeschätzt: Ein Beitrag resultierte aus der Unsicherheit der Dichte der zur Kalibrierung eingesetzten Flüssigkeiten ($\pm 0.5 \text{ g / dm}^3$), ein weiterer Beitrag resultierte aus der ungenauen Wiedergabe der Dichte mittels Glg. (B.1) unter Verwendung von $A(T,p)$ und $B(T,p)$. Die Größe dieses Fehlers betrug maximal 0.25 g / dm^3 . Die Reproduzierbarkeit der Kalibriermesswerte lag innerhalb der Ablesegenauigkeit des Dichtemessgerätes ($\pm 0.03 \text{ g / dm}^3$). Die Reproduzierbarkeit der Dichtemessung während einer Phasengleichgewichtsbestimmung war für die wasserreiche flüssige Phase L_1 i. d. R. besser als 0.4 g / dm^3 und für die leichtere flüssige Phase L_2 besser als 2 g / dm^3 . Die maximale Unsicherheit der Dichtebestimmung war demzufolge i. d. R. kleiner als $\pm 3 \text{ g / dm}^3$.

B.4 Ergänzungen zur GC-Analyse

B.4.1 Details der Analyse

Einzelheiten zur Analyse sind in der folgenden Zusammenstellung sowie in der Tab. B.2 (Temperaturprogramm des Säulenofens) angegeben.

Gaschromatograph:	Hewlett-Packard HP5890 II
Detektor:	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
Trennsäule:	Länge: 1.5 m, Durchmesser 1 / 8", Edelstahl
Adsorbens:	Porapak Q, mesh 80 / 100
Trägergasstrom:	Helium, 25 ml / min
Referenzstrom:	Helium, 25 ml / min
Probenahmeventil:	Valco CI6W 1.0 / 1.0, Probevolumen 1 μl
Einspritzblock:	umgangen
Detektortemperatur:	135 °C

Tab. B.2: Temperaturprogramme des Säulenofens.

System ^{a)}	Anfangstemperatur	Aufheizrate	Endtemp.
CO ₂ + W + 1-POH + (Naturstoff)	70 °C bis 0.2 min	60 °C / min	190 °C
E + W + 1-POH	50 °C bis 0.05 min	65 °C / min	210 °C
E + W + 2-POH + (Naturstoff)	50 °C bis 0.05 min	65 °C / min	210 °C

^{a)}CO₂ = Kohlendioxid, E = Ethen, 1-POH = 1-Propanol, 2-POH = 2-Propanol.

B.4.2 Auswertung

Die vom Integrator des Gaschromatographen ausgegebene Peakfläche A_i einer Komponente i ist proportional zu ihrer Molzahl n_i .

$$n_i = \alpha_i A_i \quad (\text{B.2})$$

Da die Probe mit Hilfe eines Probenahmeventils direkt in die Trägergasleitung des Gaschromatographen injiziert wurde, konnte die übliche Auswertungsmethode des „internen Standards“ nicht angewandt werden. Folglich mussten die Peakflächen der einzelnen Komponenten der Probe aufeinander bezogen werden. Dazu wurden ein binärer Proportionalitätsfaktor $\alpha_{ij} = \alpha_i / \alpha_j$ und ein Flächenbruch $a_i = A_i / \sum_j A_j$ definiert. Damit erhielt man die Beziehung:

$$\frac{x_i}{x_j} = \alpha_{ij} \frac{A_i}{A_j} = \alpha_{ij} \frac{a_i}{a_j} \quad (\text{B.3})$$

Mit Hilfe der Schließbedingung $\sum x_i = 1$ folgte:

$$x_i = \left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ji} \frac{a_j}{a_i} \right)^{-1} \quad (\text{B.4})$$

Die Proportionalitätsfaktoren α_{ij} wurden bei der Kalibrierung bestimmt.

B.4.3 Kalibrierung

Die experimentelle Vorgehensweise bei der Kalibrierung des Gaschromatographen wurde von Wendland (1994) übernommen.

Die Kalibrierung erfolgte durch Einwaage ternärer Mischungen (vgl. unten) in die Hochdrucksichtzelle. Die eingefüllten Mischungen mussten einphasig sein, sollten aber möglichst nahe am Zustandsgebiet liegen, in dem die Mischung in zwei oder mehrere Phasen

zerfiel. Kalibriert wurde bei einer Temperatur von 313 K und einem Zelldruck von ca. 12 MPa. Im Bereich sehr hoher Ethenkonzentrationen musste auf das Einfüllen von Wasser verzichtet werden, da entweder die Detektionsgrenze von Wasser unterschritten wurde (vgl. Kap. B.4.4) oder aufgrund einer zu großen Wassermenge das Gemisch nicht einphasig vorlag. Von den sechs für ein Ternärsystem benötigten binären Faktoren α_{ij} (vgl. Glg. (B.4)) waren nur zwei voneinander unabhängig, denn es gilt:

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{\alpha_{ji}} \quad \text{und} \quad \alpha_{ij} = \frac{\alpha_{ik}}{\alpha_{jk}}; \quad \text{mit } i \neq j \neq k \quad (\text{B.5})$$

Für das hier beispielhaft betrachtete ternäre System Ethen + Wasser + 2-Propanol wurden die zwei binären Faktoren $\alpha_{\text{E},2\text{-POH}}$ und $\alpha_{\text{W},2\text{-POH}}$ aus Kalibriermessungen ermittelt. Insgesamt wurden für die ethenhaltigen Stoffsysteme ca. 20 Mischungen (verteilt über den gesamten relevanten Konzentrationsbereich) zur Kalibrierung in die Apparatur eingewogen und in jeweils fünf Wiederholungsmessungen analysiert. Die so gewonnenen Proportionalitätsfaktoren α_{ij} waren i. d. R. konzentrationsabhängig. Sie wurden deshalb in Abhängigkeit eines quasibinären Flächenbruchs $a_i / (a_i + a_j)$ mit Hilfe einer linearen Regression korreliert. Ein Beispiel hierfür zeigt die Abb. B.1.

Im ternären System mit Kohlendioxid als nahekritischem Gas wurden nur ergänzende Kalibrierungen (zu denen von Adrian (1997)) durchgeführt.

B.4.4 Fehlerbetrachtung

Ursachen für Unsicherheiten in den Kalibrierfaktoren α_{ij} waren Fehler bei der Kalibrierung: Fehler beim Einwiegen, beim Ermitteln der Dichten der eingefüllten Flüssigkeiten sowie bei der Probenahme und Analyse. Die Größe dieser systematischen Fehler war kaum 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. Der Fehler des dritten Kalibrierfaktors $\alpha_{\text{E},\text{W}}$ des hier beispielhaft betrachteten ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol wurde mit Hilfe des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes ermittelt.

$$\frac{\Delta\alpha_{\text{E},\text{W}}}{\alpha_{\text{E},\text{W}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\alpha_{\text{E},2\text{-POH}}}{\alpha_{\text{E},2\text{-POH}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\alpha_{\text{W},2\text{-POH}}}{\alpha_{\text{W},2\text{-POH}}}\right)^2} \quad (\text{B.6})$$

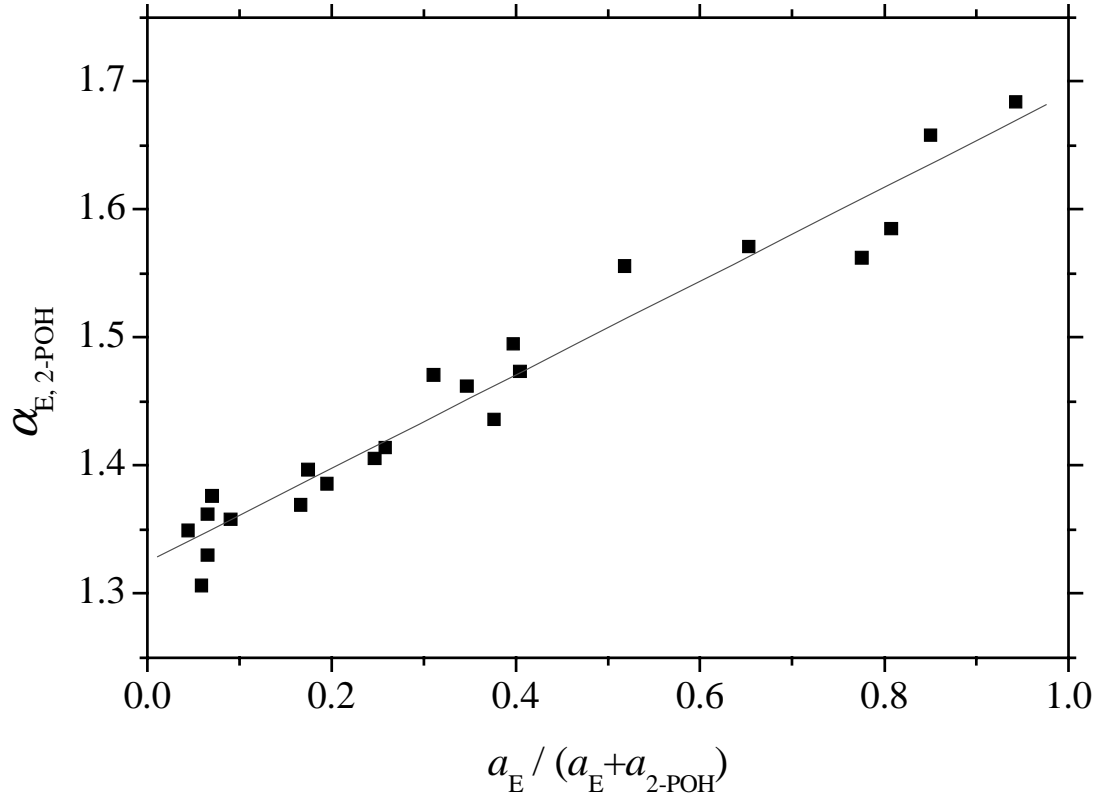


Abb. B.1: Proportionalitätsfaktor $\alpha_{E,2-POH}$ aus Kalibrierungen im System Ethen + Wasser + 2-Propanol in Abhängigkeit des quasibinären Flächenbruchs $a_E / (a_E + a_{2-POH})$, inkl. Regressionsgerade.

Die mittlere Gesamtfehler eines bei einer Gleichgewichtsmessung bestimmten Molenbruchs x_i wurde nach einem Vorschlag von Wendland (1994) in Anlehnung an das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz abgeschätzt. Hierbei wurde zum einen der Fehler bei der Kalibrierung berücksichtigt und zum anderen die Streuung der GC-Analysen für einen Gleichgewichtspunkt $\Delta x_{i,whg}$.

$$\Delta x_E = x_E \sqrt{\left(\frac{\Delta \alpha_{E,W}}{\alpha_{E,W}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha_{E,2-POH}}{\alpha_{E,2-POH}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta x_{E,whg}}{x_E}\right)^2} \quad (B.7)$$

$$\Delta x_W = x_W \sqrt{\left(\frac{\Delta \alpha_{E,W}}{\alpha_{E,W}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha_{W,2-POH}}{\alpha_{W,2-POH}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta x_{W,whg}}{x_W}\right)^2}$$

$$\Delta x_{2-POH} = x_{2-POH} \sqrt{\left(\frac{\Delta \alpha_{E,2-POH}}{\alpha_{E,2-POH}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha_{W,2-POH}}{\alpha_{W,2-POH}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta x_{2-POH,whg}}{x_{2-POH}}\right)^2}$$

In der vorliegenden Arbeit lagen die mittleren relativen Fehler der binären Proportionalitätsfaktoren α_{ij} je nach binärem System und Konzentrationsbereich zwischen ungefähr 1.0 % und 2.0 %. Proportionalitätsfaktoren, in deren Berechnung der Wasseranteil einging, wiesen dabei einen vergleichsweise großen Fehler auf. Die relativen Abweichungen bei wiederholter Probenahme aus einem homogenen Gemisch waren i. d. R. kleiner als 2.5 %. Der mit Glg. (B.7) berechnete mittlere relative Fehler eines bei der GC-Analyse bestimmten Molenbruchs lag somit zwischen 2 % und 4.5 %. Für eine Komponente, die in einer Phase nur in geringen Mengen vorlag, war die Angabe eines mittleren relativen Fehlers wenig sinnvoll. In diesem Fall wurde der maximale absolute Fehler der GC-Analyse einer Komponente i zu 0.005 mol / mol abgeschätzt, mit Ausnahme des Molenbruchs von Ethen x_E , dessen maximaler absoluter Fehler in diesem Fall zu 0.001 mol / mol abgeschätzt wurde.

B.5 Ergänzungen zur HPLC-Analyse

B.5.1 Details der Analyse

Die Details der flüssigkeitschromatographischen Bestimmung der Naturstoffkonzentrationen in den beiden koexistierenden flüssigen Phasen L_1 und L_2 im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V sind in der Tab. B.3 zusammengestellt. Im Folgenden werden einige Details näher erläutert:

Die HPLC-Einheit konnte sowohl mit einem einzelnen Eluenten (isokratisch) als auch mit einer zeitlich variablen Mischung aus zwei Eluenten (Gradientenverfahren) betrieben werden. Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Analysen kam ausschließlich die isokratische Methode zum Einsatz. Allerdings musste die Kapillarleitung zum Flüssigkeitschromatographen bei den Messungen mit nahekritischem Ethen vor jeder Injektion einer neuen Probe mit Wasser gespült werden. Dieses Vorgehen wird hier als „isokratisch + Spülgang“ bezeichnet. Der Spülgang war erforderlich, weil sonst bei jedem Laden des HPLC-Probenahmeventils ca. 5 μ l des Chromatographieeluenten in die Phasengleichgewichtsapparatur gelangt wären und dort – im Falle von Gleichgewichtsmessungen mit Ethen – die ternäre Zusammensetzung (Ethen + Wasser + 2-Propanol) merklich beeinflusst hätten.¹⁴⁰ Von Einflüssen des Eluenten auf das

¹⁴⁰ In der vorliegenden Arbeit wurde eine deutliche gerichtete Drift bei den GC-Analyseergebnissen von über 2 mol%-relativ pro Versuch (zur Versuchsdurchführung siehe Kap. 3.3) beobachtet.

Tab. B.3: HPLC-Analysedetails.

Komponente	Säule	Eluent ^{a)}	$\dot{V}_{\text{Analyse}}^{\text{a)}}$ cm ³ / min	$\lambda_{\text{Det.}}$ nm	$\vartheta_{\text{Säule}}$ °C	$t_{\text{Ret.}}$ min	$t_{\text{tot}}^{\text{b)}$ min
Maltol (MI)	Alltima C18 5 μ , 100 x 4 mm, ALLTECH	W / MeOH isokratisch	0.15 / 1.15	290	40	2.4	8.0
Methylantranilat (Ma)	Hypersil ODS, 100 x 4 mm, Agilent	W / MeOH isokratisch	0.3 / 0.3	325	40	4.1	5.0
Salicylalkohol (Sy)	Hypersil ODS, 100 x 4 mm, Agilent	W / MeOH isokratisch	0.4 / 0.1	275	40	4.6	8.5
2,5-Hexandiol (HD)	Alltima C18 5 μ , 100 x 4 mm, ALLTECH	W / MeOH isokratisch + Spülen	1.5 ^{c)}	RI ^{d)}	40	2.8	20–35
2,5-Hexandion (AA)	Alltima C18 5 μ , 100 x 4 mm, ALLTECH	W / MeOH isokratisch + Spülen	0.9 / 0.45	268	60	2.83	10
N-Acetyl-D-Glukosamin (AG) N-Acetyl-D-Mannosamin (AM)	Res-Elut-CHO-Ca, 7.5 μ m, 300 x 7.70 mm, Varian	W	0.95	205	80	7.0	15.0
D-Phenylalanin (DP) und L-Phenylalanin (LP)	Alltima C18 5 μ , 100 x 4 mm, ALLTECH	W / MeOH isokratisch + Spülen	0.8 / 0.4	258	40	3.2	10.0

^{a)} Bei den Elutionsmethoden "Isokratisch + Spülen" wurde nach der Analyse mit Wasser gespült. Der Volumenstrom des Spülgangs ergibt sich aus der Summation der ggf. zwei angegebenen Volumenströme der Eluenten bei der Analyse.

^{b)} Die angegebene Gesamtanalysenzeit umfasst die Zeit für die Analyse plus ggf. die Zeit für das Spülprogramm.

^{c)} Zur Analyse wurde eine 18-massenprozentige wässrige Methanollösung verwendet.

^{d)} Zur Detektion wurde ein Brechungsindexdetektor (RI-Detektor) benutzt, die Detektortemperatur betrug $\vartheta_{\text{Det}} = 40$ °C.

Phasenverhalten in der Phasengleichgewichtsapparatur berichtete auch Adrian (1997). Dabei wurde nach Auftreten eines Methanol-Peaks in der GC-Analyse die Zelle neu gefüllt. Dieses Vorgehen wurde auch für die Messungen mit Kohlendioxid in der vorliegenden Arbeit übernommen; so wurde die Zelle nach drei bis vier Versuchen (vgl. Kap. 3.3) (also rund 40 HPLC-Analysen) neu befüllt. Bis zu diesem Punkt wurde, im Gegensatz zu den Messungen mit Ethen, kein Einfluss auf das ternäre Phasenverhalten Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol beobachtet.

Zur Detektion der Naturstoffe wurde eine Wellenlänge im jeweiligen UV / VIS-Absorptionsmaximum gewählt. Einzige Ausnahme war die Detektion von 2,5-Hexandiol, dessen UV / VIS-Absorption nicht zur Bestimmung einer kleinen Naturstoffmenge (ungefähr 1 g / dm^3) ausreichte. Zur Detektion von Hexandiol wurde daher ein (nicht druckstabiler) RI-Detektor eingesetzt. Der für diese Analyse in Tab. B.3 angegebene Eluent musste vorab angesetzt werden, da eine Vermischung der beiden Komponenten im Mischblock (MB) nicht ausreichte, um eine konstante Basislinie des Detektorsignals zu erreichen. In diesem Fall hatte der Mischblock keine Funktion mehr und (um das Volumen der HPLC-Analyseinrichtung zu reduzieren) wurde umgangen.

B.5.2 Auswertung

Mit Hilfe einer Kalibrierkurve $c_{\text{NA}} = c_{\text{NA}}(A)$ (vgl. Kap. B.5.3) wurde aus der vom Integrator angezeigten Peakfläche A die Konzentration des Naturstoffs c_{NA} (in g / dm^3) und daraus mit Hilfe der Dichte ρ der Flüssigphase L_1 bzw. L_2 der Massenbruch des Naturstoffs ξ_{NA} berechnet.

Mit Kenntnis der „naturstofffreien“ Molenbrüche¹⁴¹ $x_{i,\text{nf}}$ der Flüssigphase L und der Molmassen M_i aller Komponenten i ergaben sich die Massen- und Molenbrüche x_i aller vier Komponenten in der Flüssigphase:

$$\xi_{\text{NA}} = \frac{c_{\text{NA}}}{\rho} \quad (\text{B.8})$$

$$\xi_i = x_{i,\text{nf}} \frac{M_i}{\sum_{i=1}^3 x_{i,\text{nf}} M_i} (1 - \xi_{\text{NA}}) \quad (\text{B.9})$$

¹⁴¹ Die „naturstofffreien“ Molenbrüche der Komponenten nahekritisches Gas, Wasser bzw. organisches Lösungsmittel ergaben sich unmittelbar aus der gaschromatographischen Analyse.

$$x_i = \frac{\xi_i / M_i}{\sum_{i=1}^4 \xi_i / M_i} \quad (\text{B.10})$$

B.5.3 Kalibrierung

Zur Kalibrierung des Flüssigkeitschromatographen wurden Naturstofflösungen verschiedener Konzentration über das auch bei den Hochdruckversuchen benutzte 12-Wege-Probenahmeventil bei Umgebungsdruck direkt in die Eluentenleitung der HPLC mit Hilfe von handelsüblichen Plastikspritzen eingespritzt. Hierfür mussten die beiden Anschlussleitungen des Probenahmeventils zur Hochdrucksichtzelle entfernt werden und durch einen Adapter sowie eine Kapillarleitung, die zu einem Abfallgefäß führte, ersetzt werden.

Für die meisten Naturstoffe wurden zwei Kalibrierreihen $c_{\text{NA}} = c_{\text{NA}}(A)$ aufgenommen und daraus mit Hilfe einer linearen Regression von " c_{NA}/A über A " die beiden Kalibrierkonstanten bestimmt. Eine Kalibrierreihe wurde mit einer „gasfrei-gerechneten“ L_1 -Zusammensetzung mit einem Propanolmassenanteil von 37 Massen-% ($\xi_{\text{POH}}^* = 0.37$) durchgeführt und die andere Kalibrierreihe mit einer „gasfrei-gerechneten“ L_2 -Zusammensetzung¹⁴² von $\xi_{\text{POH}}^* = 0.70$. Der Naturstoff wurde mittels der HPLC-Säule von den weiteren Komponenten der Probe (nahekritisches Gas + Wasser + Lösungsmittel des ternären Grundsystems) getrennt, so dass die Kalibrierkonstanten der Versuche mit einer gasfreien L_1 -Zusammensetzung denen mit einer gasfreien L_2 -Zusammensetzung sehr ähneln. Der beobachtete kleine Unterschied in den Kalibrierkonstanten der beiden Kalibrierreihen ist meistens auf die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche der Naturstoffe während der L_1 - bzw. L_2 -Kalibrierungen bzw. -Messungen zurückzuführen. Ein typisches Ergebnis einer Kalibrierung zeigt die Abb. B.2. Im Falle der Analyse von 2,5-Hexandion und 2,5-Hexandiol war allerdings der Einfluss des „gasfrei-gerechneten“ Propanolanteils auf die Naturstoffkalibrierkonstante so groß, dass die Kalibrierung und Auswertung nicht nur für zwei, sondern für fünf Zusammensetzungen von ξ_{POH}^* durchgeführt wurde. Das Vorgehen bei der Auswertung der Kalibriermessungen mit 2,5-Hexandiol zeigt Abb. B.3. Es wurde „ c_{NA}/A über ξ_{POH}^* “ aufgetragen und ein Polynom dritten Grades an die Kalibrierpunkte angepasst. Für 2,5-Hexandion wurde ein ähnliches Vorgehen gewählt.

¹⁴² Die „gasfrei-gerechnete“ Zusammensetzung der Flüssigphase L_1 ändert sich zwischen dem OKEP(p) und dem UKEP(p) im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V bei einer konstanten Temperatur nur geringfügig, wohingegen sich die „gasfrei-gerechnete“ Zusammensetzung der Flüssigphase L_2 stärker verändert (vgl. Kap. 2.4.3).

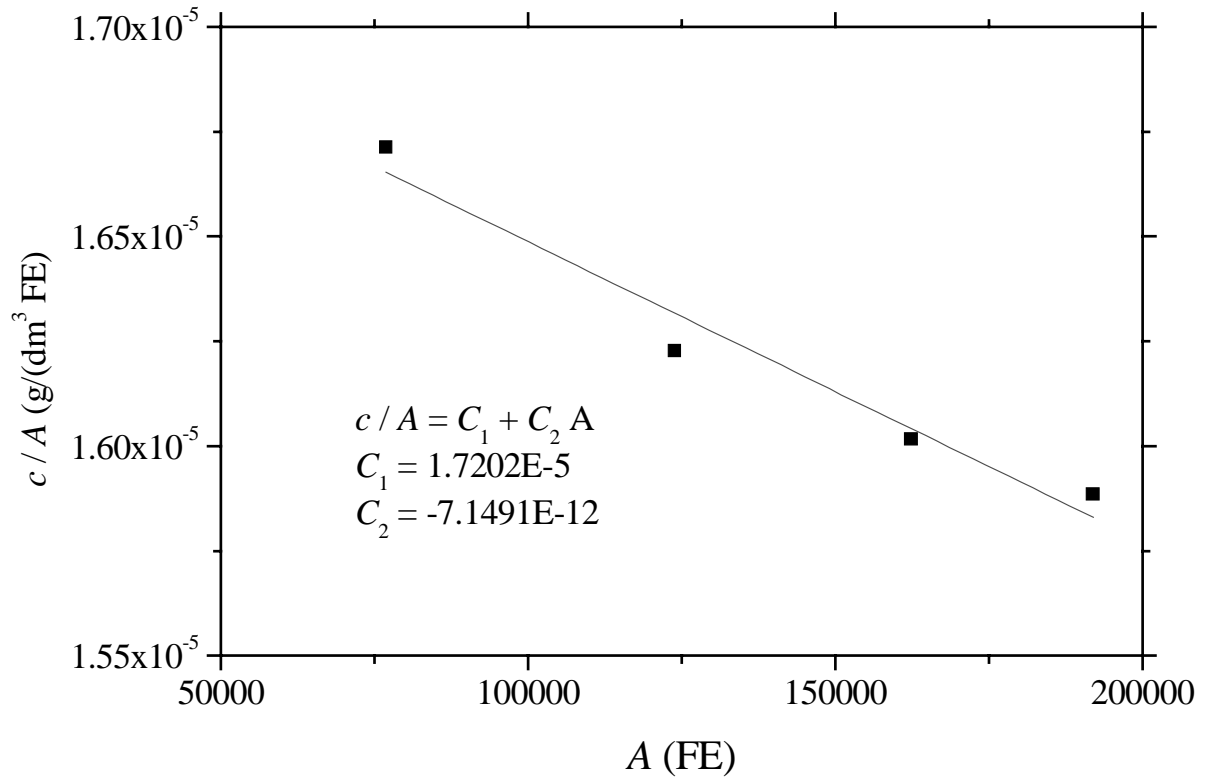


Abb. B.2: HPLC-Kalibrierung für den Naturstoff D-Phenylalanin gelöst in der gasfreien Flüssigphase L_2 mit $\xi_{\text{POH}}^* = 0.7 \text{ g / g}$.

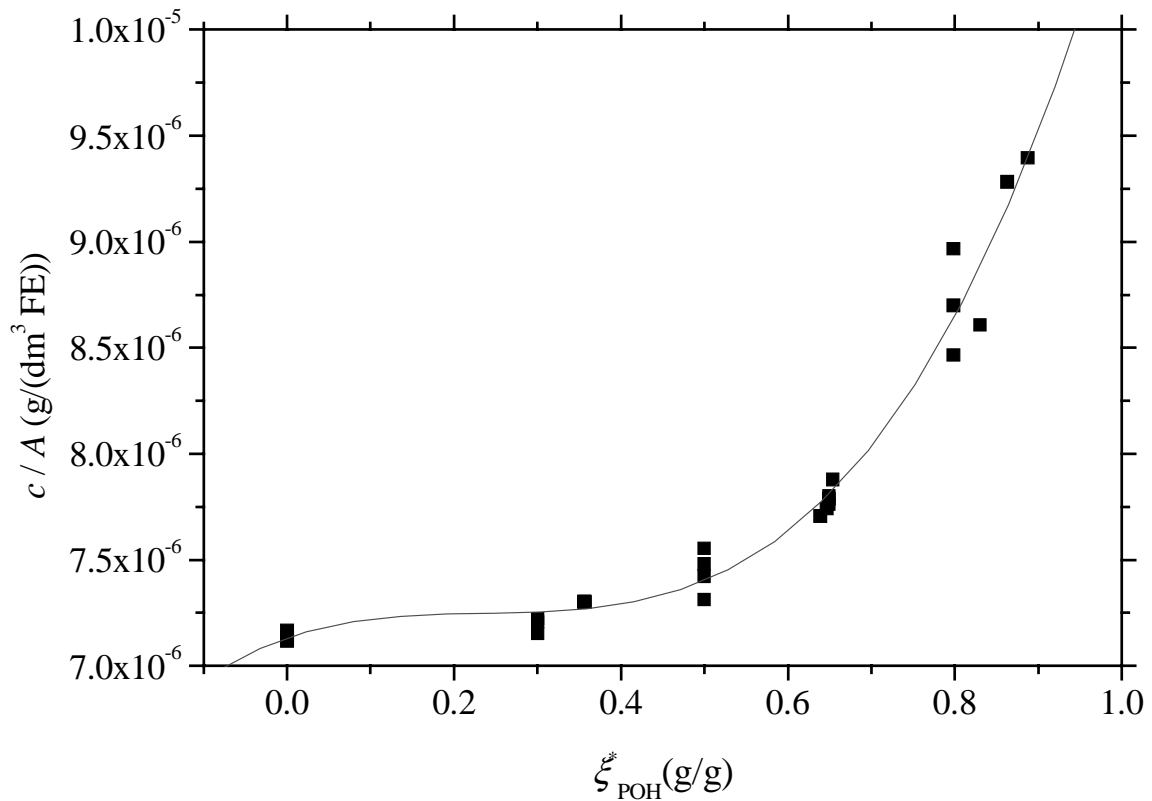


Abb. B.3: HPLC-Kalibrierung für 2,5-Hexandiol.

B.5.4 Fehlerbetrachtung

Der mittlere Fehler der Messwerte für die Konzentration eines Naturstoffes in einer flüssigen Phase L wurde analog dem Vorgehen bei der mittleren Fehlerbetrachtung eines Molenbruches bei der GC-Analyse mit Hilfe von statistischen Fehlern abgeschätzt. In die Fehlerrechnung gingen zum einen die Abweichungen der einzelnen Konstanten der Kalibrierkurve (ΔC_1 , ΔC_2) und zum anderen die mittlere Standardabweichung (s) der während einer Gleichgewichtsmessung (vgl. Kap. 3.3.2) ermittelten Flächen (A) ein. Die Auswertgleichung für den mittleren absoluten Fehler einer bei den Verteilungsversuchen ermittelten Gleichgewichtskonzentration (c in g / dm^3) lautete somit:¹⁴³

$$\Delta c_{\text{NA}} = \sqrt{\bar{A}^2 \Delta C_1^2 + \bar{A}^4 \Delta C_2^2 + (C_1 + 2 C_2 \bar{A})^2 s_A^2} \quad (\text{B.11})$$

Der mittlere relative Fehler einer bei den Verteilungsversuchen ermittelten Gleichgewichtskonzentration (c_{NA}) ist für alle untersuchten Naturstoffe in der Tab. B.4 zusammengefasst.

Tab. B.4: Mittlere relative Fehler einer bei den Verteilungsversuchen ermittelten Gleichgewichtskonzentration c_{NA} .

Naturstoff	$\Delta c_{\text{NA}} / c_{\text{NA}}$ (%)		
	Mittelwert	maximal	minimal
Maltol	1.7	2.6	1.3
Methylantranilat	0.9	2.2	0.4
Salicylalkohol	0.6	2.2	0.3
2,5-Hexandiol	8.9	16.1	3.3
2,5-Hexandion	6.8	7.9	5.6
N-Acetyl-D-Glukosamin	1.5	3.1	1.1
N-Acetyl-D-Mannosamin	1.5	4.0	0.4
D-Phenylalanin	2.0	3.9	1.1
L-Phenylalanin	0.9	2.0	0.4

¹⁴³ Im Falle der Verteilungsmessungen von Hexandiol und Hexandion wurde analog vorgegangen, es ergaben sich allerdings andere Auswertgleichungen.

C Messwerte der untersuchten Stoffsysteme

C.1 Ternäre Stoffsysteme

C.1.1 System Ethen + Wasser + 1-Propanol

Tab. C.1: L_1L_2V -Dreiphasengleichgewicht des ternären Systems Ethen + Wasser + 1-Propanol bei 293.15 K.

p MPa	Phase	x_E	x_W	x_{1-POH}	ρ g dm ⁻³	Phase	x_E	x_W	x_{1-POH}	ρ g dm ⁻³	Typ
		mol mol ⁻¹					mol mol ⁻¹				
4.484	L_1	0.008	0.913	0.079	955	L_2	0.080	0.632	0.288	831	L_1L_2V
5.081	L_1	0.006	0.927	0.067	955	L_2	0.126	0.536	0.338	799	L_1L_2V
6.084	L_1	0.006	0.934	0.060	954	L_2	0.202	0.428	0.370	757	L_1L_2V
8.082	L_1	0.006	0.937	0.058	969	L_2	0.259	0.369	0.372	730	L_1L_2V
8.079	V	0.963	0.015	0.022	-	L_2	0.264	0.353	0.383	-	L_1L_2V
10.08	L_1	0.006	0.938	0.056	971	L_2	0.305	0.330	0.365	710	L_1L_2V
10.08	V	0.942	0.018	0.041	-	L_2	0.308	0.317	0.375	-	L_1L_2V
12.08	L_1	0.006	0.939	0.055	972	L_2	0.355	0.292	0.353	689	L_1L_2V
12.08	V	0.916	0.022	0.062	-	L_2	0.365	0.276	0.359	-	L_1L_2V
14.08	L_1	0.006	0.939	0.055	973	L_2	0.418	0.246	0.336	664	L_1L_2V
14.07	V	0.877	0.034	0.090	-	L_2	0.424	0.237	0.340	-	L_1L_2V
15.08	L_1	0.006	0.940	0.054	974	L_2	0.455	0.224	0.322	649	L_1L_2V
15.07	V	0.848	0.045	0.107	-	L_2	0.462	0.215	0.323	-	L_1L_2V
16.07	L_1	0.006	0.941	0.053	974	L_2	0.509	0.193	0.298	627	L_1L_2V
16.05	V	0.807	0.055	0.139	-	L_2	0.515	0.184	0.302	-	L_1L_2V

Tab. C.2: L_1L_2V -Dreiphasengleichgewicht des ternären Systems Ethen + Wasser + 1-Propanol bei 313.15 K.

p MPa	Phase	x_E	x_W	x_{1-POH}	ρ g dm ⁻³	Phase	x_E	x_W	x_{1-POH}	ρ g dm ⁻³	Typ
		mol mol ⁻¹					mol mol ⁻¹				
6.058	L_1	0.011	0.899	0.090	940	L_2	0.064	0.679	0.257	834	L_1L_2V
6.590	L_1	0.008	0.919	0.073	949	L_2	0.097	0.598	0.305	803	L_1L_2V
7.089	L_1	0.007	0.923	0.069	955	L_2	0.118	0.557	0.325	801	L_1L_2V
8.058	L_1	0.007	0.930	0.063	949	L_2	0.148	0.500	0.352	775	L_1L_2V
9.059	L_1	0.007	0.935	0.059	948	L_2	0.190	0.447	0.363	758	L_1L_2V
10.10	L_1	0.006	0.936	0.057	947	L_2	0.218	0.414	0.368	735	L_1L_2V
10.10	V	0.971	0.009	0.021	-	L_2	0.224	0.414	0.362	-	L_1L_2V
11.10	L_1	0.006	0.937	0.057	947	L_2	0.244	0.386	0.370	728	L_1L_2V
11.10	V	0.958	0.011	0.030	-	L_2	0.254	0.380	0.366	-	L_1L_2V
12.10	L_1	0.006	0.938	0.056	944	L_2	0.268	0.363	0.370	713	L_1L_2V
12.10	V	0.948	0.013	0.039	-	L_2	0.278	0.358	0.364	-	L_1L_2V
13.10	L_1	0.006	0.939	0.055	965	L_2	0.294	0.339	0.367	700	L_1L_2V
13.10	V	0.932	0.016	0.052	-	L_2	0.306	0.333	0.361	-	L_1L_2V
14.10	L_1	0.007	0.940	0.053	966	L_2	0.322	0.316	0.363	689	L_1L_2V
14.09	V	0.920	0.018	0.062	-	L_2	0.329	0.314	0.356	-	L_1L_2V
15.10	L_1	0.007	0.939	0.054	967	L_2	0.350	0.294	0.356	678	L_1L_2V
15.10	V	0.890	0.024	0.085	-	L_2	0.363	0.289	0.348	-	L_1L_2V
16.10	L_1	0.007	0.941	0.052	968	L_2	0.382	0.273	0.346	661	L_1L_2V
16.10	V	0.877	0.025	0.098	-	L_2	0.393	0.266	0.341	-	L_1L_2V
17.10	L_1	0.007	0.941	0.052	968	L_2	0.425	0.241	0.334	646	L_1L_2V
17.10	V	0.849	0.031	0.120	-	L_2	0.431	0.240	0.329	-	L_1L_2V
18.10	L_1	0.007	0.941	0.052	969	L_2	0.477	0.209	0.314	621	L_1L_2V
18.10	V	0.801	0.045	0.154	-	L_2	0.485	0.205	0.310	-	L_1L_2V

Tab. C.3: L_1L_2V -Dreiphasengleichgewicht des ternären Systems Ethen + Wasser + 1-Propanol bei 333.15 K.

p MPa	Phase	x_E	x_W	x_{1-POH}	ρ g dm ⁻³	Phase	x_E	x_W	x_{1-POH}	ρ g dm ⁻³	Typ
		mol mol ⁻¹					mol mol ⁻¹				
8.568	L_1	0.012	0.907	0.081	928	L_2	0.079	0.666	0.255	812	L_1L_2V
8.590	L_1	0.011	0.910	0.079	930	L_2	0.081	0.663	0.257	817	L_1L_2V
9.099	L_1	0.010	0.917	0.073	936	L_2	0.098	0.622	0.281	795	L_1L_2V
10.11	L_1	0.009	0.928	0.064	942	L_2	0.130	0.561	0.309	770	L_1L_2V
12.10	L_1	0.008	0.936	0.056	949	L_2	0.187	0.475	0.338	742	L_1L_2V
12.10	V	0.951	0.023	0.026	-	L_2	0.188	0.472	0.341	-	L_1L_2V
14.10	L_1	0.008	0.940	0.052	952	L_2	0.246	0.405	0.350	709	L_1L_2V
14.10	V	0.915	0.033	0.053	-	L_2	0.242	0.407	0.351	-	L_1L_2V
16.10	L_1	0.008	0.941	0.050	954	L_2	0.305	0.347	0.348	688	L_1L_2V
16.10	V	0.890	0.035	0.075	-	L_2	0.306	0.343	0.351	-	L_1L_2V
18.10	L_1	0.009	0.943	0.049	956	L_2	0.373	0.293	0.334	648	L_1L_2V
18.10	V	0.857	0.042	0.101	-	L_2	0.381	0.282	0.337	-	L_1L_2V
19.10	L_1	0.008	0.945	0.047	957	L_2	0.421	0.259	0.320	626	L_1L_2V
19.10	V	0.824	0.049	0.127	-	L_2	0.425	0.255	0.320	-	L_1L_2V
20.10	L_1	0.008	0.945	0.047	959	L_2	0.502	0.207	0.291	591	L_1L_2V
20.10	V	0.762	0.068	0.170	-	L_2	0.512	0.199	0.290	-	L_1L_2V

C.1.2 System Ethen + Wasser + 2-Propanol

Tab. C.4: L_1L_2V -Dreiphasengleichgewicht des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293.15 K.

p MPa	Phase	x_E	x_W	x_{2-POH}	ρ g dm ⁻³	Phase	x_E	x_W	x_{2-POH}	ρ g dm ⁻³	Typ
		mol mol ⁻¹					mol mol ⁻¹				
7.466	L_1	0.032	0.805	0.162	898	L_2	0.125	0.596	0.279	798	L_1L_2V
7.468	V	0.928	0.025	0.048	-	L_2	0.122	0.597	0.281	-	L_1L_2V
7.965	L_1	0.025	0.829	0.146	912	L_2	0.159	0.538	0.303	776	L_1L_2V
7.967	V	0.917	0.025	0.058	-	L_2	0.156	0.540	0.304	-	L_1L_2V
8.464	L_1	0.022	0.837	0.142	919	L_2	0.185	0.499	0.316	759	L_1L_2V
8.465	V	0.904	0.028	0.068	-	L_2	0.185	0.497	0.318	-	L_1L_2V
8.962	L_1	0.020	0.844	0.137	924	L_2	0.209	0.465	0.326	746	L_1L_2V
8.964	V	0.890	0.031	0.079	-	L_2	0.209	0.463	0.328	-	L_1L_2V
10.03	L_1	0.017	0.855	0.129	930	L_2	0.265	0.399	0.336	719	L_1L_2V
10.03	V	0.859	0.037	0.104	-	L_2	0.266	0.395	0.339	-	L_1L_2V
11.03	L_1	0.015	0.862	0.123	936	L_2	0.317	0.347	0.336	693	L_1L_2V
11.03	V	0.825	0.044	0.131	-	L_2	0.320	0.343	0.337	-	L_1L_2V
11.53	L_1	0.014	0.864	0.122	938	L_2	0.348	0.320	0.332	678	L_1L_2V
11.53	V	0.803	0.050	0.148	-	L_2	0.351	0.314	0.334	-	L_1L_2V
12.03	L_1	0.014	0.866	0.120	939	L_2	0.388	0.285	0.327	660	L_1L_2V
12.03	V	0.773	0.059	0.168	-	L_2	0.388	0.285	0.327	-	L_1L_2V
12.53	L_1	0.013	0.869	0.118	941	L_2	0.441	0.248	0.311	650	L_1L_2V
12.53	V	0.720	0.082	0.197	-	L_2	0.446	0.242	0.313	-	L_1L_2V

Tab. C.5: L_1L_2V -Dreiphasengleichgewicht des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 313.15 K.

p MPa	Phase	x_E	x_W	x_{2-POH}	ρ g dm ⁻³	Phase	x_E	x_W	x_{2-POH}	ρ g dm ⁻³	Typ
		mol mol ⁻¹					mol mol ⁻¹				
10.58	L_1	0.032	0.814	0.154	893	L_2	0.130	0.592	0.278	784	L_1L_2V
10.58	V	0.919	0.025	0.056	-	L_2	0.130	0.592	0.278	-	L_1L_2V
11.08	L_1	0.026	0.834	0.140	907	L_2	0.166	0.530	0.304	761	L_1L_2V
11.09	V	0.907	0.026	0.067	-	L_2	0.168	0.529	0.303	-	L_1L_2V
11.58	L_1	0.022	0.846	0.132	913	L_2	0.192	0.493	0.315	743	L_1L_2V
11.58	V	0.891	0.032	0.077	-	L_2	0.192	0.494	0.315	-	L_1L_2V
12.08	L_1	0.020	0.855	0.125	918	L_2	0.218	0.458	0.324	729	L_1L_2V
12.08	V	0.876	0.035	0.088	-	L_2	0.218	0.458	0.324	-	L_1L_2V
12.58	L_1	0.018	0.862	0.120	922	L_2	0.244	0.428	0.328	713	L_1L_2V
12.58	V	0.861	0.039	0.100	-	L_2	0.245	0.425	0.330	-	L_1L_2V
13.08	L_1	0.017	0.866	0.117	925	L_2	0.274	0.395	0.332	697	L_1L_2V
13.08	V	0.844	0.041	0.114	-	L_2	0.274	0.393	0.334	-	L_1L_2V
13.58	L_1	0.017	0.869	0.114	927	L_2	0.300	0.370	0.330	684	L_1L_2V
13.58	V	0.822	0.049	0.130	-	L_2	0.304	0.363	0.334	-	L_1L_2V
14.07	L_1	0.016	0.872	0.112	929	L_2	0.334	0.338	0.328	667	L_1L_2V
14.07	V	0.798	0.055	0.147	-	L_2	0.335	0.334	0.330	-	L_1L_2V
14.57	L_1	0.017	0.874	0.109	931	L_2	0.378	0.300	0.322	648	L_1L_2V
14.57	V	0.764	0.066	0.171	-	L_2	0.381	0.295	0.324	-	L_1L_2V

Tab. C.6: L_1L_2V -Dreiphasengleichgewicht des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 333.15 K.

p MPa	Phase	x_E	x_W	x_{2-POH}	ρ g dm ⁻³	Phase	x_E	x_W	x_{2-POH}	ρ g dm ⁻³	Typ
		mol mol ⁻¹					mol mol ⁻¹				
12.62	L_1	0.035	0.815	0.150	877	L_2	0.118	0.618	0.264	779	L_1L_2V
12.62	V	0.904	0.035	0.061	-	L_2	0.118	0.620	0.261	-	L_1L_2V
13.12	L_1	0.027	0.841	0.133	894	L_2	0.156	0.553	0.292	753	L_1L_2V
13.12	V	0.892	0.038	0.071	-	L_2	0.154	0.557	0.289	-	L_1L_2V
13.62	L_1	0.023	0.853	0.124	903	L_2	0.185	0.508	0.307	734	L_1L_2V
13.62	V	0.878	0.041	0.082	-	L_2	0.184	0.510	0.306	-	L_1L_2V
14.12	L_1	0.021	0.862	0.117	909	L_2	0.216	0.465	0.318	715	L_1L_2V
14.12	V	0.863	0.043	0.094	-	L_2	0.214	0.469	0.317	-	L_1L_2V
14.62	L_1	0.019	0.869	0.112	913	L_2	0.244	0.434	0.322	704	L_1L_2V
14.62	V	0.847	0.046	0.107	-	L_2	0.244	0.433	0.324	-	L_1L_2V
15.12	L_1	0.018	0.874	0.108	917	L_2	0.273	0.401	0.325	681	L_1L_2V
15.12	V	0.826	0.051	0.123	-	L_2	0.276	0.396	0.328	-	L_1L_2V
15.62	L_1	0.017	0.879	0.104	919	L_2	0.308	0.367	0.325	664	L_1L_2V
15.62	V	0.800	0.059	0.141	-	L_2	0.313	0.358	0.329	-	L_1L_2V
16.12	L_1	0.016	0.882	0.102	921	L_2	0.350	0.329	0.321	642	L_1L_2V
16.12	V	0.767	0.070	0.164	-	L_2	0.354	0.322	0.324	-	L_1L_2V
16.62	L_1	0.016	0.885	0.100	924	L_2	0.409	0.281	0.310	613	L_1L_2V
16.62	V	0.715	0.089	0.195	-	L_2	0.418	0.271	0.310	-	L_1L_2V

C.2 Ergebnisse für die Verteilung von Naturstoffen

C.2.1 Verteilungen im ternären System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol

Tab. C.7: Verteilung von Maltol (MI) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol.

T K	p MPa	Phase	x_{CO_2}	x_{W}	$x_{1\text{-POH}}$	$10^3 \cdot x_{\text{MI}}$	c_{MI} g dm ⁻³	ρ g dm ⁻³	$K^{(x)} =$ (x_{L_2} / x_{L_1}) _{MI}	$K^{(c)} =$ (c_{L_2} / c_{L_1}) _{MI}
			mol mol ⁻¹							
313.15	7.099	L_1	0.037	0.880	0.083	0.070	0.379	961	2.53	1.71
		L_2	0.127	0.639	0.234	0.178	0.647	900		
313.15	7.600	L_1	0.035	0.895	0.071	0.031	0.174	965	3.50	2.07
		L_2	0.181	0.549	0.271	0.110	0.359	890		
313.15	8.097	L_1	0.033	0.905	0.063	0.032	0.180	968	4.06	2.15
		L_2	0.246	0.459	0.295	0.128	0.386	880		
313.15	8.598	L_1	0.033	0.906	0.062	0.027	0.154	968	4.11	2.14
		L_2	0.276	0.431	0.293	0.111	0.328	880		
313.15	9.099	L_1	0.031	0.912	0.057	0.032	0.187	970	4.25	2.12
		L_2	0.300	0.402	0.298	0.138	0.396	874		
313.15	10.10	L_1	0.032	0.912	0.056	0.025	0.143	968	4.23	2.06
		L_2	0.323	0.375	0.302	0.105	0.295	873		
313.16	11.10	L_1	0.032	0.911	0.057	0.023	0.133	970	4.10	1.98
		L_2	0.352	0.356	0.293	0.095	0.264	873		
313.15	12.10	L_1	0.033	0.910	0.057	0.044	0.251	971	4.11	1.96
		L_2	0.384	0.329	0.287	0.179	0.493	874		
313.15	13.06	L_1	0.034	0.908	0.057	0.021	0.120	972	3.98	1.90
		L_2	0.404	0.319	0.276	0.083	0.228	874		
313.15	14.10	L_1	0.032	0.914	0.053	0.045	0.264	983	3.90	1.76
		L_2	0.477	0.258	0.265	0.175	0.464	872		
333.13	10.10	L_1	0.044	0.869	0.087	0.071	0.369	948	2.34	1.62
		L_2	0.140	0.637	0.223	0.165	0.599	894		
333.14	11.10	L_1	0.040	0.887	0.073	0.051	0.279	956	3.06	1.82
		L_2	0.201	0.539	0.260	0.157	0.509	879		
333.16	12.05	L_1	0.039	0.891	0.070	0.045	0.248	958	3.21	1.80
		L_2	0.245	0.484	0.271	0.145	0.446	875		
333.15	13.10	L_1	0.038	0.899	0.063	0.048	0.267	959	3.48	1.84
		L_2	0.294	0.429	0.278	0.167	0.492	874		
333.15	14.10	L_1	0.040	0.897	0.063	0.052	0.291	956	3.49	1.80
		L_2	0.331	0.392	0.277	0.183	0.525	870		
333.15	15.10	L_1	0.039	0.902	0.059	0.054	0.304	958	3.63	1.78
		L_2	0.383	0.345	0.272	0.197	0.542	861		
333.17	16.06	L_1	0.038	0.907	0.055	0.057	0.319	954	3.56	1.64
		L_2	0.461	0.284	0.255	0.202	0.523	839		

Tab. C.8: Verteilung von Methylantranilat (Ma) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol.

T K	p MPa	Phase	x_{CO_2}	x_{W}	$x_{1\text{-POH}}$	$10^3 \cdot x_{\text{Ma}}$	c_{Ma} g dm ⁻³	ρ g dm ⁻³	$K^{(x)} =$ (x_{L2} / x_{L1}) _{Ma}	$K^{(c)} =$ (c_{L2} / c_{L1}) _{Ma}
			mol mol ⁻¹							
313.15	7.099	L_1	0.036	0.883	0.081	0.036	0.231	961	7.12	4.72
		L_2	0.131	0.630	0.239	0.254	1.093	898		
313.15	7.600	L_1	0.033	0.898	0.069	0.023	0.153	969	13.79	7.90
		L_2	0.191	0.528	0.281	0.314	1.208	888		
313.15	8.099	L_1	0.033	0.903	0.064	0.017	0.117	973	21.54	11.17
		L_2	0.258	0.440	0.302	0.371	1.311	876		
313.15	9.097	L_1	0.035	0.902	0.063	0.014	0.098	972	24.22	12.13
		L_2	0.306	0.392	0.302	0.348	1.185	873		
313.15	10.10	L_1	0.032	0.910	0.058	0.014	0.096	979	27.15	13.01
		L_2	0.339	0.357	0.304	0.374	1.245	873		
313.16	11.10	L_1	0.032	0.912	0.056	0.014	0.095	975	28.84	13.65
		L_2	0.370	0.332	0.298	0.393	1.293	875		
313.16	12.10	L_1	0.033	0.911	0.056	0.009	0.065	977	29.49	13.71
		L_2	0.400	0.305	0.295	0.278	0.898	874		
313.15	13.10	L_1	0.033	0.912	0.056	0.009	0.061	978	29.83	13.63
		L_2	0.435	0.279	0.286	0.261	0.831	872		
313.15	14.10	L_1	0.034	0.912	0.055	0.009	0.059	983	30.43	13.61
		L_2	0.490	0.240	0.270	0.257	0.807	874		
333.15	10.10	L_1	0.045	0.865	0.090	0.023	0.140	945	4.67	3.29
		L_2	0.134	0.645	0.221	0.105	0.462	893		
333.14	11.10	L_1	0.038	0.891	0.071	0.019	0.128	957	11.55	6.61
		L_2	0.218	0.508	0.274	0.224	0.843	877		
333.16	12.10	L_1	0.039	0.894	0.068	0.016	0.109	962	16.05	8.62
		L_2	0.266	0.448	0.285	0.264	0.941	873		
333.14	13.10	L_1	0.037	0.900	0.062	0.008	0.052	960	18.67	9.51
		L_2	0.314	0.397	0.289	0.144	0.493	868		
333.14	14.10	L_1	0.038	0.902	0.060	0.008	0.053	961	20.06	10.00
		L_2	0.347	0.370	0.283	0.159	0.534	866		
333.15	15.10	L_1	0.041	0.899	0.060	0.011	0.074	965	21.34	10.11
		L_2	0.397	0.322	0.281	0.233	0.744	850		
333.15	16.10	L_1	0.041	0.902	0.057	0.011	0.072	969	21.65	9.86
		L_2	0.479	0.256	0.265	0.228	0.708	856		

Tab. C.9: Verteilung von Salicylalkohol (Sy) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol.

T K	p MPa	Phase	x_{CO_2}	x_{W}	$x_{1\text{-POH}}$	$10^3 \cdot x_{\text{Sy}}$	c_{Sy} g dm ⁻³	ρ g dm ⁻³	$K^{(x)} =$ (x_{L2} / x_{L1}) _{Sy}	$K^{(c)} =$ (c_{L2} / c_{L1}) _{Sy}
			mol mol ⁻¹							
313.15	7.059	L_1	0.037	0.880	0.083	0.058	0.309	963	3.16	2.10
		L_2	0.131	0.626	0.243	0.183	0.646	899		
313.15	7.558	L_1	0.033	0.900	0.068	0.050	0.275	968	4.49	2.58
		L_2	0.187	0.532	0.280	0.223	0.710	888		
313.16	8.099	L_1	0.031	0.909	0.060	0.032	0.180	970	5.29	2.73
		L_2	0.257	0.443	0.300	0.168	0.490	876		
313.15	9.099	L_1	0.032	0.910	0.058	0.033	0.185	972	5.40	2.66
		L_2	0.306	0.390	0.304	0.176	0.492	873		
313.16	10.10	L_1	0.031	0.912	0.057	0.034	0.192	975	5.38	2.58
		L_2	0.337	0.360	0.303	0.181	0.497	873		
313.15	11.10	L_1	0.032	0.913	0.056	0.036	0.207	976	5.24	2.48
		L_2	0.367	0.335	0.298	0.190	0.513	873		
313.15	12.10	L_1	0.032	0.912	0.056	0.044	0.250	981	5.07	2.36
		L_2	0.393	0.316	0.291	0.221	0.592	873		
313.16	13.10	L_1	0.032	0.912	0.055	0.038	0.217	979	4.85	2.22
		L_2	0.427	0.287	0.285	0.183	0.482	872		
313.15	14.10	L_1	0.033	0.913	0.055	0.044	0.253	983	4.60	2.06
		L_2	0.478	0.250	0.272	0.202	0.522	873		
333.15	10.10	L_1	0.043	0.870	0.087	0.060	0.308	950	2.77	1.90
		L_2	0.141	0.631	0.228	0.165	0.586	893		
333.15	11.10	L_1	0.038	0.891	0.071	0.039	0.212	959	3.92	2.23
		L_2	0.219	0.504	0.276	0.154	0.474	876		
333.15	12.10	L_1	0.037	0.899	0.065	0.041	0.225	963	4.27	2.27
		L_2	0.268	0.447	0.285	0.175	0.512	873		
333.15	13.10	L_1	0.037	0.901	0.062	0.038	0.206	958	4.29	2.19
		L_2	0.309	0.405	0.286	0.161	0.451	861		
333.15	14.10	L_1	0.037	0.904	0.060	0.040	0.221	959	4.20	2.09
		L_2	0.348	0.369	0.282	0.168	0.462	864		
333.15	15.10	L_1	0.038	0.905	0.058	0.042	0.234	962	4.06	1.94
		L_2	0.400	0.323	0.277	0.170	0.453	860		
333.16	16.10	L_1	0.038	0.906	0.056	0.055	0.307	969	3.60	1.67
		L_2	0.452	0.295	0.253	0.196	0.511	849		

C.2.2 Verteilungen im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol

Tab. C.10: Verteilung von 2,5-Hexandiol (HD) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol.

T K	p MPa	Phase	x_E	x_W	x_{2-POH}	$10^3 \cdot x_{HD}$	c_{HD} g dm ⁻³	ρ g dm ⁻³	$K^{(x)} =$ (x_{L2}/x_{L1}) _{HD}	$K^{(c)} =$ (c_{L2}/c_{L1}) _{HD}
			mol mol ⁻¹							
293.15	7.466	L_1	0.051	0.751	0.197	0.556	2.140	876	1.162	1.013
		L_2	0.091	0.667	0.241	0.646	2.168	828		
293.15	7.963	L_1	0.031	0.803	0.166	0.527	2.221	904	1.461	1.032
		L_2	0.139	0.576	0.285	0.771	2.292	792		
293.15	8.465	L_1	0.025	0.820	0.155	0.445	1.935	914	1.610	1.036
		L_2	0.167	0.529	0.303	0.716	2.005	771		
293.15	8.963	L_1	0.022	0.829	0.148	0.458	2.031	921	1.703	1.031
		L_2	0.191	0.494	0.315	0.779	2.094	756		
293.15	10.03	L_1	0.018	0.844	0.137	0.466	2.130	929	1.831	1.012
		L_2	0.240	0.433	0.327	0.853	2.154	732		
293.15	11.03	L_1	0.016	0.854	0.129	0.486	2.269	934	1.826	0.943
		L_2	0.289	0.379	0.332	0.888	2.141	713		
293.15	11.53	L_1	0.016	0.857	0.127	0.471	2.211	936	1.873	0.936
		L_2	0.316	0.352	0.331	0.882	2.069	699		
293.15	12.04	L_1	0.015	0.860	0.124	0.504	2.381	938	1.875	0.912
		L_2	0.346	0.327	0.327	0.944	2.170	687		
293.15	12.54	L_1	0.014	0.862	0.124	0.492	2.333	940	1.853	0.872
		L_2	0.385	0.294	0.319	0.911	2.034	669		
333.15	12.72	L_1	0.042	0.795	0.163	0.535	2.161	866	1.336	1.052
		L_2	0.103	0.651	0.246	0.715	2.274	793		
333.15	13.12	L_1	0.031	0.826	0.142	0.519	2.231	887	1.609	1.082
		L_2	0.139	0.582	0.279	0.835	2.415	764		
333.15	13.62	L_1	0.025	0.846	0.129	0.396	1.773	898	1.829	1.103
		L_2	0.173	0.527	0.300	0.725	1.957	741		
333.14	14.12	L_1	0.022	0.856	0.122	0.406	1.856	905	1.954	1.099
		L_2	0.201	0.487	0.311	0.793	2.041	723		
333.15	14.62	L_1	0.020	0.863	0.116	0.411	1.911	910	2.083	1.108
		L_2	0.231	0.449	0.319	0.857	2.117	708		
333.15	15.12	L_1	0.019	0.869	0.112	0.425	1.999	913	2.142	1.089
		L_2	0.257	0.421	0.321	0.911	2.178	692		
333.15	15.62	L_1	0.018	0.871	0.111	0.494	2.335	916	2.140	1.052
		L_2	0.283	0.395	0.320	1.057	2.456	677		
333.15	16.12	L_1	0.017	0.876	0.106	0.477	2.281	919	2.158	1.009
		L_2	0.322	0.358	0.319	1.029	2.303	658		
333.14	16.62	L_1	0.016	0.880	0.104	0.457	2.204	921	2.156	0.954
		L_2	0.371	0.316	0.312	0.986	2.101	631		

Tab. C.11: Verteilung von 2,5-Hexandion (AA) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol.

T K	p MPa	Phase	x_E	x_W	x_{2-POH}	$10^3 \cdot x_{AA}$	c_{AA} g dm ⁻³	ρ g dm ⁻³	$K^{(x)} =$ (x_{L2}/x_{L1}) _{AA}	$K^{(c)} =$ (c_{L2}/c_{L1}) _{AA}
			mol mol ⁻¹							
293.15	7.466	L_1	0.037	0.793	0.171	0.259	1.032	893	1.335	1.021
		L_2	0.114	0.623	0.263	0.346	1.054	808		
293.14	7.964	L_1	0.027	0.818	0.154	0.253	1.058	909	1.517	1.012
		L_2	0.152	0.551	0.297	0.384	1.071	784		
293.15	8.463	L_1	0.023	0.830	0.147	0.199	0.853	918	1.648	1.022
		L_2	0.177	0.512	0.311	0.328	0.872	766		
293.15	8.961	L_1	0.020	0.840	0.139	0.202	0.884	924	1.724	1.007
		L_2	0.202	0.477	0.321	0.348	0.891	752		
293.15	10.03	L_1	0.017	0.853	0.130	0.204	0.918	931	1.805	0.967
		L_2	0.251	0.420	0.329	0.369	0.888	726		
293.15	11.03	L_1	0.015	0.860	0.125	0.237	1.080	936	1.812	0.916
		L_2	0.302	0.366	0.332	0.429	0.989	708		
293.15	11.53	L_1	0.015	0.862	0.123	0.216	0.992	938	1.824	0.891
		L_2	0.331	0.339	0.330	0.395	0.884	692		
293.15	12.04	L_1	0.014	0.866	0.120	0.225	1.038	940	1.827	0.864
		L_2	0.366	0.309	0.325	0.411	0.897	677		
293.15	12.53	L_1	0.014	0.866	0.120	0.207	0.959	941	1.812	0.831
		L_2	0.409	0.276	0.315	0.376	0.797	658		
333.15	12.62	L_1	0.038	0.806	0.156	0.261	1.040	872	1.449	1.092
		L_2	0.110	0.634	0.255	0.378	1.135	786		
333.15	13.12	L_1	0.028	0.837	0.136	0.248	1.053	893	1.764	1.132
		L_2	0.150	0.562	0.288	0.438	1.192	756		
333.15	13.62	L_1	0.023	0.851	0.125	0.184	0.802	901	1.956	1.147
		L_2	0.181	0.514	0.305	0.359	0.920	734		
333.15	14.12	L_1	0.021	0.861	0.119	0.184	0.820	907	2.103	1.157
		L_2	0.210	0.474	0.316	0.387	0.948	718		
333.15	14.62	L_1	0.019	0.867	0.114	0.185	0.834	911	2.230	1.159
		L_2	0.241	0.435	0.324	0.412	0.967	701		
333.15	15.12	L_1	0.018	0.873	0.110	0.205	0.939	916	2.264	1.129
		L_2	0.268	0.408	0.324	0.464	1.061	688		
333.15	15.62	L_1	0.017	0.877	0.106	0.185	0.855	918	2.354	1.115
		L_2	0.304	0.371	0.325	0.435	0.954	667		
333.15	16.12	L_1	0.016	0.881	0.103	0.190	0.884	920	2.358	1.073
		L_2	0.343	0.335	0.321	0.447	0.948	651		
333.15	16.62	L_1	0.015	0.883	0.101	0.190	0.893	923	2.375	1.019
		L_2	0.397	0.293	0.310	0.452	0.910	619		

Tab. C.12: Verteilung von N-Acetyl-D-Glukosamin (AG) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol.

T K	p MPa	Phase	x_E	x_W	x_{2-POH}	$10^3 \cdot x_{AG}$	c_{AG} g dm ⁻³	ρ g dm ⁻³	$K^{(x)} =$ (x_{L2}/x_{L1}) _{AG}	$K^{(c)} =$ (c_{L2}/c_{L1}) _{AG}
			mol mol ⁻¹							
293.15	7.467	L_1	0.032	0.806	0.162	0.113	0.891	899	0.4641	0.3350
		L_2	0.127	0.593	0.281	0.052	0.299	801		
293.15	7.966	L_1	0.025	0.827	0.148	0.117	0.966	913	0.3501	0.2261
		L_2	0.159	0.537	0.304	0.041	0.219	780		
293.15	8.464	L_1	0.021	0.839	0.140	0.117	0.984	920	0.2751	0.1656
		L_2	0.185	0.497	0.317	0.032	0.163	764		
293.15	8.963	L_1	0.019	0.846	0.135	0.116	0.994	925	0.2310	0.1316
		L_2	0.210	0.462	0.328	0.027	0.131	749		
293.14	10.04	L_1	0.016	0.858	0.126	0.117	1.027	933	0.1583	0.0841
		L_2	0.260	0.407	0.334	0.019	0.086	730		
293.15	11.03	L_1	0.014	0.865	0.121	0.115	1.022	937	0.1125	0.0559
		L_2	0.311	0.354	0.335	0.013	0.057	706		
293.15	11.54	L_1	0.014	0.867	0.119	0.113	1.013	939	0.0936	0.0447
		L_2	0.341	0.328	0.332	0.011	0.045	686		
293.16	12.04	L_1	0.014	0.869	0.118	0.113	1.012	941	0.0693	0.0325
		L_2	0.375	0.298	0.327	0.008	0.033	674		
293.15	12.54	L_1	0.013	0.870	0.116	0.112	1.016	942	0.0587	0.0264
		L_2	0.425	0.260	0.315	0.007	0.027	656		
333.15	12.62	L_1	0.034	0.818	0.148	0.116	0.919	880	0.4974	0.3558
		L_2	0.121	0.612	0.266	0.058	0.327	778		
333.15	13.12	L_1	0.026	0.842	0.132	0.118	0.980	895	0.3554	0.2237
		L_2	0.157	0.551	0.293	0.042	0.219	755		
333.15	13.62	L_1	0.022	0.855	0.123	0.149	1.266	903	0.2896	0.1671
		L_2	0.187	0.504	0.309	0.043	0.212	731		
333.16	14.12	L_1	0.020	0.864	0.116	0.146	1.266	909	0.2447	0.1322
		L_2	0.216	0.465	0.319	0.036	0.167	714		
333.14	14.62	L_1	0.018	0.870	0.111	0.147	1.292	913	0.2027	0.1046
		L_2	0.244	0.433	0.323	0.030	0.135	700		
333.16	15.12	L_1	0.017	0.876	0.107	0.134	1.198	916	0.1765	0.0871
		L_2	0.272	0.404	0.325	0.024	0.104	684		
333.15	15.62	L_1	0.016	0.880	0.104	0.141	1.269	919	0.1461	0.0685
		L_2	0.311	0.364	0.326	0.021	0.087	664		
333.16	16.12	L_1	0.015	0.883	0.102	0.138	1.249	922	0.1301	0.0585
		L_2	0.346	0.335	0.319	0.018	0.073	644		
333.16	16.62	L_1	0.015	0.886	0.099	0.137	1.251	924	0.1036	0.0437
		L_2	0.416	0.275	0.309	0.014	0.055	612		

Tab. C.13: Verteilung von N-Acetyl-D-Mannosamin (AM) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol.

T K	p MPa	Phase	x_E	x_W	x_{2-POH}	$10^3 \cdot x_{AM}$	c_{AM} g dm ⁻³	ρ g dm ⁻³	$K^{(x)} =$ $(x_{L2}/x_{L1})_{AM}$	$K^{(c)} =$ $(c_{L2}/c_{L1})_{AM}$
			mol mol ⁻¹							
293.15	7.467	L_1	0.033	0.804	0.164	0.086	0.680	899	0.4850	0.3517
		L_2	0.124	0.597	0.279	0.042	0.239	801		
293.14	7.966	L_1	0.025	0.826	0.149	0.090	0.736	912	0.3553	0.2300
		L_2	0.158	0.540	0.303	0.032	0.169	779		
293.14	8.465	L_1	0.021	0.838	0.141	0.147	1.240	920	0.2940	0.1774
		L_2	0.184	0.499	0.317	0.043	0.220	762		
293.15	8.963	L_1	0.019	0.844	0.136	0.146	1.245	925	0.2440	0.1400
		L_2	0.208	0.466	0.326	0.036	0.174	749		
293.15	10.03	L_1	0.016	0.856	0.128	0.144	1.258	932	0.1758	0.0933
		L_2	0.258	0.408	0.334	0.025	0.117	727		
293.15	11.03	L_1	0.015	0.858	0.127	0.136	1.202	937	0.1217	0.0611
		L_2	0.307	0.361	0.332	0.017	0.073	702		
293.15	11.53	L_1	0.014	0.865	0.121	0.140	1.249	939	0.1094	0.0527
		L_2	0.337	0.331	0.332	0.015	0.066	687		
293.15	12.04	L_1	0.014	0.866	0.121	0.135	1.210	941	0.0873	0.0412
		L_2	0.374	0.301	0.324	0.012	0.050	675		
293.14	12.53	L_1	0.013	0.869	0.118	0.135	1.219	942	0.0636	0.0290
		L_2	0.427	0.260	0.313	0.009	0.035	655		
333.15	12.62	L_1	0.034	0.816	0.149	0.146	1.147	879	0.5247	0.3768
		L_2	0.119	0.615	0.266	0.076	0.432	778		
333.15	13.12	L_1	0.026	0.841	0.133	0.151	1.253	895	0.3800	0.2394
		L_2	0.155	0.552	0.293	0.058	0.300	753		
333.15	13.62	L_1	0.022	0.854	0.123	0.167	1.418	903	0.2971	0.1715
		L_2	0.187	0.503	0.310	0.049	0.243	732		
333.15	14.12	L_1	0.020	0.863	0.117	0.167	1.447	909	0.2490	0.1346
		L_2	0.215	0.465	0.320	0.042	0.195	714		
333.15	14.62	L_1	0.018	0.870	0.112	0.167	1.470	914	0.2208	0.1140
		L_2	0.243	0.434	0.324	0.037	0.168	702		
333.14	15.12	L_1	0.017	0.875	0.108	0.167	1.489	917	0.1819	0.0889
		L_2	0.277	0.396	0.327	0.030	0.132	680		
333.15	15.62	L_1	0.016	0.879	0.105	0.166	1.490	920	0.1557	0.0730
		L_2	0.311	0.364	0.326	0.026	0.109	664		
333.15	16.12	L_1	0.015	0.882	0.102	0.152	1.372	921	0.1274	0.0569
		L_2	0.354	0.324	0.322	0.019	0.078	642		
333.15	16.62	L_1	0.015	0.885	0.100	0.159	1.452	924	0.1193	0.0506
		L_2	0.415	0.275	0.310	0.019	0.074	616		

Tab. C.14: Verteilung von D-Phenylalanin (DP) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol.

T K	p MPa	Phase	x_E	x_W	x_{2-POH}	$10^3 \cdot x_{DP}$	c_{DP} g dm ⁻³	ρ g dm ⁻³	$K^{(x)} =$ (x_{L2}/x_{L1}) _{DP}	$K^{(c)} =$ (c_{L2}/c_{L1}) _{DP}
			mol mol ⁻¹							
293.14	7.468	L_1	0.039	0.787	0.174	0.277	1.584	890	0.8096	0.6266
		L_2	0.111	0.623	0.265	0.225	0.992	811		
293.15	7.967	L_1	0.028	0.819	0.153	0.285	1.725	909	0.6974	0.4657
		L_2	0.150	0.554	0.297	0.199	0.804	784		
293.15	8.465	L_1	0.024	0.830	0.146	0.356	2.207	916	0.6428	0.4012
		L_2	0.174	0.515	0.311	0.229	0.885	769		
293.14	8.964	L_1	0.021	0.840	0.139	0.356	2.247	922	0.5853	0.3444
		L_2	0.200	0.479	0.321	0.208	0.774	755		
293.15	10.03	L_1	0.017	0.854	0.128	0.389	2.528	931	0.4870	0.2620
		L_2	0.252	0.415	0.332	0.189	0.662	732		
293.15	11.03	L_1	0.015	0.862	0.123	0.400	2.641	936	0.3947	0.1992
		L_2	0.303	0.362	0.334	0.158	0.526	710		
293.16	11.54	L_1	0.015	0.864	0.121	0.400	2.657	938	0.3578	0.1739
		L_2	0.334	0.333	0.333	0.143	0.462	692		
293.15	12.04	L_1	0.014	0.867	0.119	0.398	2.659	940	0.3092	0.1458
		L_2	0.368	0.304	0.328	0.123	0.388	678		
293.15	12.54	L_1	0.014	0.869	0.117	0.396	2.657	941	0.2542	0.1153
		L_2	0.414	0.269	0.318	0.101	0.306	656		
333.15	12.62	L_1	0.041	0.798	0.161	0.274	1.555	867	0.7766	0.6024
		L_2	0.106	0.643	0.251	0.213	0.937	790		
333.15	13.12	L_1	0.028	0.834	0.137	0.339	2.072	892	0.6312	0.4077
		L_2	0.151	0.561	0.288	0.214	0.845	757		
333.15	13.62	L_1	0.024	0.848	0.127	0.350	2.199	900	0.5582	0.3313
		L_2	0.180	0.515	0.305	0.195	0.729	738		
333.15	14.12	L_1	0.021	0.859	0.120	0.359	2.307	907	0.4990	0.2761
		L_2	0.209	0.475	0.316	0.179	0.637	720		
333.15	14.62	L_1	0.020	0.866	0.114	0.316	2.063	911	0.4120	0.2150
		L_2	0.241	0.435	0.324	0.130	0.444	703		
333.15	15.12	L_1	0.018	0.871	0.110	0.366	2.418	915	0.3796	0.1893
		L_2	0.270	0.404	0.325	0.139	0.458	686		
333.15	15.62	L_1	0.017	0.876	0.107	0.370	2.468	917	0.3297	0.1579
		L_2	0.304	0.370	0.326	0.122	0.390	672		
333.15	16.12	L_1	0.016	0.880	0.104	0.375	2.525	920	0.2768	0.1263
		L_2	0.344	0.335	0.321	0.104	0.319	650		
333.15	16.62	L_1	0.016	0.883	0.101	0.377	2.556	922	0.2396	0.1027
		L_2	0.404	0.285	0.312	0.090	0.263	619		

Tab. C.15: Verteilung von L-Phenylalanin (LP) auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol.

T K	p MPa	Phase	x_E	x_W	x_{2-POH}	$10^3 \cdot x_{LP}$	c_{LP} g dm ⁻³	ρ g dm ⁻³	$K^{(x)} =$ (x_{L2}/x_{L1}) _{LP}	$K^{(c)} =$ (c_{L2}/c_{L1}) _{LP}
			mol mol ⁻¹							
293.15	7.468	L_1	0.037	0.794	0.169	0.209	1.211	894	0.7302	0.5527
		L_2	0.115	0.615	0.269	0.153	0.670	809		
293.15	7.967	L_1	0.027	0.821	0.152	0.255	1.548	910	0.6401	0.4254
		L_2	0.151	0.552	0.297	0.163	0.659	784		
293.14	8.465	L_1	0.024	0.832	0.144	0.320	1.989	915	0.5818	0.3613
		L_2	0.175	0.513	0.311	0.186	0.719	768		
293.15	8.962	L_1	0.020	0.843	0.136	0.284	1.804	922	0.5000	0.2920
		L_2	0.202	0.475	0.323	0.142	0.527	755		
293.15	10.03	L_1	0.017	0.853	0.130	0.343	2.227	931	0.4045	0.2177
		L_2	0.251	0.417	0.331	0.139	0.485	729		
293.14	11.03	L_1	0.015	0.863	0.122	0.235	1.559	936	0.2991	0.1500
		L_2	0.305	0.360	0.335	0.070	0.234	708		
293.15	11.11	L_1	0.016	0.859	0.125	0.356	2.339	935	0.3072	0.1538
		L_2	0.310	0.356	0.334	0.109	0.360	701		
293.15	11.53	L_1	0.015	0.864	0.121	0.359	2.385	937	0.2694	0.1303
		L_2	0.341	0.328	0.331	0.097	0.311	688		
293.15	12.04	L_1	0.015	0.861	0.124	0.357	2.364	939	0.2329	0.1108
		L_2	0.366	0.307	0.326	0.083	0.262	675		
293.15	12.54	L_1	0.014	0.864	0.122	0.358	2.387	941	0.1995	0.0915
		L_2	0.411	0.273	0.317	0.072	0.218	656		
333.15	12.61	L_1	0.040	0.800	0.160	0.231	1.318	868	0.7171	0.5521
		L_2	0.107	0.642	0.251	0.166	0.728	789		
333.15	13.12	L_1	0.028	0.836	0.136	0.248	1.519	891	0.5635	0.3630
		L_2	0.151	0.561	0.288	0.140	0.552	756		
333.15	13.62	L_1	0.024	0.849	0.127	0.255	1.602	900	0.4804	0.2844
		L_2	0.180	0.515	0.305	0.122	0.456	737		
333.15	14.12	L_1	0.021	0.859	0.120	0.413	2.652	907	0.4231	0.2338
		L_2	0.210	0.474	0.316	0.175	0.620	719		
333.15	14.62	L_1	0.020	0.865	0.115	0.422	2.745	911	0.3682	0.1932
		L_2	0.240	0.437	0.323	0.155	0.530	704		
333.15	15.12	L_1	0.019	0.871	0.110	0.427	2.818	914	0.3281	0.1646
		L_2	0.269	0.406	0.325	0.140	0.464	689		
333.15	15.62	L_1	0.017	0.875	0.107	0.433	2.885	918	0.2849	0.1367
		L_2	0.302	0.373	0.326	0.123	0.394	672		
333.15	16.12	L_1	0.016	0.879	0.104	0.438	2.944	920	0.2487	0.1134
		L_2	0.343	0.335	0.322	0.109	0.334	649		
333.15	16.62	L_1	0.015	0.883	0.101	0.408	2.766	923	0.1836	0.0786
		L_2	0.411	0.279	0.311	0.075	0.217	619		

D Ergänzungen zur Modellierung der Binär- und Ternärsysteme

D.1 Reinstoffparameter

Die Tab. D.1 enthält die Parameter der reinen Stoffe Ethen, 1-Propanol, 2-Propanol und Wasser, die in der Peng-Robinson-Gleichung benötigt werden.

Tab. D.1: Reinstoffparameter der Peng-Robinson-Zustandsgleichung (Melhem et al., 1989).

Komponente	T_c K	p_c MPa	m -	n -
Ethen	282.4	5.04	0.4873	0.4570
1-Propanol	536.8	5.17	1.1505	0.8075
2-Propanol	508.3	4.76	1.1979	0.8456
Wasser	647.3	22.05	0.8893	0.0151

D.2 Korrelationsergebnisse der binären Randsysteme

In der Tab. D.2 sind die Wechselwirkungsparameter zusammengestellt, die durch Anpassung an Phasengleichgewichtsdaten der binären Randsysteme gewonnen wurden. Die Tab. D.3 zeigt einen Vergleich zwischen den experimentellen Daten des binären Systems und Rechenwerten, die mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung (mit verschiedenen Mischungsregeln) erhalten wurden.

Tab. D.2: Peng-Robinson-Zustandsgleichung: Binäre Wechselwirkungsparameter für sechs Mischungsregeln zur Korrelation binärer Hochdruck-Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte (experimentelle Daten siehe Tab. D.3).

Mischungsregel:				vdW(11 ^e)	PaR-MR(41)			Sa-MR(21)			HV-MR(50)			HV2-MR(52)		HV2m-MR(51)	
Komponenten (1) (2)		T K	p MPa	k_{12} -	k_{12} -	k_{21} -	k_{12} -	k_{21} -	l_{12} -	C_{12} kJ mol ⁻¹	C_{21} kJ mol ⁻¹	α_{12} -	k_{12} -	α_{12} -	k_{12} -	α_{12} -	
Ethen	Wasser	308-328	0.4-29.7	0.3499	-0.1992	0.3511	-0.1982	0.3512	-0.0340	28.8621	-11.6842	0.0666	0.3560	0.1121	0.3788	0.0890	
	1-POH	283-333	0.5-5.5	0.0092	0.0359	0.0133	0.0380	0.0144	-0.0040	-12.6337	11.7879	0.0729	0.0052	-0.0071	0.0082	-0.0297	
	2-POH ^{a)}	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	
Wasser	1-POH ^{b)}	303-333	< 0.1	-0.1218	-0.0644	-0.1348	-0.0673	-0.1353	0.0037	-13.5250	11.9743	0.1099	-0.0795	0.2482	0.1242	0.0962	
	1-POH ^{c)}			-0.1449	-0.0623	-0.1383	-0.0624	-0.1387	0.0018	3.7789	5.0497	0.3891	-0.0772	0.3411	0.0326	0.0742	
	2-POH ^{d)}	303-308	< 0.1	-0.1727	-0.1078	-0.1865	-0.1245	-0.1891	0.0194	3.6151	4.6678	0.4281	-0.1286	0.2383	0.1300	0.1059	
	2-POH ^{e)}			-0.1808275	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“

^{a)} Da nur Löslichkeitsdaten bei Umgebungsdruck in der Literatur vorhanden sind, wurden die Parameter vom binären System Ethen + 1-Propanol übernommen.

^{b)} Adrian (1997)

^{c)} Werte aus modifizierter Anpassroutine (vgl. Kap. D.2.1) mit Erkennung eines Flüssigphasensplits (Anmerkung: Teilweise war keine Modifikation nötig, so dass die Werte aus den Arbeiten der Vorgänger (Adrian, 1997 bzw. Wendland, 1994) übernommen wurden).

^{d)} Wendland (1994)

^{e)} Numerisches Kürzel für die Mischungsregel.

Tab. D.3: Peng-Robinson-Zustandsgleichung: Vergleich von Rechen- und Messwerten für das binäre Hochdruck-Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht (Wechselwirkungsparameter siehe Tab. D.2).

Mischungsregel:				vdW-MR(11)	PaR-MR(41) ⁱ⁾	Sa-MR(21) ⁱ⁾	HV-MR(50)	HV2-MR(52)	HV2m-MR(51)							
Komponenten (1)	Komponenten (2)	T K	p MPa	N _D	Δx ₁ /x ₁ ^{a)}	Δy ₂ /y ₂ ^{a)}	Δx ₁ /x ₁	Δy ₂ /y ₂	Δx ₁ /x ₁	Δy ₂ /y ₂	Δx ₁ /x ₁	Δy ₂ /y ₂	Δx ₁ /x ₁	Δy ₂ /y ₂	Δx ₁ /x ₁	Δy ₂ /y ₂
					%											
Ethen	Wasser	308-328	0.4-29.7	32 ^{b)}	100	3.79	22.59	3.75	23.53	3.76	2.69	3.74	5.01	3.64	3.66	3.69
Komponenten (1)	Komponenten (2)	T K	p MPa	N _D	Δp/p ^{a)}	Δy ₂ /y ₂	Δp/p	Δy ₂ /y ₂	Δp/p	Δy ₂ /y ₂	Δp/p	Δy ₂ /y ₂	Δp/p	Δy ₂ /y ₂	Δp/p	Δy ₂ /y ₂
					%											
Ethen	1-POH	283-333	0.5-5.5	41 ^{c)}	11.48	10.33	5.61	5.98	5.53	6.34	2.57	6.42	7.50	7.68	6.78	6.60
Wasser	1-POH ^{d)}	303-333	< 0.1	60 ^{d)}	7.26	14.66	1.70	5.84	1.65	5.69	1.60	5.54	3.40	5.67	2.20	5.56
	1-POH ^{e)}				13.60	18.57	1.95	5.83	1.93	5.73	2.08	6.08	5.10	10.80	20.88	29.79
	2-POH ^{h)}	303-338	< 0.1	86 ^{e)}	8.76	13.87	2.09	5.10	1.68	5.70	2.37	4.84	2.37	6.32	4.15	5.33
	2-POH ^{g)}				9.74	12.87	“	“	“	“	“	“	“	“	“	“

^{/T,p,x/} Datensatz, bei dem p, T und y angegeben sind, bzw. zur Korrelation benutzt wurden.

$$a) \Delta p / p = 1 / N_D \sum \left| (p_{\text{exp}} - p_{\text{ber}}) / p_{\text{exp}} \right|_n \quad \Delta x_1 / x_1 = 1 / N_D \sum \left| (x_{i,\text{exp}} - x_{i,\text{ber}}) / x_{i,\text{exp}} \right|_n \quad \Delta y_i / y_i = 1 / N_D \sum \left| (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{ber}}) / y_{i,\text{exp}} \right|_n$$

b) Bradbury et al. (1952)^{/p,T,x/}, Anthony und McKetta (1967)

c) Jaglom (1953)^{/p,T,x/}, Fleck (1967)^{/p,T,x,y/, /p,T,x/, /p,T,y/}, Konobeev und Lyapin (1967)^{/p,T,x/}

d) Schreiber et al. (1971), Udovenko et al. (1972), Udovenko und Mazanko (1975)

e) Udovenko und Mazanko (1967), Sada und Morisue (1975)

f) Adrian (1997)

g) Werte aus modifizierter Anpassroutine (vgl. Kap. D.2.1) mit Erkennung eines Flüssigphasensplits (Anmerkung: Teilweise (vgl. Tab. D.2) war keine Modifikation nötig, so dass die Werte aus den Arbeiten der Vorgänger (Wendland, 1994 bzw. Adrian, 1997) übernommen wurden).

h) Wendland (1994)

i) Die dreiparametrische Sa-MR scheint teilweise ein schlechteres Korrelationsergebnis als die einen Parameter weniger besitzende PaR-MR zu liefern. Die Erklärung hierfür ist, dass die Datensätze bei der Optimierung der Wechselwirkungsparameter gewichtet werden und nicht die einzelnen Messpunkte, aus denen die Durchschnittsfehler Δp/p bzw., Δy₂/y₂ oder Δx₁/x₁ bzw. Δy₂/y₂ berechnet werden.

D.2.1 Ergänzungen zu den wässrigen Randsystemen Wasser + (1- bzw. 2-Propanol)

Zu den Tab. D.2 bzw. Tab. D.3 sind jeweils zwei Parametersätze für die im Folgenden näher erläuterten wässrig-organischen Systeme angegeben. Die in den Tabellen zuerst genannten Parameter wurden von Adrian (1997) bzw. Wendland (1994) übernommen. Leider treten bei beiden binären Systemen mit diesen Parametersätzen in einigen für die vorliegende Arbeit interessierenden Temperaturbereichen binäre Flüssig-flüssig-Entmischungen auf, die aber bei der von Adrian und Wendland gewählten Anpassroutine nicht erkannt (vgl. Tab. D.2 und Tab. D.3) wurden. Da beide in der vorliegenden Arbeit interessierenden wässrig-organischen Binärsysteme immer azeotropes Verhalten zeigen, bedeutet eine zusätzliche Flüssig-flüssig-Entmischung, dass entweder ein heteroazeotropes Verhalten vorliegt (vgl. Abb. D.1, links) oder ein azeotropes Verhalten plus einem Dreiphasengleichgewicht (vgl. Abb. D.1, rechts). Damit werden oft auch (fälschlicherweise) ternäre Dreiphasengleichgewichte bis zum Niederdruckbereich (mit diesen binären Parametern) vorhergesagt (vgl. Kap. 4.2).

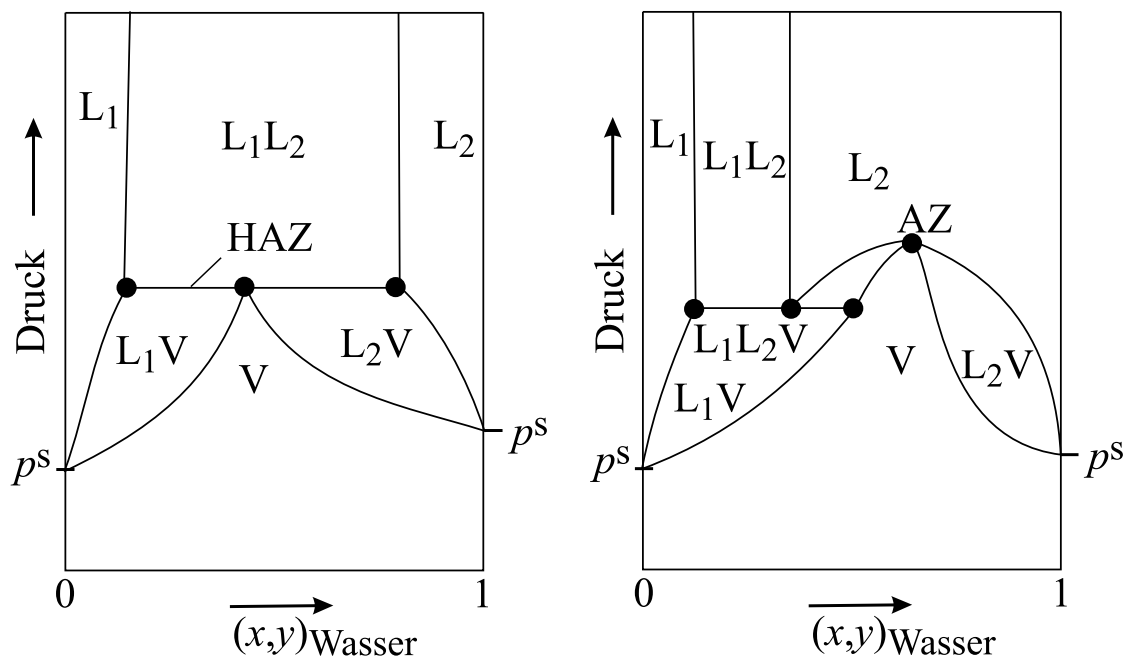


Abb. D.1: Ergänzungen zur Korrelation des Phasenverhaltens der wässrig-organischen Binärsysteme: heteroazeotropes Verhalten (links) und homoazeotropes Verhalten plus Dreiphasengleichgewicht (rechts).

Um dieses Problem bei der Bestimmung binärer Wechselwirkungsparameter in wässrig-organischen Systemen zu umgehen, wurde in der vorliegenden Arbeit folgender Weg beschritten: Bei der Anpassung der Wechselwirkungsparameter wurde jeder Parametersatz dahingehend geprüft, ob in dem für die vorliegende Arbeit interessierenden Temperaturbereich (291-335 K) ein Flüssigphasensplit auftritt. Dafür wurden für 23 im

Temperaturintervall liegende Temperaturen sechs verschiedene Startwerte - bei 1 MPa - für ein Flüssig-flüssig-Gleichgewicht vorgegeben und die Anzahl der Temperaturen bestimmt, bei der dieser Phasensplit auftrat ($N_{LL-Split}$). Diese Information wurde in die Zielfunktion der Parameteranpassung an die binären Randsysteme ZF_{bin} (vgl. Kap. 4.1, Glg. (4.1)) implementiert, so dass die in Glg. (D.1) gezeigte neue Zielfunktion erhalten wurde.

$$ZF_{bin,neu} = Faktor \cdot N_{LL-Split} + \sum_{n=1}^{N_D} RES(n) \quad (D.1)$$

Bei der Anpassung war nun zu beachten, dass der in die Zielfunktion eingebaute *Faktor* so gewählt wurde, dass die Anpassroutine (vgl. Kap. D.4) ein globales Minimum fand. Aufgrund der in Glg. (D.1) eingeführten Unstetigkeit durch den *Faktor*-Term, fand die Anpassroutine allerdings zumeist nur noch lokale Minima, so dass durch Ausprobieren mehrerer „*Faktoren*“ jeweils das globale Minimum gesucht werden musste. Aufgrund dieser neuen Schwächen bei der Korrelation der binären wässrig-organischen Systeme wurden bei der mathematischen Beschreibung der ternären Grundsysteme mit Hilfe binärer Parameter die alten und neuen Parametersätze verwendet (vgl. Kap. D.3 und Kap. 4.2).

D.2.2 Ergänzungen zum System Ethen + 1-Propanol

Ausschnittsvergrößerungen der Abb. 4.2 (Kap. 4.1.2) zeigen die im Folgenden kurz beschriebenen Abb. D.2 und Abb. D.3: Die Temperaturabhängigkeit der Siedelinie lässt sich recht gut mit der PaR-MR beschreiben (vgl. Abb. D.2). Für die Taulinie ist nur ein Datensatz bei einer einzigen Temperatur (288.15 K) bekannt. Die Taulinie für 283.65 K liegt nur rund ein Kelvin oberhalb der kritischen Temperatur von Ethen, sie zeigt daher in Abb. D.2 einen ungewöhnlichen Verlauf. Siede- und Taulinie für 283.65 K treffen sich im in Abb. D.2 eingezeichneten kritischen Punkt ($L_2 = V$). Der hier scheinbar waagerechte Verlauf der Siedelinie kommt durch den Maßstab der Abb. D.2 zustande. Die Ausdehnung des kleinen Dampf-Flüssigkeits-Gebietes L_2V ist besser in Abb. D.3 zu erkennen.

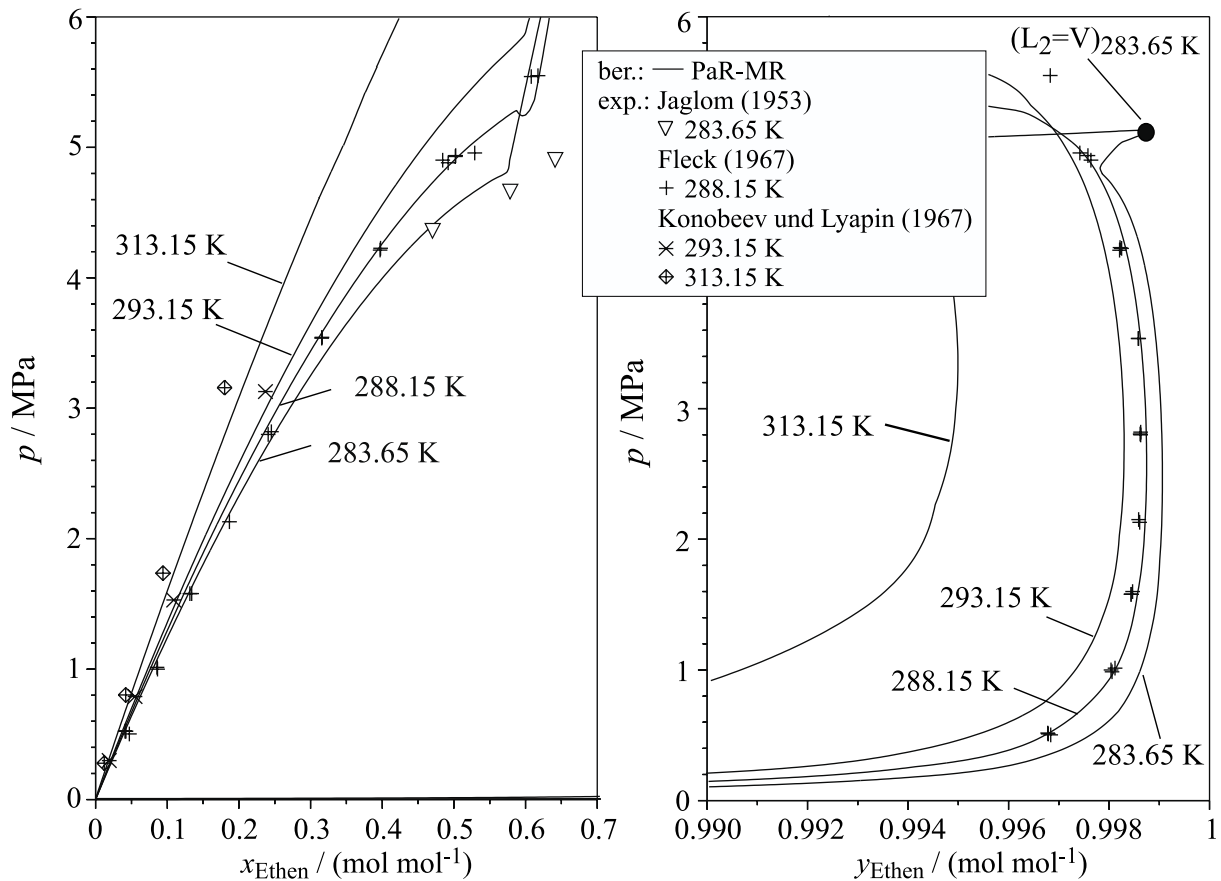


Abb. D.2: Ergänzungen zum Phasenverhalten des Systems Ethen + 1-Propanol bei Temperaturen unter- und oberhalb des OKEP(T) (283.65, 288.15 und 293.15 K bzw. 313.15 K): Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (Peng-Robinson-EoS und PaR-MR) – Teil I, Siede- und Taulinie.

In Abb. D.3 sind das Flüssig-flüssig-Gebiet und das Dampf-Flüssigkeits-Gebiet oberhalb des Dreiphasengleichgewichts zu erkennen. Die gezeigte Phasengrenzkurve bei 313.15 K liegt oberhalb des OKEP(T).

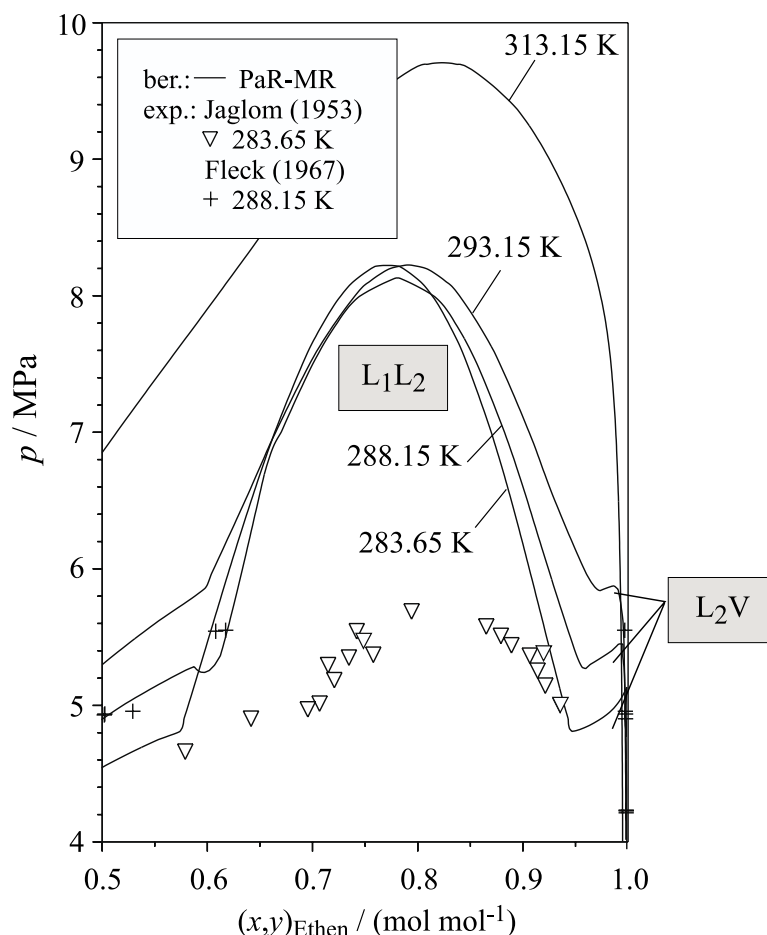


Abb. D.3: Ergänzungen zum Phasenverhalten des Systems Ethen + 1-Propanol bei Temperaturen unter- und oberhalb des OKEP(T) (283.65, 288.15 und 293.15 K bzw. 313.15 K): Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (Peng-Robinson-EoS und PaR-MR) – Teil II, Verhalten in der Nähe der kritischen Punkte ($L_1 = L_2$) und ($L_2 = V$).

D.2.3 Ergänzungen zum System Ethen + 2-Propanol

In Ermangelung an Messwerten für das Hochdruckphasengleichgewicht wurden in der vorliegenden Arbeit die binären Wechselwirkungsparameter des Systems Ethen + 1-Propanol für das System Ethen + 2-Propanol übernommen. Die Abb. D.4 zeigt das Ergebnis dieses Vorgehens im Falle der PaR-MR: Es wird ein Phasenverhalten nach Typ I ohne azeotropes Verhalten vorhergesagt. Ein Dreiphasengleichgewicht tritt im untersuchten Temperaturbereich nicht auf. Höchstwahrscheinlich werden die Drücke auf der kritischen Linie ($L = V$) überschätzt (vgl. Kap. 4.1.2).

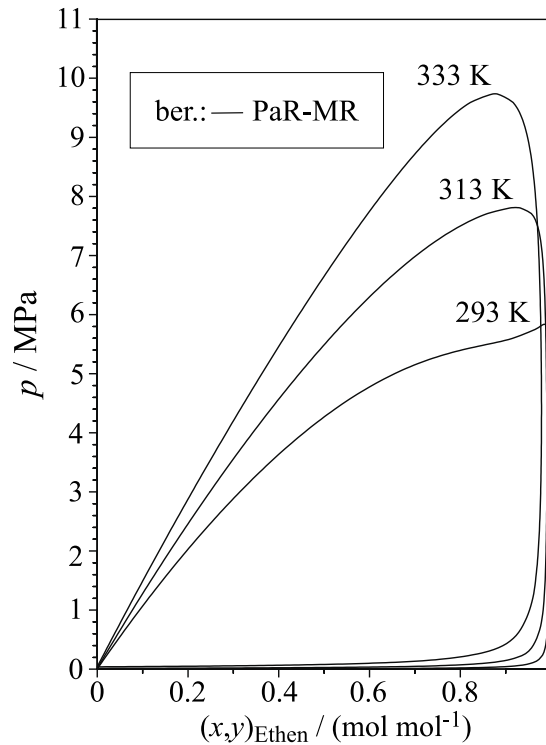


Abb. D.4: Mögliches Phasenverhalten des Systems Ethen + 2-Propanol: Vorhersage (Peng-Robinson-EoS und PaR-MR) mit binären Wechselwirkungsparametern aus dem System Ethen + 1-Propanol.

D.3 Modellierungsergebnisse für die ternären Systeme

In der Tab. D.4 und Tab. D.6 sind Wechselwirkungsparameter der getesteten Mischungsregeln für die Beschreibung der ternären Systeme Ethen + Wasser + (1- bzw. 2-Propanol) zusammengestellt, die entweder durch Anpassung an ausschließlich binäre (vgl. auch Tab. D.2), binäre und ternäre oder ausschließlich ternäre Phasengleichgewichtsdaten gewonnen wurden. Die Tab. D.5 und Tab. D.7 zeigen einen Vergleich zwischen experimentellen Phasengleichgewichtsdaten der binären und ternären Systeme einerseits und Rechenergebnissen (Peng-Robinson-Zustandsgleichung kombiniert mit den verschiedenen Mischungsregeln unter Verwendung der Parametersätze aus den Tab. D.4 und Tab. D.6) andererseits.

Tab. D.8 enthält eine Zusammenstellung einiger in der vorliegenden Arbeit vermessener und berechneter kritischer Endpunkte.

Tab. D.4: Modellierung des Phasenverhaltens im System Ethen (1) + Wasser (2) + 1-Propanol (3) mit der Peng-Robinson-EoS: Wechselwirkungsparameter aus der Anpassung an binäre Zweiphasengleichgewichte, an binäre Zwei- und ternäre Dreiphasengleichgewichte und an ternäre Dreiphasengleichgewichte. (Zum Vergleich zwischen experimentellen Daten und Rechenergebnissen siehe Tab. D.5.)

MR	Daten	C_{12} od. k_{12} kJ mol ⁻¹ od. -	C_{21} od. k_{21} kJ mol ⁻¹ od. -	l od. α -	C_{13} od. k_{13} kJ mol ⁻¹ od. -	C_{31} od. k_{31} kJ mol ⁻¹ od. -	l od. α -	C_{23} od. k_{23} kJ mol ⁻¹ od. -	C_{32} od. k_{32} kJ mol ⁻¹ od. -	l od. α -	Quelle
vdW-MR (11)	bin	(0.3499)	= k_{12}	-	0.0092	= k_{13}	-	-0.1218	= k_{23}	-	a)
	binneu	(0.3499)	= k_{12}	-	0.0092	= k_{13}	-	-0.1449	= k_{23}	-	b)
	terbin	-0.1550	= k_{12}	-	-0.0011	= k_{13}	-	-0.1463	= k_{23}	-	c)
	ter	-0.1525	= k_{12}	-	-0.0042	= k_{13}	-	-0.1472	= k_{23}	-	d)
PaR-MR (41)	bin	-0.1992	0.3511	-	0.0359	0.0133	-	-0.0644	-0.1348	-	a)
	binneu	-0.1992	0.3511	-	0.0359	0.0133	-	-0.0623	-0.1383	-	b)
	terbin	-0.1733	0.0431	-	-0.0352	-0.0006	-	-0.1095	-0.1452	-	c)
	ter	-0.1662	-0.0501	-	-0.1338	-0.0431	-	-0.1804	-0.1584	-	d)
Sa-MR (21)	bin	-0.1982	0.3512	-0.0340	0.0380	0.0144	-0.0040	-0.0673	-0.1353	0.0037	a)
	binneu	-0.1982	0.3512	-0.0340	0.0380	0.0144	-0.0040	-0.0624	-0.1387	0.0018	b)
	terbin	0.0632	-0.1686	-0.1424	0.0168	0.0568	-0.0624	-0.1437	-0.0915	-0.0028	c)
	ter	-0.0790	-0.1688	0.1886	-0.0899	-0.2894	0.0351	-0.1725	-0.3071	0.0377	d)
HV-MR (50)	bin	28.8621	-11.6842	0.0666	-12.6337	11.7879	0.0729	-13.5250	11.9743	0.1099	a)
	binneu	28.8621	-11.6842	0.0666	-12.6337	11.7879	0.0729	3.7789	5.0497	0.3891	b)
	terbin	40.8580	-35.3610	0.0278	-35.4825	21.1136	0.0065	-15.4744	10.7840	0.0861	c)
	terbin ²⁾	14.4681	8.9029	0.2762	1.0354	2.0776	1.2292	7.8692	1.1627	-0.0637	c)
	ter	42.7321	-42.7767	0.0203	-25.5402	18.6857	0.0519	-26.0696	16.0321	0.0797	d)
HV2-MR (52)	bin	0.3560	= k_{12}	0.1121	0.0052	= k_{13}	-0.0071	-0.0795	= k_{23}	0.2482	a)
	binneu	0.3560	= k_{12}	0.1121	0.0052	= k_{13}	-0.0071	-0.0772	= k_{23}	0.3411	b)
	terbin	0.1140	= k_{12}	0.0760	0.0048	= k_{13}	0.0204	-0.1331	= k_{23}	0.0891	c)
	ter	-0.0223	= k_{12}	0.0421	-0.0001	= k_{13}	0.0405	-0.1579	= k_{23}	-0.0381	d)
HV2m-MR (51)	bin	0.3788	= k_{12}	0.0890	0.0082	= k_{13}	-0.0297	0.1242	= k_{23}	0.0962	a)
	binneu	0.3788	= k_{12}	0.0890	0.0082	= k_{13}	-0.0297	0.0326	= k_{23}	0.0742	b)
	terbin	0.2101	= k_{12}	0.0660	-0.0233	= k_{13}	0.3260	0.0056	= k_{23}	0.0713	c)
	ter	0.1524	= k_{12}	0.0586	-0.0410	= k_{13}	0.3249	-0.0164	= k_{23}	0.0657	d)

a) Siehe Tab. D.2.

c) Siehe Tab. D.2 und Tab. C.1 bis Tab. C.3.

b) Siehe Tab. D.2.

d) Siehe Tab. C.1 bis Tab. C.3.

e) Der Fehler ist kleiner als bei der zweiparametrischen Huron-Vidal-Mischungsregel, allerdings liegt der Non-Randomness-Parameter α_{23} außerhalb des physikalisch sinnvollen Bereichs und es wird ein Flüssigphasensplit im binären Randsystem Wasser + 1-Propanol berechnet.

Tab. D.5: Modellierung des Systems Ethen (1) + Wasser (2) + 1-Propanol (3) mit der Peng-Robinson-EoS: Vergleich zwischen Rechen- und Messwerten für binäre Zwei- und ternäre Dreiphasengleichgewichte für die Parametersätze aus Tab. D.4.

MR	Daten	L_1			L_2			V			$N_F^{a)}$	System (1)-(2)		System (1)-(3)		System (2)-(3)	
		$\Delta x_1/x_1$	$\Delta x_2/x_2$	$\Delta x_3/x_3$	$\Delta x_1/x_1$	$\Delta x_2/x_2$	$\Delta x_3/x_3$	$\Delta y_1/y_1$	$\Delta y_2/y_2$	$\Delta y_3/y_3$		$\Delta x_1/x_1$	$\Delta y_2/y_2$	$\Delta p/p$	$\Delta y_2/y_2$	$\Delta p/p$	$\Delta y_2/y_2$
		%												%			
vdW-MR (11)	bin	99.96	4.77	60.65	86.51	45.85	46.61	9.80	69.01	142.63		100	3.79	11.48	10.33	7.26	14.66
	binneu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	³¹³⁻¹⁴ ³³³⁻¹⁰	100	3.79	11.48	10.33	13.60	18.57
	terbin	37.94	1.58	18.05	31.37	36.28	7.19	2.56	60.49	21.34		^{-b)}	^{-b)}	17.45	13.54	14.08	19.25
	ter	37.02	1.30	14.74	30.57	35.13	7.05	2.78	63.17	22.03		^{-b)}	^{-b)}	19.16	14.43	14.39	19.68
PaR-MR (41)	bin	27.54	1.45	19.90	37.45	25.86	45.54	3.38	78.81	87.25		22.59	3.75	5.61	5.98	1.70	5.84
	binneu	54.93	3.76	54.33	43.43	30.24	39.02	3.59	78.51	90.45		22.59	3.75	5.61	5.98	1.95	5.83
	terbin	21.95	0.67	8.61	14.33	11.43	17.70	2.05	38.03	27.45		34.21	197.79	27.24	20.23	9.62	13.72
	ter	15.59	0.44	5.54	8.96	7.67	5.86	1.80	23.13	16.75		40.90	340.56	49.53	47.09	19.94	28.39
Sa-MR (21)	bin	27.07	1.33	17.85	34.49	25.01	47.01	3.05	78.99	81.35		23.53	3.76	5.53	6.34	1.65	5.69
	binneu	52.46	3.32	47.98	38.05	28.19	40.26	3.54	78.10	88.82	³³³⁻⁶	23.53	3.76	5.53	6.34	1.93	5.73
	terbin	19.61	0.49	6.76	12.06	11.38	8.69	2.20	41.90	20.64		37.94	178.73	12.51	14.12	7.29	11.07
	ter	16.68	0.47	6.16	7.15	7.30	3.87	1.33	22.37	11.32		39.59	379.64	64.21	114.13	28.57	42.20
HV-MR (50)	bin	20.98	0.79	11.73	36.22	26.48	67.93	3.18	84.64	43.79		2.69	3.74	2.57	6.42	1.60	5.54
	binneu	293.67	11.54	158.09	50.11	42.07	30.03	4.58	86.90	33.88		2.69	3.74	2.57	6.42	2.08	6.08
	terbin	12.82	0.81	13.44	16.30	8.75	20.74	1.61	39.19	29.03		12.70	161.60	31.89	25.04	12.10	16.81
	terbin2	19.55	2.35	34.40	24.82	16.54	8.88	2.96	35.59	22.22		8.33	90.66	8.22	9.38	10.08	14.76
	ter	11.01	0.54	9.31	5.33	6.32	7.33	1.04	20.50	7.82		29.41	332.00	65.81	116.35	26.69	39.59
HV2-MR (52)	bin	31.57	1.88	24.74	68.02	66.90	56.67	6.57	68.36	147.32	³¹³⁻² ³³³⁻⁴	5.01	3.64	7.50	7.68	3.40	5.67
	binneu	13.85	7.20	100.86	83.84	71.80	64.93	8.01	73.66	232.19	²⁹³⁻² ³¹³⁻⁶ ³³³⁻⁵	5.01	3.64	7.50	7.68	5.1	10.8
	terbin	13.04	1.14	16.73	17.36	9.81	17.73	1.78	43.50	27.98		12.81	143.59	29.04	22.06	11.86	16.55
	ter	12.42	0.52	7.13	7.48	11.85	6.25	1.38	21.77	17.57		33.92	326.63	41.63	32.66	17.44	23.95
HV2m-MR (51)	bin	33.50	3.71	54.66	65.86	61.62	56.30	8.51	70.94	136.07	³¹³⁻¹ ³³³⁻⁵	3.66	3.69	6.78	6.60	2.20	5.56
	binneu	17.83	3.32	56.42	91.49	115.19	39.73	8.99	87.89	54.17	²⁹³⁻⁹	3.66	3.69	6.78	6.60	20.88	29.79
	terbin	11.78	1.11	16.29	14.94	13.88	12.71	2.85	42.52	14.27		8.69	94.58	61.13	58.70	27.02	40.07
	ter	9.15	1.27	19.66	13.56	13.95	18.50	2.02	29.16	10.46		7.99	149.30	63.67	63.30	29.27	43.85

^{a)} N_F entspricht der Anzahl der vermessenen Dreiphasengleichgewichte, für deren Druck-Temperatur-Wertepaar die Berechnung eines Dreiphasengleichgewichts mit den in Tab. D.4 angegebenen Parametern nicht möglich ist.

^{b)} Bei Verwendung der vdW-MR ergeben sich Zahlenwerte für die Löslichkeit von Ethen in Wasser, die einige Größenordnungen geringer als die experimentellen Ergebnisse sind. In diesem Fall wird in der Programmroutine zur Ausgabe der relativen Fehler $\Delta x_1/x_1$ und $\Delta y_2/y_2$ die Konzentration von Ethen in der wässrigen Phase L_1 (x_1) auf null gerundet, was zur Division durch null und zum vorzeitigen Abbruch der Ausgaberroutine führt.

Tab. D.6: Modellierung des Phasenverhaltens im System Ethen (1) + Wasser (2) + 2-Propanol (3) mit der Peng-Robinson-EoS: Wechselwirkungsparameter aus der Anpassung an binäre Zweiphasengleichgewichte, an binäre Zwei- und ternäre Dreiphasengleichgewichte und an ternäre Dreiphasengleichgewichte. (Zum Vergleich zwischen experimentellen Daten und Rechenergebnissen siehe Tab. D.7.)

MR	Daten	C_{12} od. k_{12} kJ mol ⁻¹ od. -	C_{21} od. k_{21} kJ mol ⁻¹ od. -	l od. α -	C_{13} od. k_{13} kJ mol ⁻¹ od. -	C_{31} od. k_{31} kJ mol ⁻¹ od. -	l od. α -	C_{23} od. k_{23} kJ mol ⁻¹ od. -	C_{32} od. k_{32} kJ mol ⁻¹ od. -	l od. α -	Quelle
vdW-MR (11)	bin	(0.3499)	= k_{12}	-	0.0092	= k_{13}	-	-0.1727	= k_{23}	-	c)
	binneu	(0.3499)	= k_{12}	-	0.0092	= k_{13}	-	-0.1808275	= k_{23}	-	c)
	terbin	0.0112	= k_{12}	-	0.0223	= k_{13}	-	-0.1732	= k_{23}	-	d)
	ter	-0.2102	= k_{12}	-	0.0084	= k_{13}	-	-0.1934	= k_{23}	-	e)
PaR-MR (41)	bin ^{b)}	-0.1992	0.3511	-	0.0359	0.0133	-	-0.1078	-0.1865	-	c)
	terbin	-0.2031	0.0100	-	-0.0330	0.0033	-	-0.1529	-0.1910	-	d)
	ter	-0.2138	-0.0585	-	-0.0570	-0.0113	-	-0.1732	-0.1955	-	e)
Sa-MR (21)	bin ^{b)}	-0.1982	0.3512	-0.0340	0.0380	0.0144	-0.0040	-0.1245	-0.1891	0.0194	c)
	terbin	-0.1896	0.1076	-0.1440	0.0748	0.0331	-0.0542	-0.1258	-0.1901	0.0082	d)
	ter	-0.2087	-0.2160	0.6753	-0.6009	-0.1511	0.1485	-0.5457	-0.2393	0.0976	e)
HV-MR (50)	bin ^{b)}	28.8621	-11.6842	0.0666	-12.6337	11.7879	0.0729	3.6151	4.6678	0.4281	c)
	terbin	40.2393	-33.6016	0.0303	-19.5153	13.7779	0.0504	-17.3453	12.2715	0.1071	d)
	ter	45.5460	-49.6959	0.0169	-19.1797	14.5547	0.0664	-21.4426	14.5530	0.1010	e)
HV2-MR (52)	bin ^{a)}	0.3560	= k_{12}	0.1121	0.0052	= k_{13}	-0.0071	-0.1286	= k_{23}	0.2383	c)
	terbin	0.0978	= k_{12}	0.0769	0.0060	= k_{13}	0.0409	-0.1898	= k_{23}	0.0468	d)
	ter	-0.0598	= k_{12}	0.0390	0.0147	= k_{13}	0.0352	-0.1909	= k_{23}	0.0562	e)

a) Kein weit ausgedehntes Dreiphasengebiet auffindbar. Auf eine „neue“ binäre Wasser+2-Propanol-Parameteranpassung wurde verzichtet.

b) Kein Flüssigphasensplit im binären Randsystem Wasser + 2-Propanol. Daher keine „neue“ binäre Parameteranpassung.

c) Siehe Tab. D.2.

d) Siehe Tab. D.2 und Tab. C.4 bis Tab. C.6.

e) Siehe Tab. C.4 bis Tab. C.6.

Tab. D.7: Modellierung des Systems Ethen (1) + Wasser (2) + 2-Propanol (3) mit der Peng-Robinson-EoS: Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten für binäre Zwei- und ternäre Dreiphasengleichgewichte für die Parametersätze aus Tab. D.6.

MR	Daten	L_1			L_2			V			$N_F^{a)}$	System (1)-(2)		System (2)-(3)		
		$\Delta x_1/x_1'$	$\Delta x_2/x_2'$	$\Delta x_3/x_3'$	$\Delta x_1/x_1''$	$\Delta x_2/x_2''$	$\Delta x_3/x_3''$	$\Delta y_1/y_1$	$\Delta y_2/y_2$	$\Delta y_3/y_3$		$\Delta x_1/x_1$	$\Delta y_2/y_2$	$\Delta p/p$	$\Delta y_2/y_2$	
		%											%			
vdW-MR (11)	bin	99.95	11.37	60.33	98.73	77.11	9.85	6.09	80.65	83.23	-	100	3.79	8.76	13.87	
	binneu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	alle	100	3.79	9.74	12.87	
	terbin	98.00	12.99	72.17	42.23	24.59	36.86	4.17	45.38	28.58	-	96.01	235.69	8.62	14.47	
	ter	27.63	7.35	45.06	40.25	37.57	17.78	3.95	36.60	27.34	-	19.74	862.36	13.98	15.35	
PaR-MR (41)	bin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	alle	22.59	3.75	2.09	5.10	
	terbin	15.90	2.91	18.27	12.80	13.53	12.63	1.69	40.29	21.65	-	20.61	241.26	8.17	9.88	
	ter	19.28	3.51	22.81	17.34	8.04	5.70	1.44	20.31	14.52	-	23.71	358.67	12.06	13.52	
Sa-MR (21)	bin	42.83	5.15	33.57	39.66	26.12	42.71	13.71	60.56	160.87	-	23.53	3.76	1.68	5.70	
	terbin	16.94	1.73	10.45	21.67	14.89	17.13	2.59	59.45	19.95	-	25.97	133.88	2.97	5.46	
	ter	16.21	1.93	10.96	11.96	9.23	13.12	1.49	8.83	8.49	-	21.38	633.95	39.62	49.78	
HV-MR (50)	bin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	alle	2.69	3.74	2.37	4.84	
	terbin	16.56	2.06	12.62	18.43	11.61	17.55	1.77	47.63	28.00	-	7.14	164.13	15.46	17.48	
	ter	14.29	1.17	7.18	8.96	6.31	3.17	1.23	9.51	6.67	-	9.52	523.90	22.11	25.93	
HV2-MR (52)	bin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	alle	5.01	3.64	2.37	6.32	
	terbin	15.14	2.54	14.42	15.77	10.67	7.10	2.40	36.27	27.10	-	10.66	161.70	14.17	15.63	
	ter	12.73	1.33	7.60	9.68	6.87	4.65	1.18	15.33	7.57	-	20.07	408.33	14.84	16.59	

^{a)} N_F entspricht der Anzahl der vermessenen Dreiphasengleichgewichte, für deren Druck-Temperatur-Wertepaar die Berechnung eines Dreiphasengleichgewichts mit den in Tab. D.6 angegebenen Parametern nicht möglich ist.

Tab. D.8: Vergleich zwischen Messwerten für den kritischen Endpunkt im System Ethen + Wasser + (1- bzw. 2-Propanol) und Rechenwerten (Peng-Robinson-EoS mit verschiedenen Mischungsregeln unter Verwendung der Parametersätze aus Tab. D.4 und Tab. D.6).

System	MR	T K	experimentell		berechnet (bin)		ber. (terbin)		berechnet (ter)	
			p_{UKEP}	p_{OKEP}	p_{UKEP}	p_{OKEP}	p_{UKEP}	p_{OKEP}	p_{UKEP}	p_{OKEP}
Ethen+Wasser			MPa							
+1-Propanol	PaR-MR	313.15	5.684	18.96	2.431 ^a	34.73 ^a	3.210	24.27	4.623	21.56
+2-Propanol	HV2-MR	313.15	10.20	15.30	1.705	8.228	7.384	17.06	8.102	16.07

^a)Parameter aus der Anpassung an binäre Daten, wobei ein „rechnerischer“ wässrig / organischer Flüssigphasensplit im binären System Wasser + 1-Propanol vermieden wurde (binneu).

D.3.1 Ergänzungen zum System Ethen + Wasser + 1-Propanol

Die Abb. D.5 enthält ergänzende Erläuterungen zum Phasenverhalten des Systems Ethen + Wasser + 1-Propanol, vorhergesagt mit den Wechselwirkungsparametern aus der Anpassung der binären Randsysteme (Abk.: „bin“), wobei die Wechselwirkungsparameter für das binäre System Wasser + 1-Propanol von Adrian (1997) übernommen wurden. Damit wird fälschlicherweise ein Flüssigphasensplit im entsprechenden binären Randsystem vorhergesagt. Die Abbildung zeigt mit den verschiedenen Mischungsregeln berechnete ternäre p,T -Diagramme. Es ist zu erkennen, dass das Dreiphasengebiet L_1L_2V bei allen untersuchten Mischungsregeln im Temperaturbereich zwischen 293 und 333 K in Teilen oder komplett von einem binären Heteroazeotrop begrenzt wird. Diese Berandung des Dreiphasengebietes wird z. B. im Falle der PaR-MR und Sa-MR von einem binären Dreiphasengleichgewicht in Teilen abgelöst und weitere Teile der unteren ternären Dreiphasengleichgewichtsbegrenzung sind letztendlich (korrekt) eine ternäre UKEPL(p). In diesem Fall wird dann im binären Randsystem Wasser + 1-Propanol kein Flüssigphasensplit vorhergesagt.

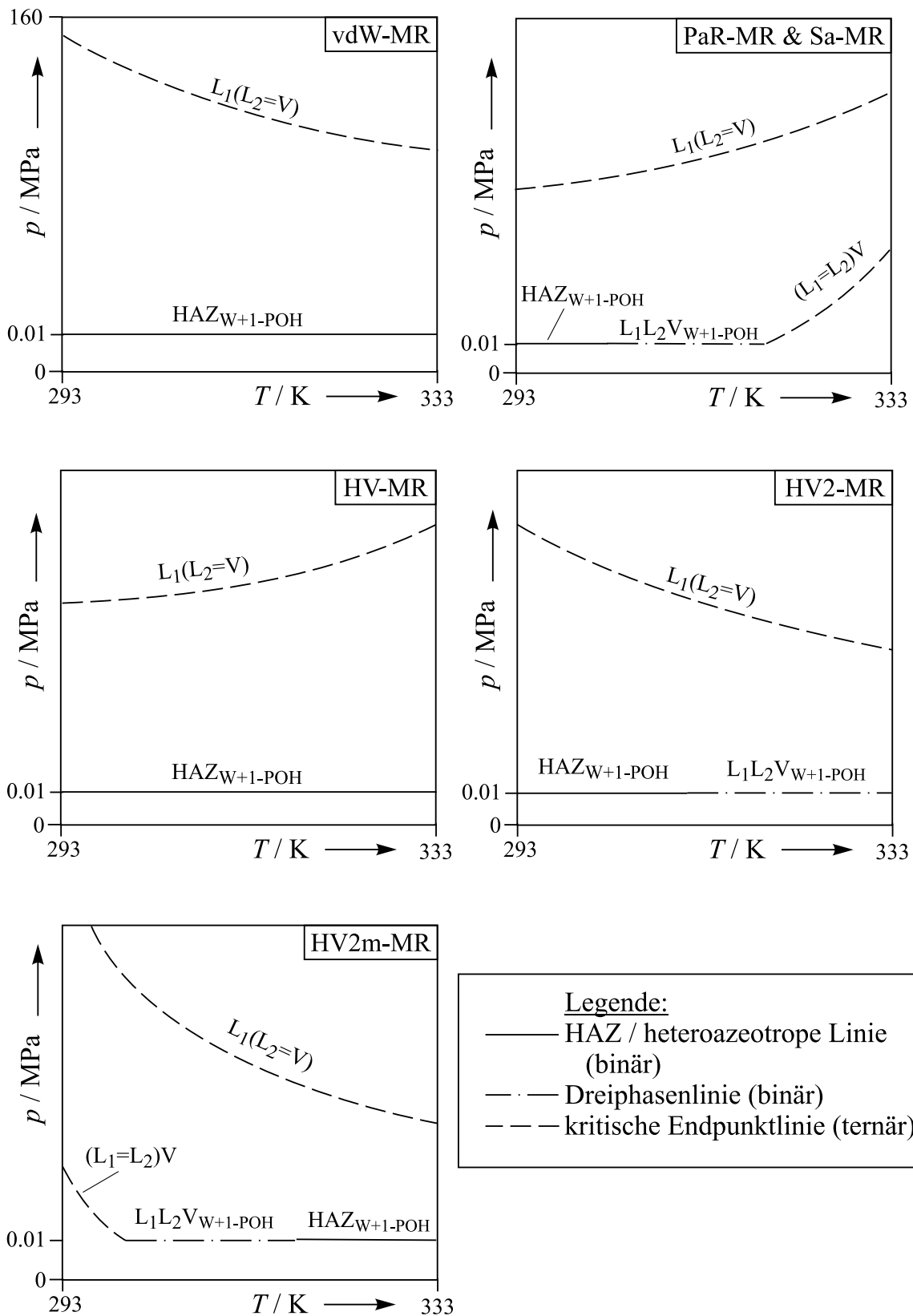


Abb. D.5: Erläuterungen zur Modellierung des Phasenverhaltens des Systems Ethen + Wasser + 1-Propanol mit EoS-Parametern aus der Anpassung an binäre Daten – mit teilweise berechnetem wässrig / organischen Flüssigphasensplit im binären Randsystem Wasser + 1-Propanol - unter Verwendung der Peng-Robinson-EoS und verschiedener Mischungsregeln (vgl. Abb. 4.4, Kap. 4.2.1) (bin).

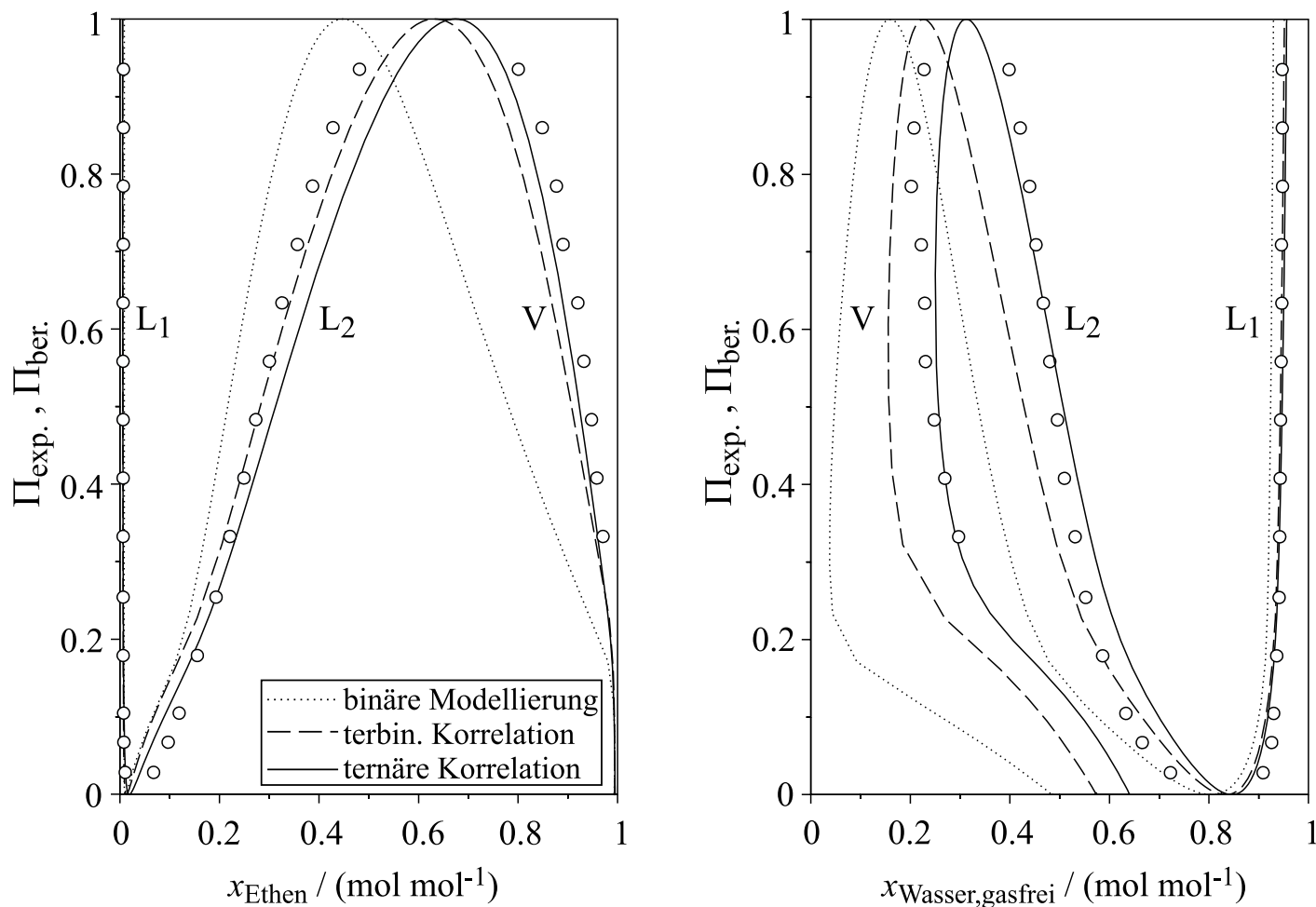


Abb. D.6: Dreiphasengleichgewicht des Systems Ethen + Wasser + 1-Propanol bei 313.15 K: Vergleich von Messwerten (O, vorliegende Arbeit) für den Molenbruch von Ethen und den „gasfreien“ Molenbruch von Wasser ($x_{\text{W, gasfrei}} = x_{\text{W}} / (x_{\text{W}} + x_{1\text{-POH}})$) mit Rechenwerten (Peng-Robinson-EoS mit PaR-MR, Parameter aus der Anpassung an binäre (ohne berechneten wässrig- / organischen Flüssigphasensplit im Randsystem Wasser + 1-Propanol), binäre und ternäre sowie ternäre Daten, siehe Tab. D.4). Der normierte Druck Π wurde mit den experimentell bzw. berechneten Angaben zum OKEP und UKEP ($\Pi_{\text{exp.}}$ bzw. $\Pi_{\text{ber.}}$) gebildet (vgl. Tab. D.8).

In der Abb. D.6 sind die Ergebnisse der Modellierung (binneu, terbin, ter) mit Hilfe der PaR-MR den Messergebnissen für das ternäre Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V in Form eines isothermen (313 K) Π, x_{Ethen} -Diagramms und eines isothermen $\Pi, x_{\text{Wasser, gasfrei}}$ -Diagramms gegenübergestellt.¹⁴⁴ Eine Zusammenstellung der für die Darstellung benötigten kritischen Endpunktdrücke enthält die Tab. D.8. Der Abb. D.6 ist die kontinuierliche Verbesserung der Beschreibung des ternären Phasenverhaltens ausgehend von der (ausschließlichen) Bestimmung der Wechselwirkungsparameter aus Messwerten für das binäre System über eine Anpassung an Messwerte für die binären und ternären Systeme bis zur Anpassung ausschließlich an Messwerte für das ternäre System zu entnehmen.

D.3.2 Ergänzungen zum System Ethen + Wasser + 2-Propanol

Die Abb. D.7 enthält ergänzende Erläuterungen zur Modellierung des Phasenverhaltens des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol mit EoS-Parametern aus der Anpassung an binäre Daten unter Verwendung verschiedener Mischungsregeln (vgl. Abb. 4.9, Kap. 4.2.2). Die Ergänzungen sind wiederum in Form von p, T -Diagrammen zusammengefasst. Den Diagrammen ist zu entnehmen, dass mit Ausnahme der vdW-MR im binären Randsystem Wasser + 2-Propanol in weiten Temperaturbereichen kein Flüssigphasensplit (Heteroazeotrop oder Dreiphasengleichgewicht) vorhergesagt wird, so dass auch nur für diese Mischungsregel eine neue binäre Parameteranpassung nötig wurde (vgl. Kap. 4.2.2). Mit den ursprünglichen Parametern der vdW-MR sowie den Parametern der HV2-MR und HV2m-MR wird ein sehr komplexes Phasenverhalten vorhergesagt, welches nicht den Messergebnissen entspricht: Mit der vdW-MR und der HV2-MR wird ein weiteres viel kleiner ausgedehntes Dreiphasengleichgewicht – $L_2^*L_3V^*$ – zusätzlich zum L_1L_2V -Dreiphasengleichgewicht vorhergesagt. Im Falle der HV2-MR wird sogar ein Vierphasengleichgewicht, inklusive doppelt kritischem Endpunkt (vgl. Abb. 2.14, Kap. 2.4.3) und trikritischem Punkt vorhergesagt. Die Vorhersagen für das ternäre Phasenverhalten mit Hilfe der HV2m-MR stimmen qualitativ nicht mit den experimentellen Befunden überein. Aufgrund dieser offensichtlich großen Schwäche der HV2m-MR wurde sie bei der Modellierung des Phasenverhaltens des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol nicht weiter beachtet.

¹⁴⁴ Zur Beschreibung der Darstellungsweise siehe Kap. 4.2.2.

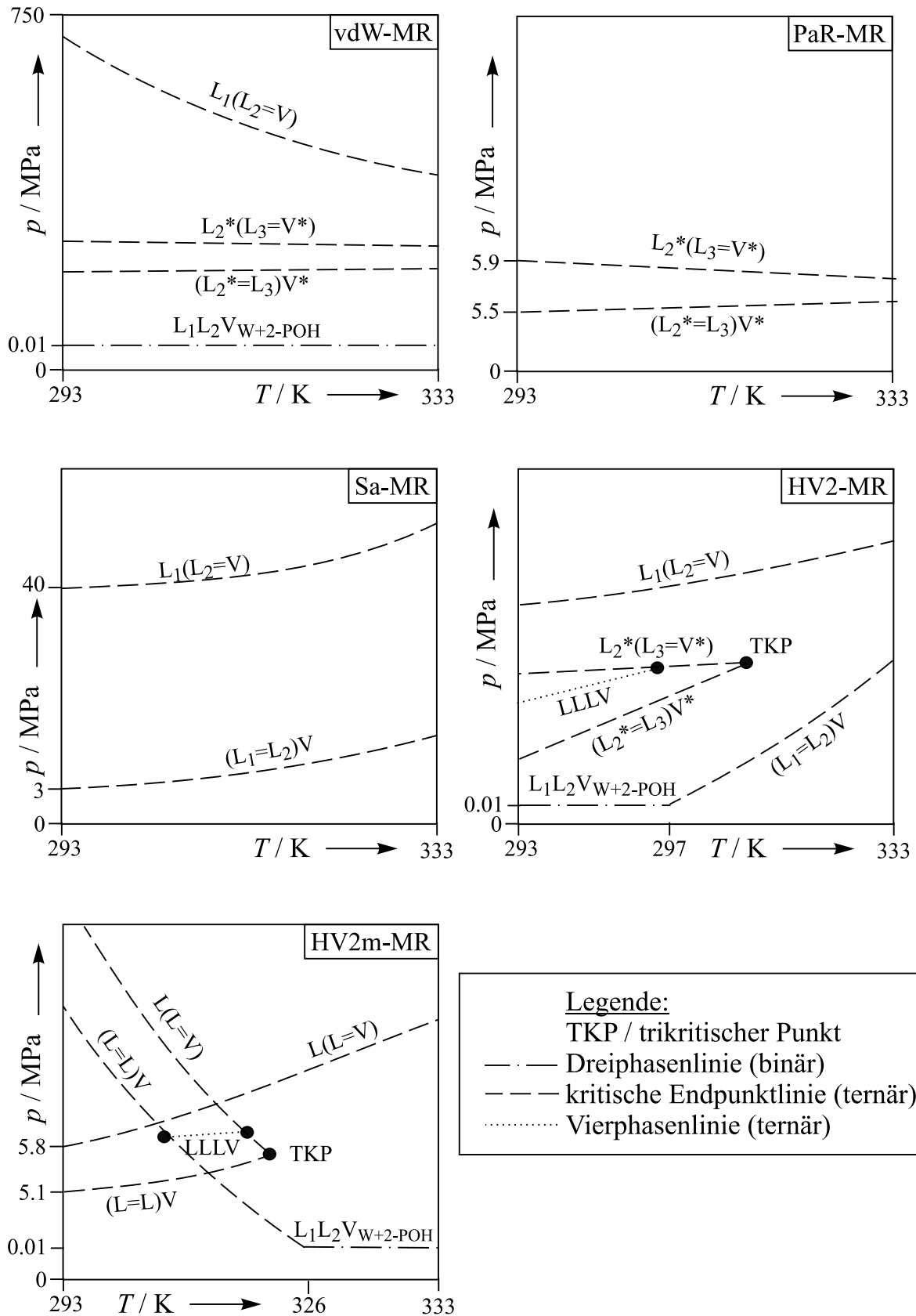


Abb. D.7: Erläuterungen zur Modellierung des Phasenverhaltens des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol mit EoS-Parametern aus der Anpassung an binäre Daten unter Verwendung der Peng-Robinson-EoS und verschiedener Mischungsregeln (vgl. Abb. 4.9, Kap. 4.2.2) (bin).

D.4 Programme und Algorithmen zur Berechnung binärer und ternärer Phasengleichgewichte mit Zustandsgleichungen

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit benutzten FORTRAN-Routinen zur Berechnung binärer und ternärer Phasengleichgewichte mit Hilfe der Peng-Robinson-Zustandsgleichung wurden zum größten Teil von Wendland (1994) erstellt und von Adrian (1997) im Bereich der Parameteranpassung zur Beschreibung ternärer Dreiphasengleichgewichte weiterentwickelt. Im Folgenden wird eine tabellarische Übersicht der zur Verfügung stehenden Programme und eine kurze Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit geänderten Algorithmen gegeben.

D.4.1 Übersicht zu den Programmen

Die Tab. D.9 enthält eine Zusammenstellung sämtlicher für die Berechnung binärer und ternärer Phasengleichgewichte sowie für die Anpassung von Wechselwirkungsparametern eingesetzten Programme.

Tab. D.9: Programme für die Berechnung binärer und ternärer Mehrphasengleichgewichte mit kubischen Zustandsgleichungen (z. B. nach Peng und Robinson).

Name	Beschreibung
binpha ^{a)}	Programm zur Berechnung binärer Phasengleichgewichte, u. a.: Berechnung von $p,(x,y)$ -Diagrammen, $T,(x,y)$ -Diagrammen, Einzelwertberechnung für Zwei- und Dreiphasengleichgewichte, Dreiphasenlinien.
anp ^{a)}	Programm zur Bestimmung binärer Wechselwirkungsparameter aus Messdaten binärer Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte.
terpha ^{a)}	Programm zur Berechnung ternärer Phasengleichgewichte, u. a.: komplettes Dreiecksdiagramm bei $p,T = \text{konst.}$ – inklusive ggf. einem Dreiphasengleichgewicht und den angrenzenden Zweiphasengebieten; Einzelwertberechnung für Drei- und Vierphasengleichgewichte; Berechnung von kritischen Endpunktlinien sowie Vierphasenlinien; Messwertvergleich inklusive der Erstellung von Startwertdateien für die Anpassung binärer Wechselwirkungsparameter an ternäre Dreiphasengleichgewichte (siehe unten).
anpter ^{b)}	Programm zur Bestimmung binärer Wechselwirkungsparameter aus der (ausschließlichen) Anpassung an Messdaten für ternäre Dreiphasengleichgewichte.
anpall ^{b)}	Programm zur Bestimmung binärer Wechselwirkungsparameter aus der Anpassung an Messwerte für binäre Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte und ternäre Dreiphasengleichgewichte.

^{a)}Größtenteils von Wendland (1994) erstellt.

^{b)}Größtenteils von Adrian (1997) erstellt.

D.4.2 Übersicht zu den geänderten Algorithmen

Der Großteil der in den Programmen benutzten Algorithmen wurde von Wendland (1994) und Adrian (1997) beschrieben. Hier werden nur jene Algorithmen erwähnt, die in der vorliegenden Arbeit (teilweise) geändert wurden:

bin2: Die Routine wurde so verändert, dass wahlweise Dampf-Flüssigkeits- oder Flüssigflüssig-Gleichgewichte berechnet werden können. (Die Routine wird in den Programmen „binpha“ und „anp“ benutzt.)

ssqub und bin2jf: Beide Routinen werden im binären Anpassprogramm „anp“ benutzt, um einen binären, unerwünschten Flüssigphasensplit in einem etwaigen System: Wasser + hydrophiles organisches Lösungsmittel zu erkennen („bin2jf“) und ggf. den Wert der Zielfunktion („ssqub“) zu erhöhen.

mwvt9: Ist die auf Grundlage der Routine von Wendland („mwv3“) erstellte Routine des Programms „terpha“ für einen Messwertvergleich zwischen gemessenen und berechneten ternären Dreiphasengleichgewichten, bei der die Möglichkeit der Ausgabe einer Startwertdatei für die ternären Anpassprogramme („anpter“ bzw. „anpall“) besteht. (Hinweis: Korrekte Startwertdateien zu Beginn eines ternären Anpassvorgangs erhöhen die Qualität der Anpassung, d. h. ein schnelles und korrektes Auffinden des globalen Minimums, deutlich.)

E Ergänzungen zur Modellierung der Naturstoffverteilung

E.1 Ergänzungen zur (ausschließlichen) Modellierung mit einer EoS

E.1.1 Parameter für die EoS

Tab. E.1: Reinstoffparameter zur Modellierung der Naturstoffverteilung mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung (aus Melhem et al., 1989).

Komponente	T_c K	p_c MPa	$a(T_c)$ $\text{N m}^4 \text{mol}^{-2}$	b $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	m -	n -
Ethen	282.35	5.04	0.4997	0.3622E-4	0.4873	0.4570
Kohlendioxid	304.20	7.38	0.3965	0.2667E-4	0.6877	0.3813
1-Propanol	536.80	5.17	1.762	0.6716E-4	1.1505	0.8075
2-Propanol	508.30	4.76	1.716	0.6907E-4	1.1979	0.8456
Wasser	647.30	22.05	0.6006	0.1899E-4	0.8893	0.0151

Tab. E.2: Korrelation der Naturstoffverteilung auf die koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol bei 313 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR): „Reinstoffparameter“ der Naturstoffe für die EoS sowie Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten. (Reinstoffparameter des ternären Grundsystems siehe Tab. E.1 und Wechselwirkungsparameter siehe Tab. E.4.)

Naturstoff	N_D	MR	Mod.	T_c K	p_c MPa	$a(T_c)$ $\text{N m}^4 \text{mol}^{-2}$	b $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	m -	$\frac{\Delta K^{(x)}}{K^{(x)}}$ %
Maltol	16	PaR - MR	II	629.39	6.81	1.838	0.5975E-4	1.5008	5.5
			p	588.01	8.05	1.358	0.4725E-4	1.2333	3.7
Methyl-anthranilat	15	PaR - MR	II	661.56	4.76	2.906	0.8990E-4	1.8260	6.6
			p	334.90	7.27	0.4873	0.2978E-4	0.5417	11.4
Salicyl-alkohol	15	PaR - MR	II	719.64	5.37	3.045	0.8660E-4	1.7495	6.4
			p	714.03	6.12	2.634	0.7550E-4	1.5248	4.7
L-Phenyl-alanin	15 ^{a)}	PaR - MR	II	871.30	8.88	2.702	0.6347E-4	1.1821	2.6
			p	969.9	5.49	5.416	1.143E-4	1.7074	4.0

^{a)}Adrian (1997)

Tab. E.3: Korrelation der Naturstoffverteilung auf die koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und zwei zweiparametrische Mischungsregeln): „Reinstoffparameter“ der Naturstoffe für die EoS sowie Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten. (Reinstoffparameter des ternären Grundsystems siehe Tab. E.1 und Wechselwirkungsparameter siehe Tab. E.4.)

Naturstoff	N_D	MR	Mod.	T_c K	p_c MPa	$a(T_c)$ $N\ m^4\ mol^{-2}$	b $m^3\ mol^{-1}$	m -	$\frac{\Delta K^{(x)}}{K^{(x)}}$ %
Hexandiol	18	PaR-MR	Π	475.91	10.59	0.6757	0.2906E-4	1.0378	2.2
			p	239.54	24.30	0.0746	0.6376E-5	0.4748	8.1
		HV2-MR	Π	462.91	9.63	0.7031	0.3108E-4	1.3102	2.2
			p	320.63	16.23	0.2002	0.1278E-4	1.0234	6.2
Hexandion	18	PaR-MR	Π	486.85	9.24	0.8110	0.3409E-4	1.3126	2.0
			p	346.11	14.90	0.2541	0.1502E-4	1.0062	7.1
		HV2-MR	Π	472.41	8.46	0.8339	0.3613E-4	1.5822	2.3
			p	377.08	12.0	0.3745	0.2032E-4	1.4036	4.8
N-Acetyl-Glukos- / Mannos-amin	36	PaR-MR	Π	575.44	20.18	0.5186	0.1844E-4	1.4623	4.7
			p	803.68	6.22	3.281	0.8354E-4	1.7797	12.7
		HV2-MR	Π	845.03	52.56	0.4294	0.1040E-4	0.4486	5.1
			p	794.84	9.20	2.169	0.5586E-4	1.3574	8.5
L-/D-Phenyl-alanin	36	PaR-MR	Π	868.26	15.42	1.545	0.3641E-4	0.5156	8.3
			p	936.61	7.33	3.784	0.8268E-4	1.2737	13.3
		HV2-MR	Π	1562.4	32.87	2.347	0.3074E-4	-4398	8.3
			p	976.87	10.00	3.018	0.6322E-4	0.8776	10.4

Tab. E.4: Korrelation der Naturstoffverteilung mit einer EoS: Wechselwirkungsparameter der ternären Grundsysteme, erhalten aus der Anpassung an ternäre Dreiphasengleichgewichte.

MR	Daten	C_{12} od. k_{12} kJ mol ⁻¹ od. -	C_{21} od. k_{21} kJ mol ⁻¹ od. -	l od. α -	C_{13} od. k_{13} kJ mol ⁻¹ od. -	C_{31} od. k_{31} kJ mol ⁻¹ od. -	l od. α -	C_{23} od. k_{23} kJ mol ⁻¹ od. -	C_{32} od. k_{32} kJ mol ⁻¹ od. -	l od. α -
Ethen (1) + Wasser (2) + 2-Propanol (3) - Daten übernommen aus Tab. D.6:										
PaR-MR	ter	-0.2138	-0.0585	-	-0.0570	-0.0113	-	-0.1732	-0.1955	-
HV2-MR	ter	-0.0598	= k_{12}	0.0390	0.0147	= k_{13}	0.0352	-0.1909	= k_{23}	0.0562
Kohlendioxid (1) + Wasser (2) + 1-Propanol (3) - Daten von Adrian (1997):										
PaR-MR	ter	0.0434	-0.0479	-	0.0395	0.0509	-	-0.1599	-0.1588	-

Tab. E.5: Korrelation der Naturstoffverteilung mit einer EoS: Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten ternärer kritischer Endpunkte (Peng-Robinson-EoS mit verschiedenen Mischungsregeln) unter Verwendung der Parametersätze aus Tab. E.4.

System	MR	T K	experimentell		berechnet (ter)		
			p_{UKEP}	p_{OKEP}	p_{UKEP}	p_{OKEP}	
							MPa
Ethen + Wasser + 2-Propanol	PaR-MR	293.15	7.145	12.97	6.253	13.717	
		333.15	12.37	16.94	8.042	19.608	
	HV2-MR	293.15	7.145	12.97	6.569	13.347	
		333.15	12.37	16.94	10.167	18.186	
Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol ^{a)}	PaR-MR	313.15	6.784	15.00	6.172	17.051	
		333.15	9.753	16.74	8.588	19.062	

^{a)}Experimentelle Werte von Adrian (1997).

E.1.2 Ergebnisse für die (ausschließliche) Modellierung mit einer EoS

Die nachfolgend zusammengestellten Ergebnisse zur Beschreibung der Verteilung von Naturstoffen auf die koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht *LLV* mit einer EoS werden zunächst in Form der Ergebnisse für das sogenannte „p-Modell“ gezeigt: Die Abb. E.1 bis Abb. E.3 enthalten die Ergebnisse der Verteilung von 2,5-Hexandion im Grundsystem Ethen + Wasser + 2-Propanol inklusive der Angaben über das ternäre Grundsystem. Die Abb. E.4 und Abb. E.5 enthalten die entsprechenden Ergebnisse für die Verteilung von Maltol im Grundsystem Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol (plus Angaben über das ternäre Grundsystem). Daran (Abb. E.6 bis Abb. E.16) schließen sich Ergebnisse des „II-Modells“ an, gegenübergestellt dem „p-Modell“ für die Verteilung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Naturstoffe im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol. Diesen folgen die entsprechenden Ergebnisse für alle für die vorliegende Arbeit relevanten Naturstoffverteilungen im ternären System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol (Abb. E.17 bis Abb. E.20). Den Abschluss dieser Zusammenstellung bilden die Ergebnisse zur Vorhersage der Verteilung von D- und L-Phenylalanin im ternären System Ethen + Wasser + 2-Propanol (Abb. E.21 und Abb. E.22).

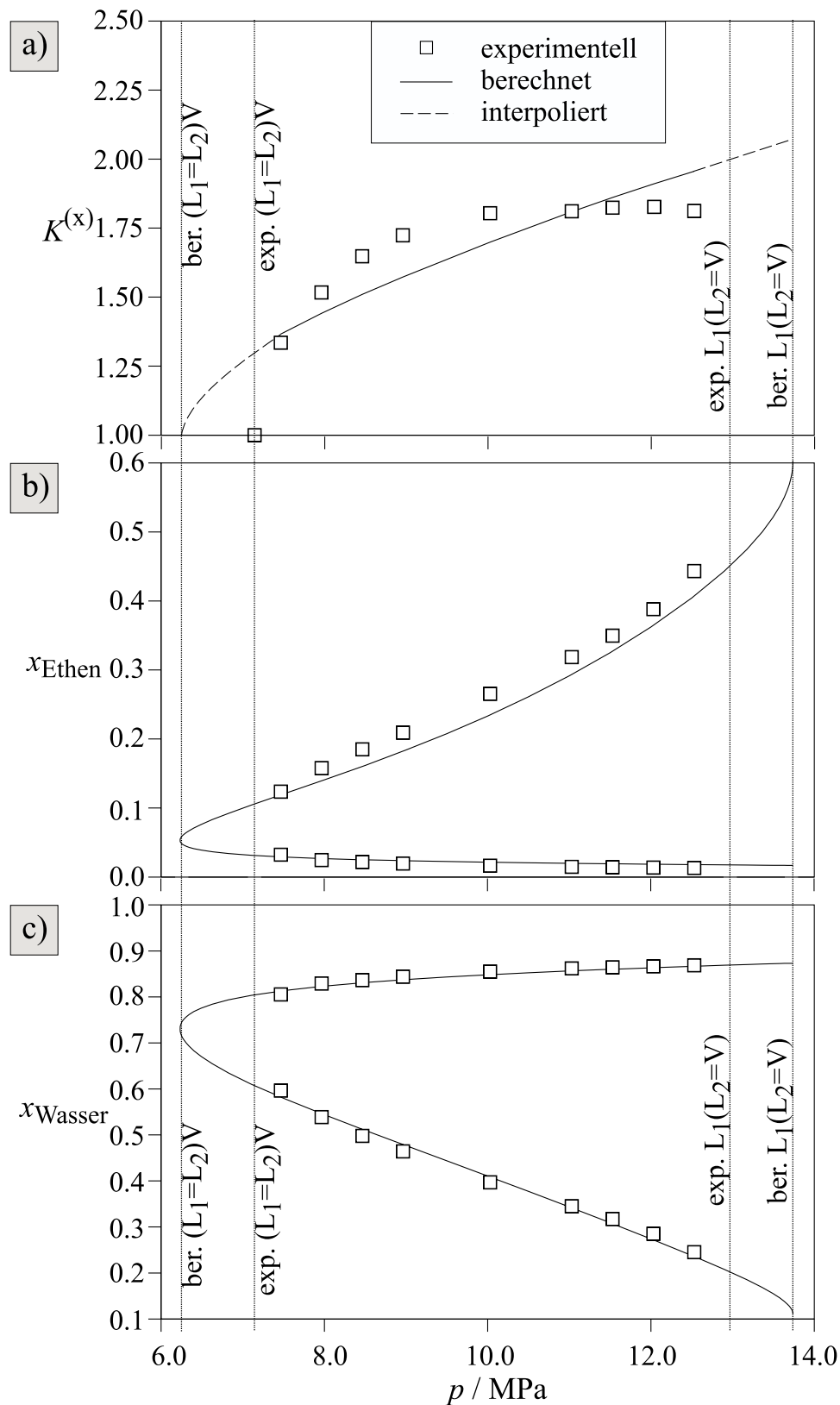


Abb. E.1: Korrelation der Verteilung von 2,5-Hexandion auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR): Experimentelle Daten und Rechenwerte des „p-Modells“ (teilweise interpoliert) für den Verteilungskoeffizienten $K^{(x)}$ (a) und Rechen- bzw. Messwerte des ternären Grundsystems für die flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V (b und c). (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.3 und Tab. E.4.)

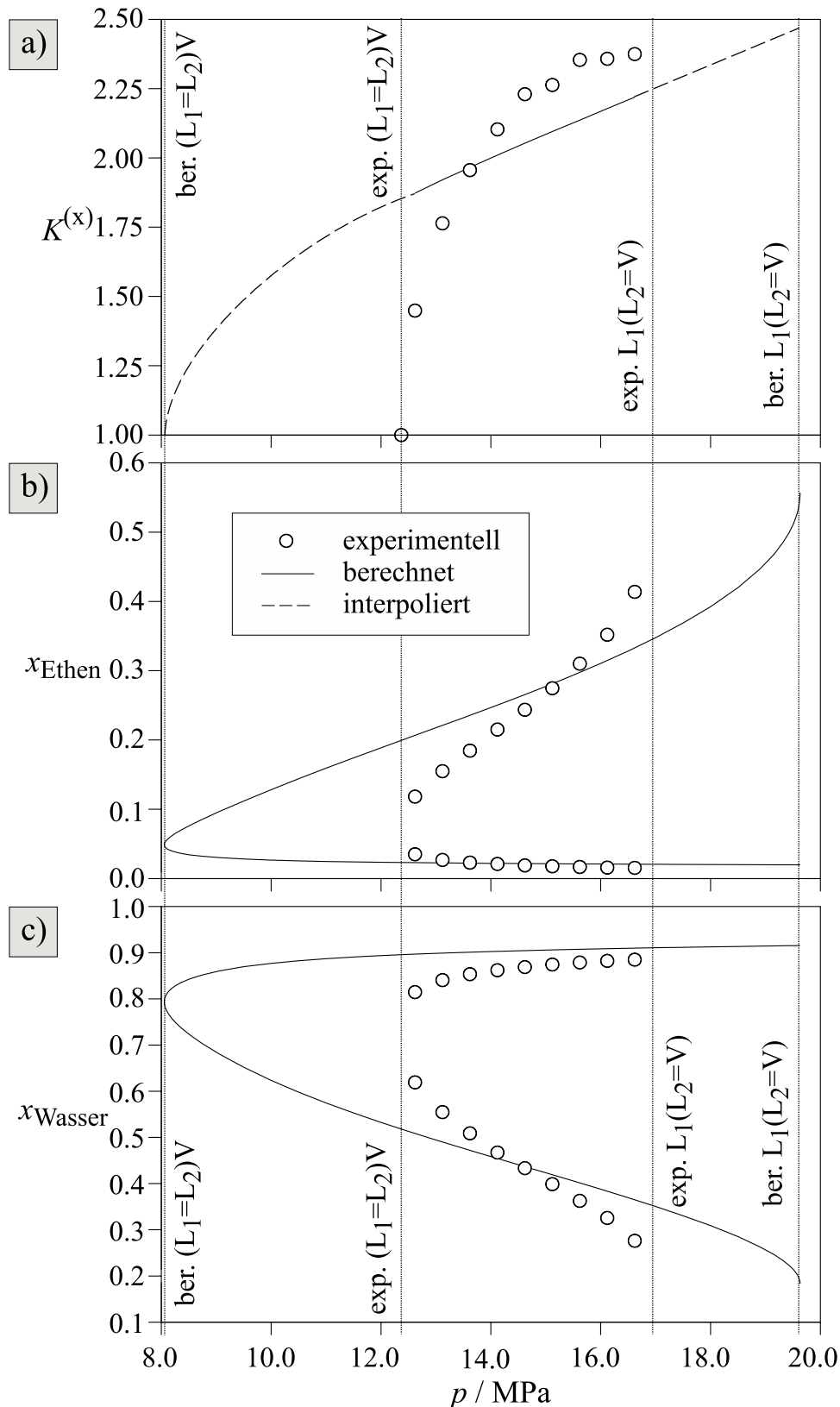


Abb. E.2: Korrelation der Verteilung von 2,5-Hexandion auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR): Experimentelle Daten und Rechenwerte des „p-Modells“ (teilweise interpoliert) für den Verteilungskoeffizienten $K^{(x)}$ (a) und Rechen- bzw. Messwerte des ternären Grundsystems für die flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V (b und c). (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.3 und Tab. E.4.)

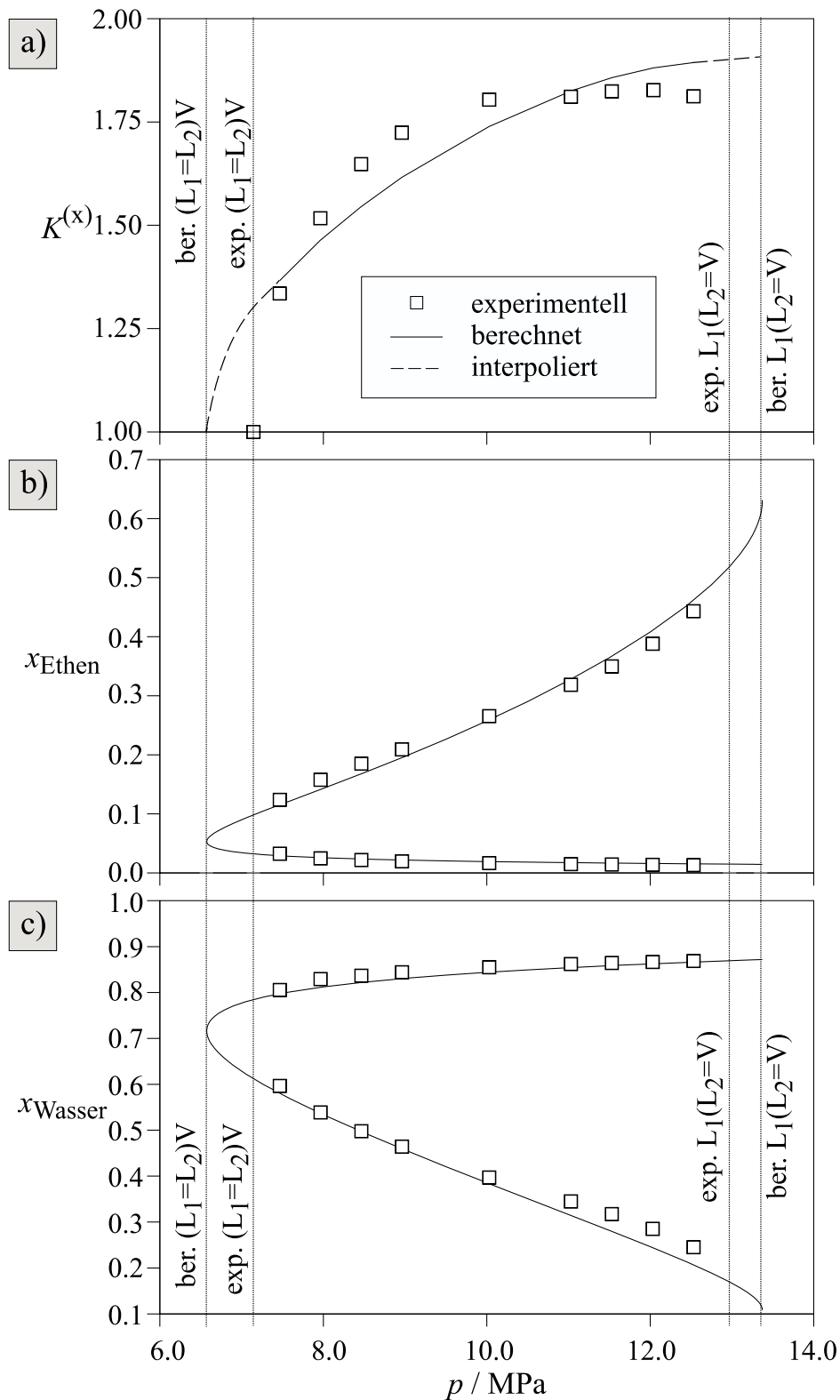


Abb. E.3: Korrelation der Verteilung von 2,5-Hexandion auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und HV2-MR): Experimentelle Daten und Rechenwerte des „p-Modells“ (teilweise interpoliert) für den Verteilungskoeffizienten $K^{(x)}$ (a) und Rechen- bzw. Messwerte des ternären Grundsystems für die flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V (b und c). (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.3 und Tab. E.4.)

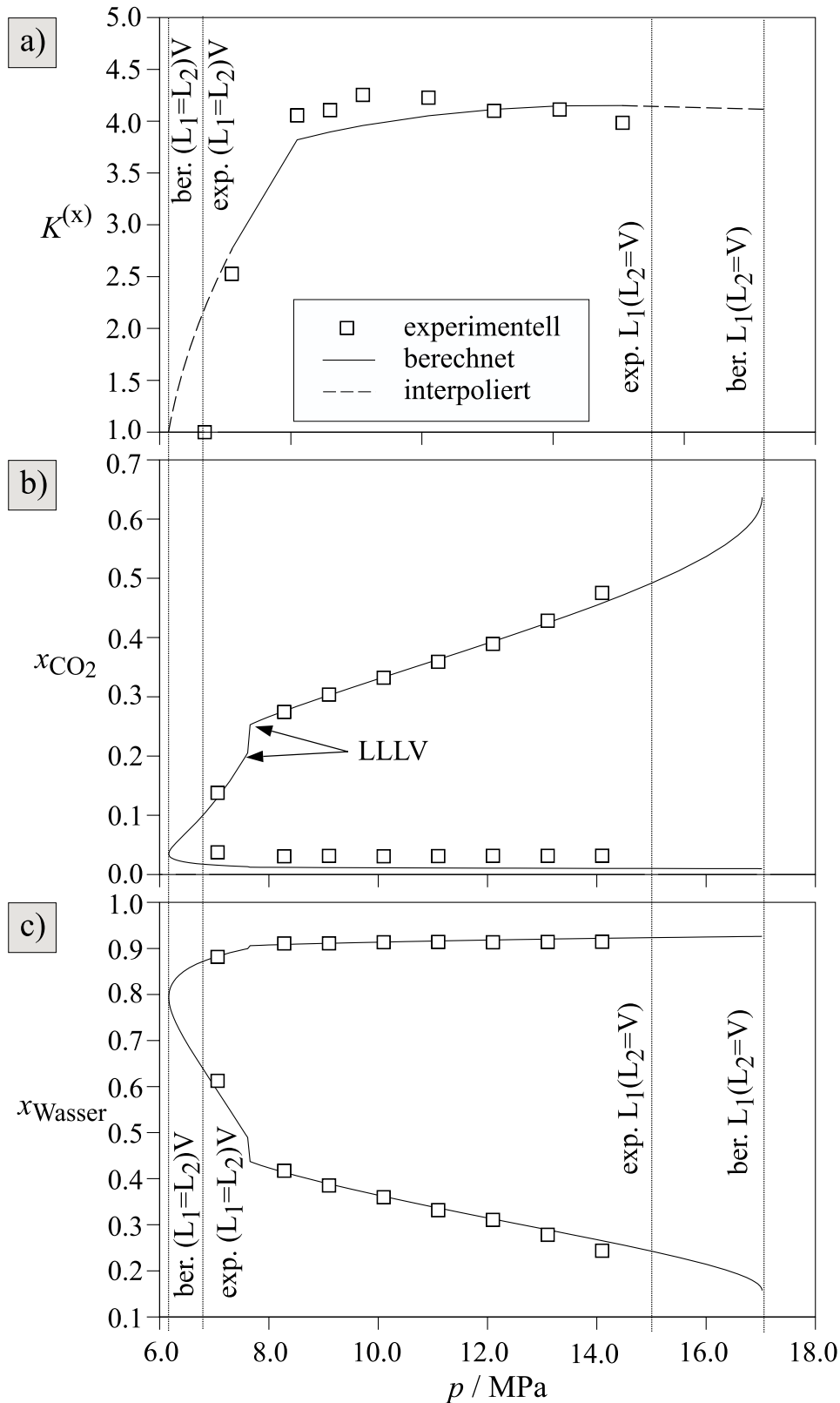


Abb. E.4: Korrelation der Verteilung von Maltol auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol bei 313 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR): Experimentelle Daten und Rechenwerte des „p-Modells“ (teilweise interpoliert) für den Verteilungskoeffizienten $K^{(x)}$ (a) und Rechen- bzw. Messwerte des ternären Grundsystems für die flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V (b und c). (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.2 und Tab. E.4.)

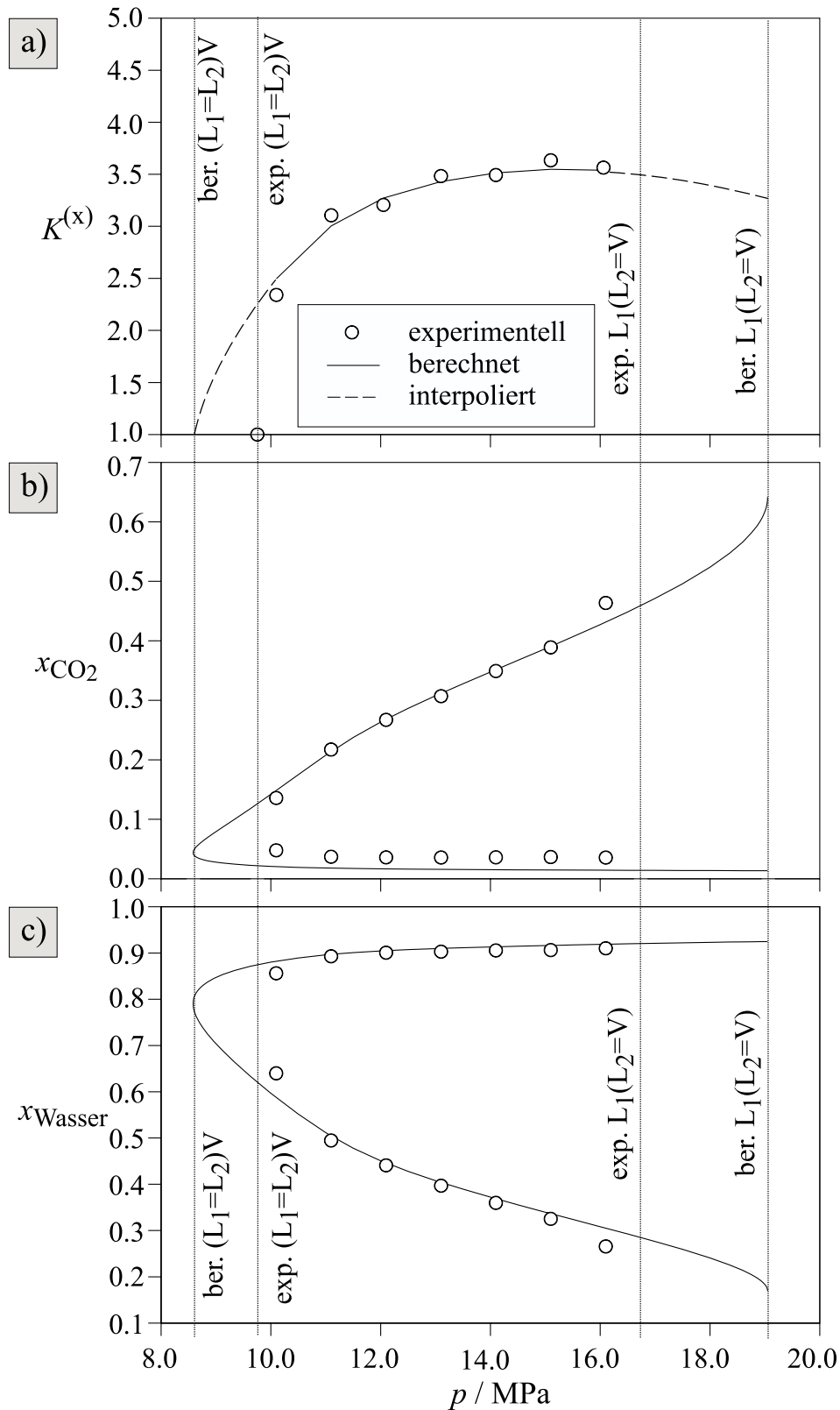


Abb. E.5: Korrelation der Verteilung von Maltol auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol bei 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR): Experimentelle Daten und Rechenwerte des „p-Modells“ (tw. interpoliert) für den Verteilungskoeffizienten $K^{(x)}$ (a) und Rechen- bzw. Messwerte des ternären Grundsystems für die flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V (b und c). (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.2 und Tab. E.4.)

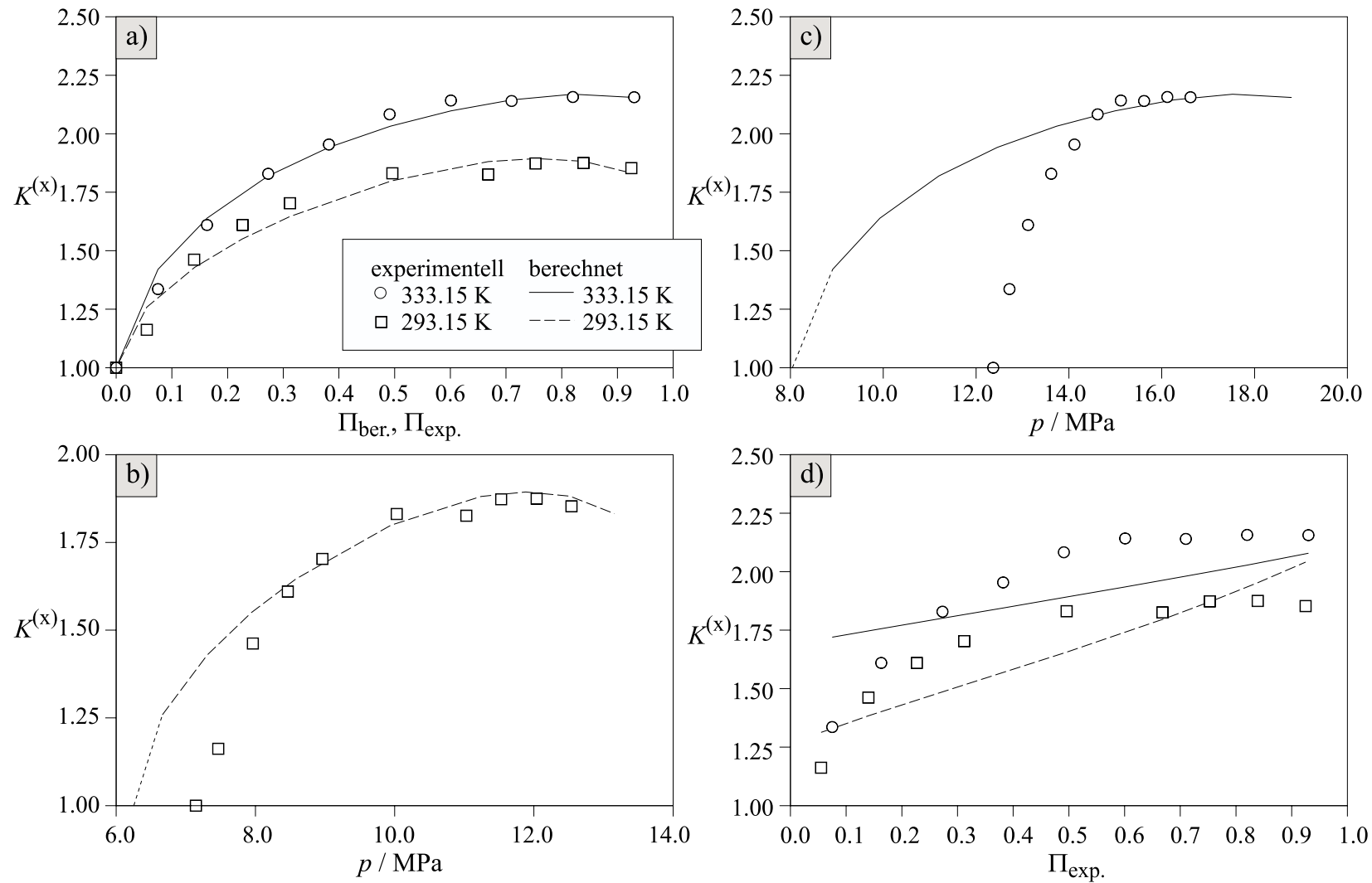


Abb. E.6: Korrelation der Verteilung von 2,5-Hexandiol auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „p-Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.3 und Tab. E.4.)

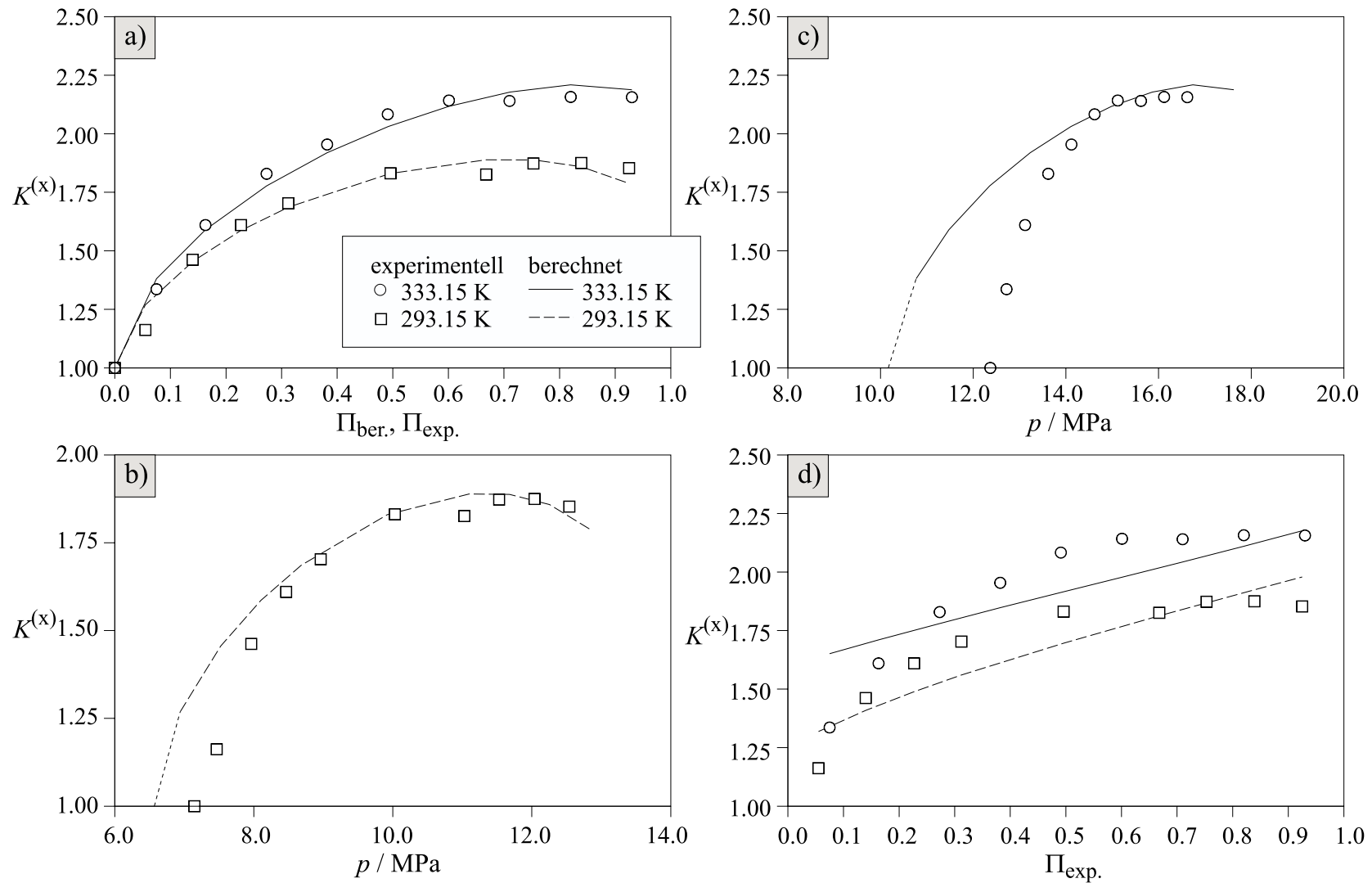


Abb. E.7: Korrelation der Verteilung von 2,5-Hexandiol auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und HV2-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.3 und Tab. E.4.)

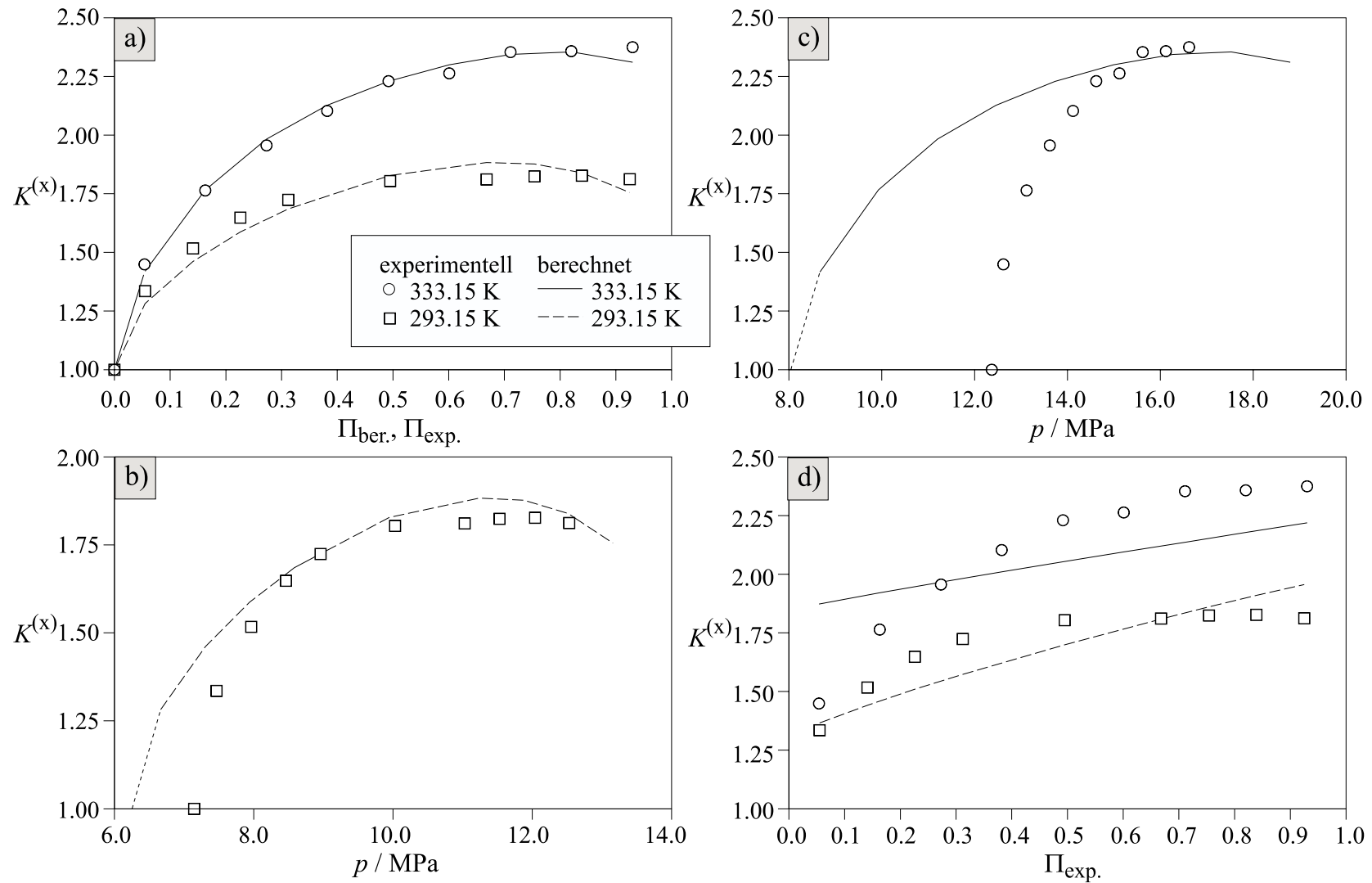


Abb. E.8: Korrelation der Verteilung von 2,5-Hexandion auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.3 und Tab. E.4.)

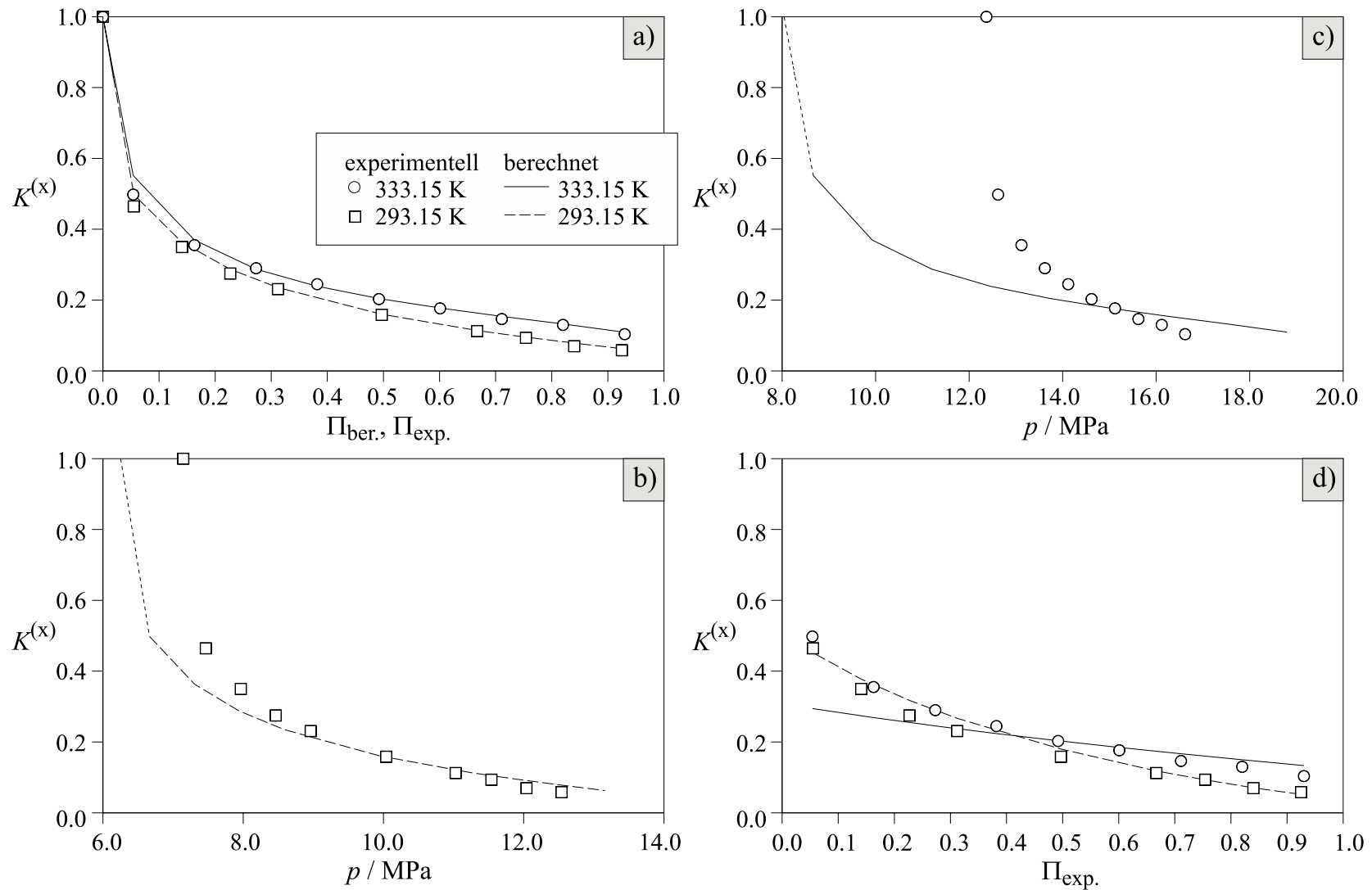


Abb. E.9: Korrelation der Verteilung von N-Acetyl-Glukosamin auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.3 und Tab. E.4.)

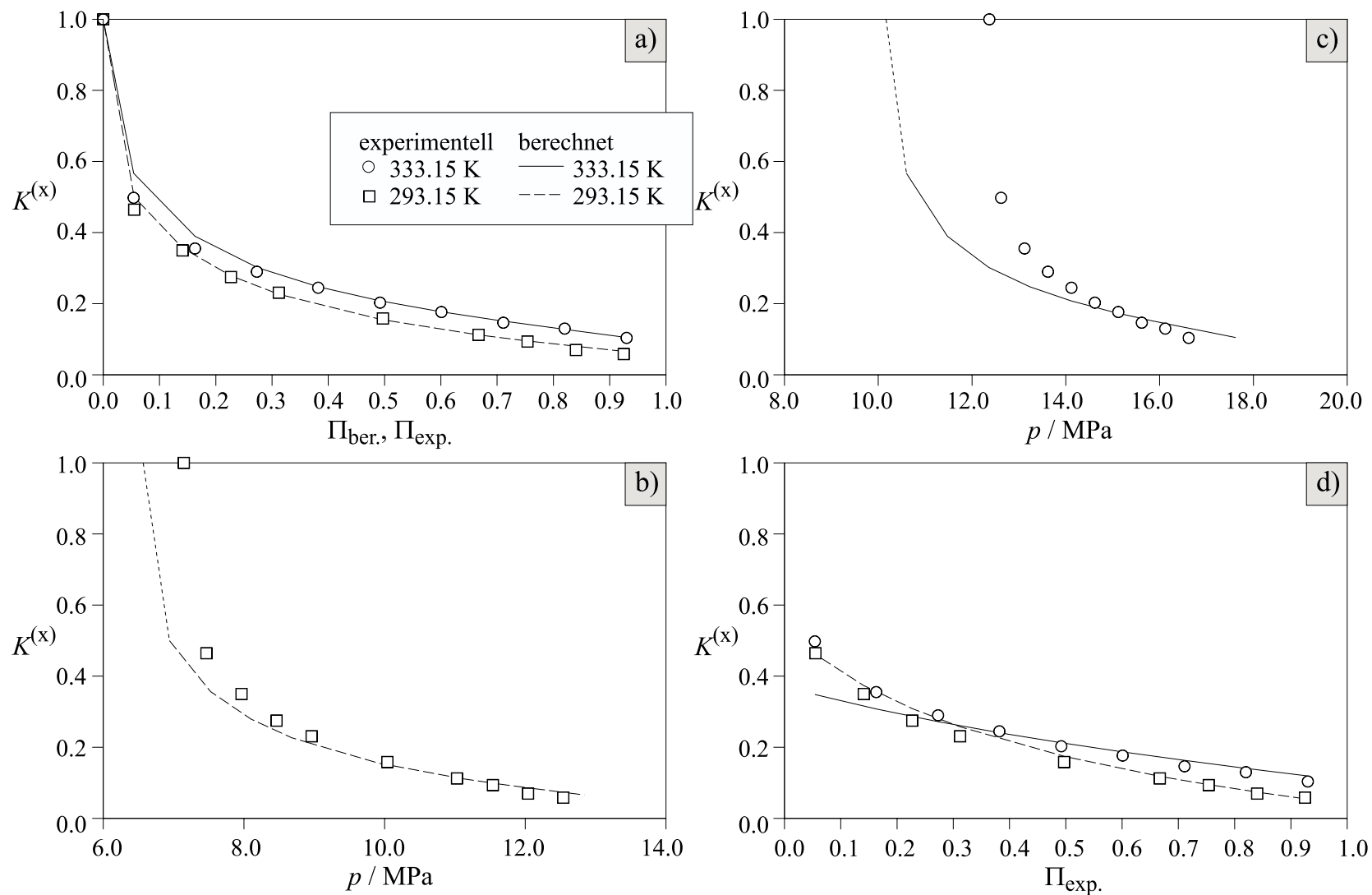


Abb. E.10: Korrelation der Verteilung von N-Acetyl-Glukosamin auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und HV2-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.3 und Tab. E.4.)

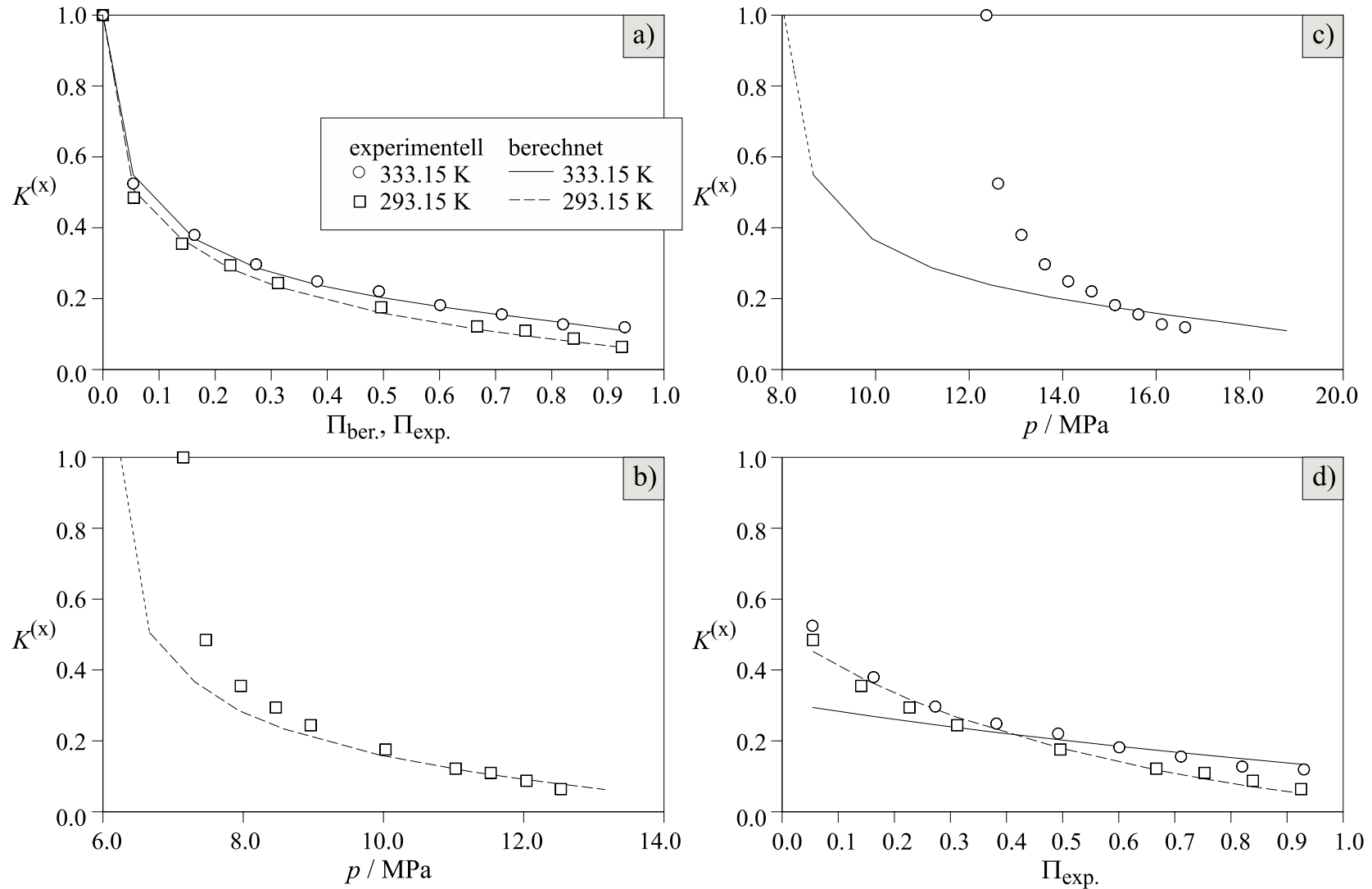


Abb. E.11: Korrelation der Verteilung von N-Acetyl-Mannosamin auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.3 und Tab. E.4.)

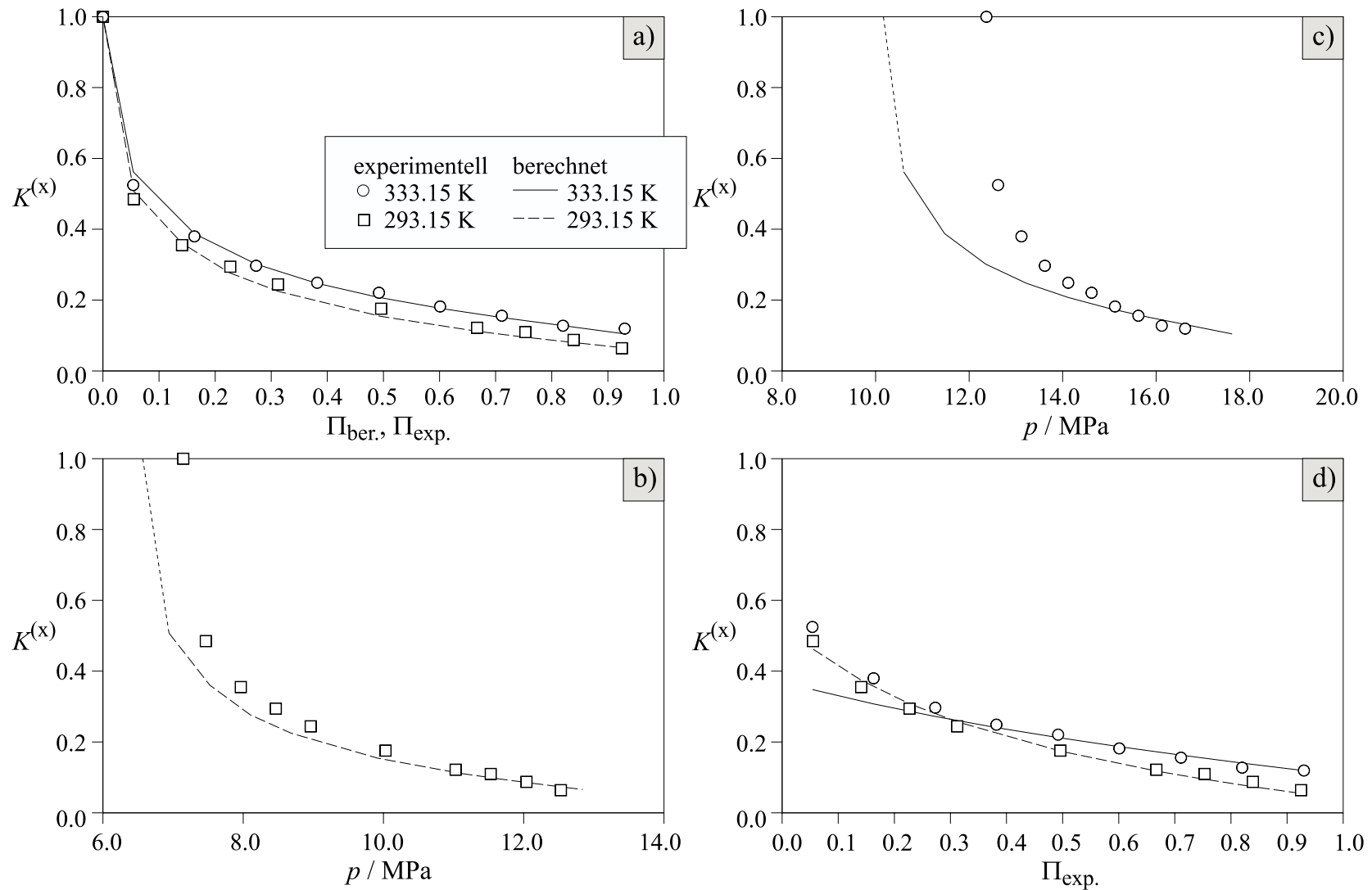


Abb. E.12: Korrelation der Verteilung von N-Acetyl-Mannosamin auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und HV2-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.3 und Tab. E.4.)

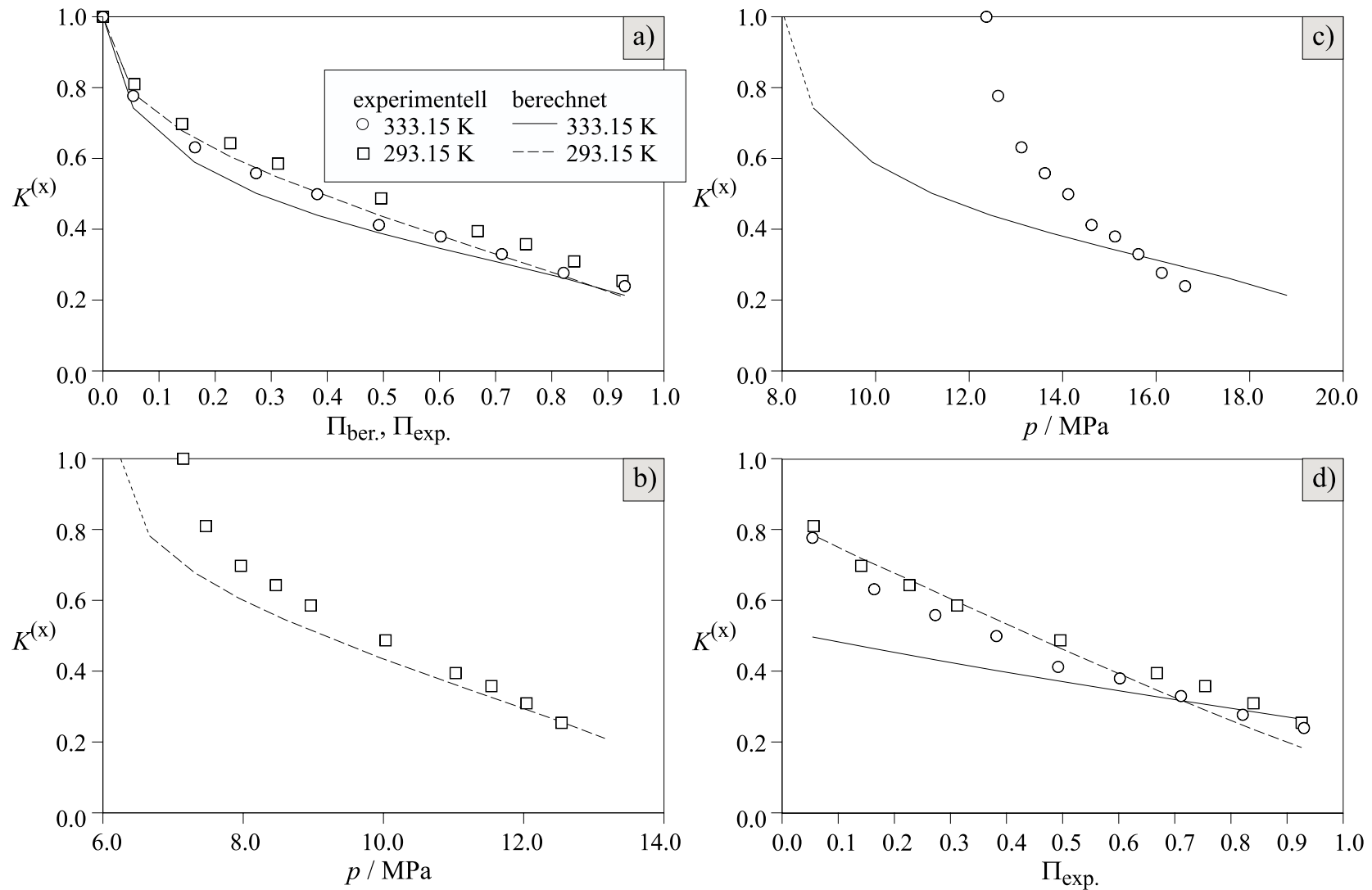


Abb. E.13: Korrelation der Verteilung von D-Phenylalanin auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.3 und Tab. E.4.)

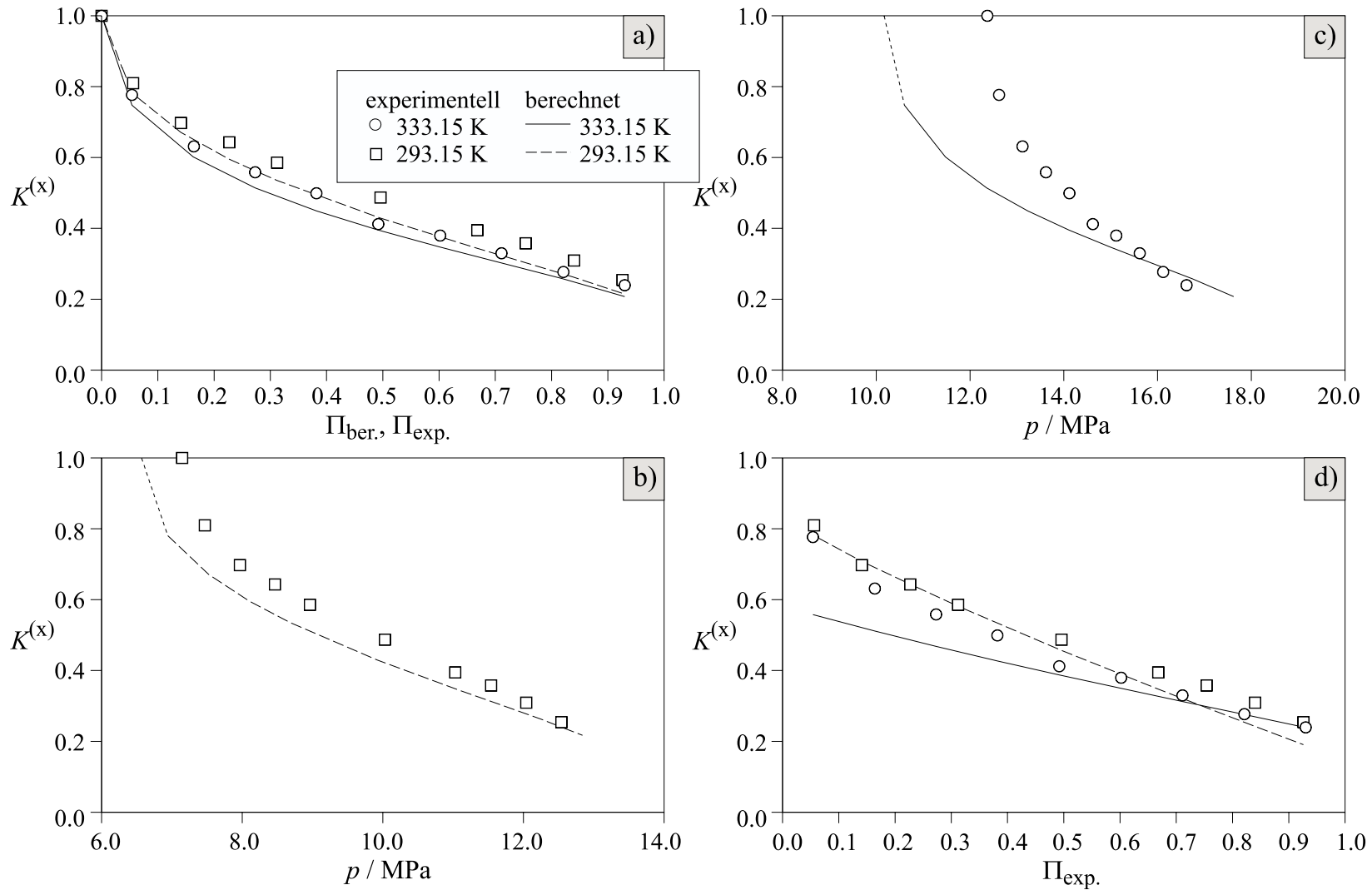


Abb. E.14: Korrelation der Verteilung von D-Phenylalanin auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und HV2-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.3 und Tab. E.4.)

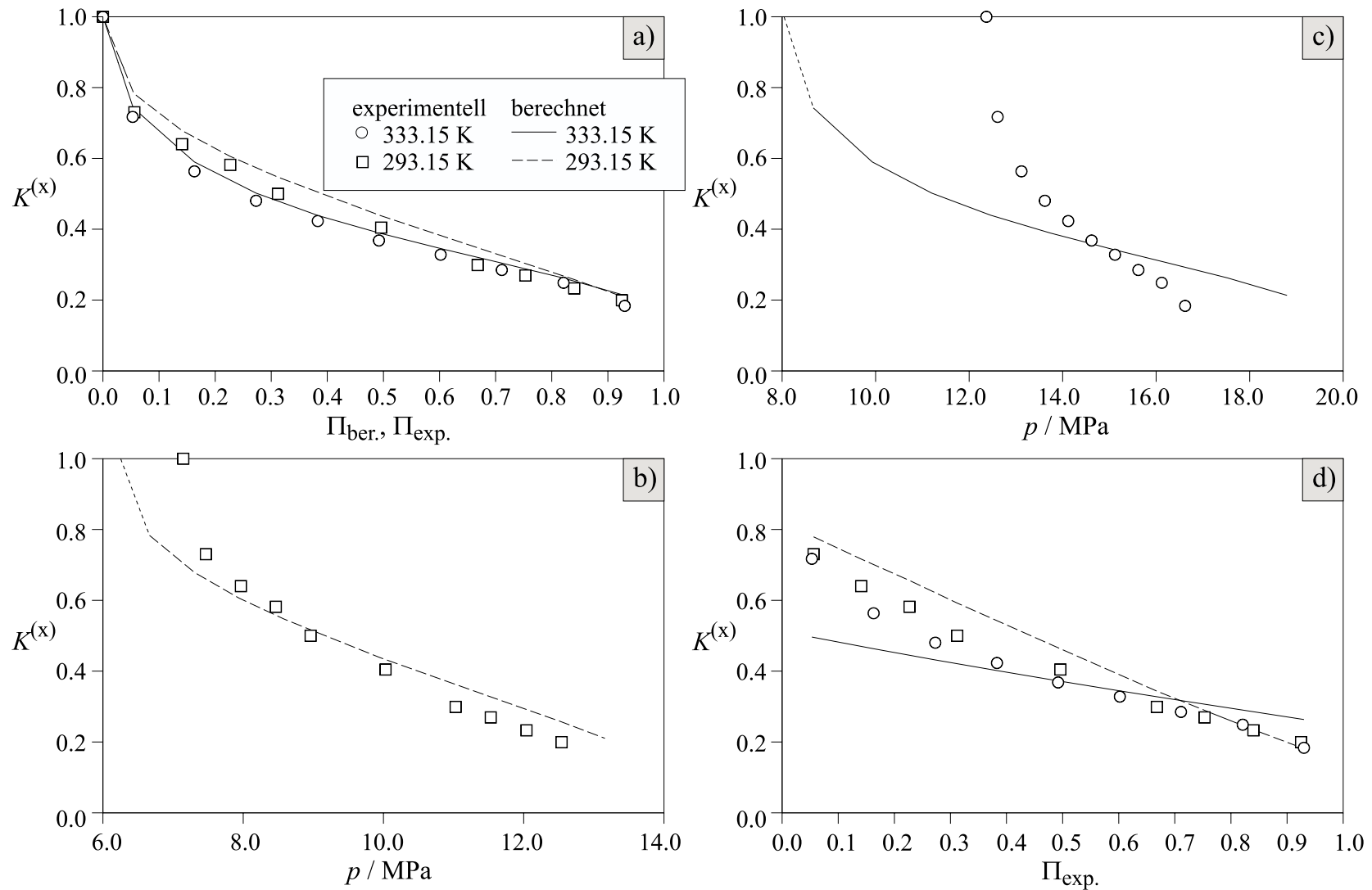


Abb. E.15: Korrelation der Verteilung von L-Phenylalanin auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.3 und Tab. E.4.)

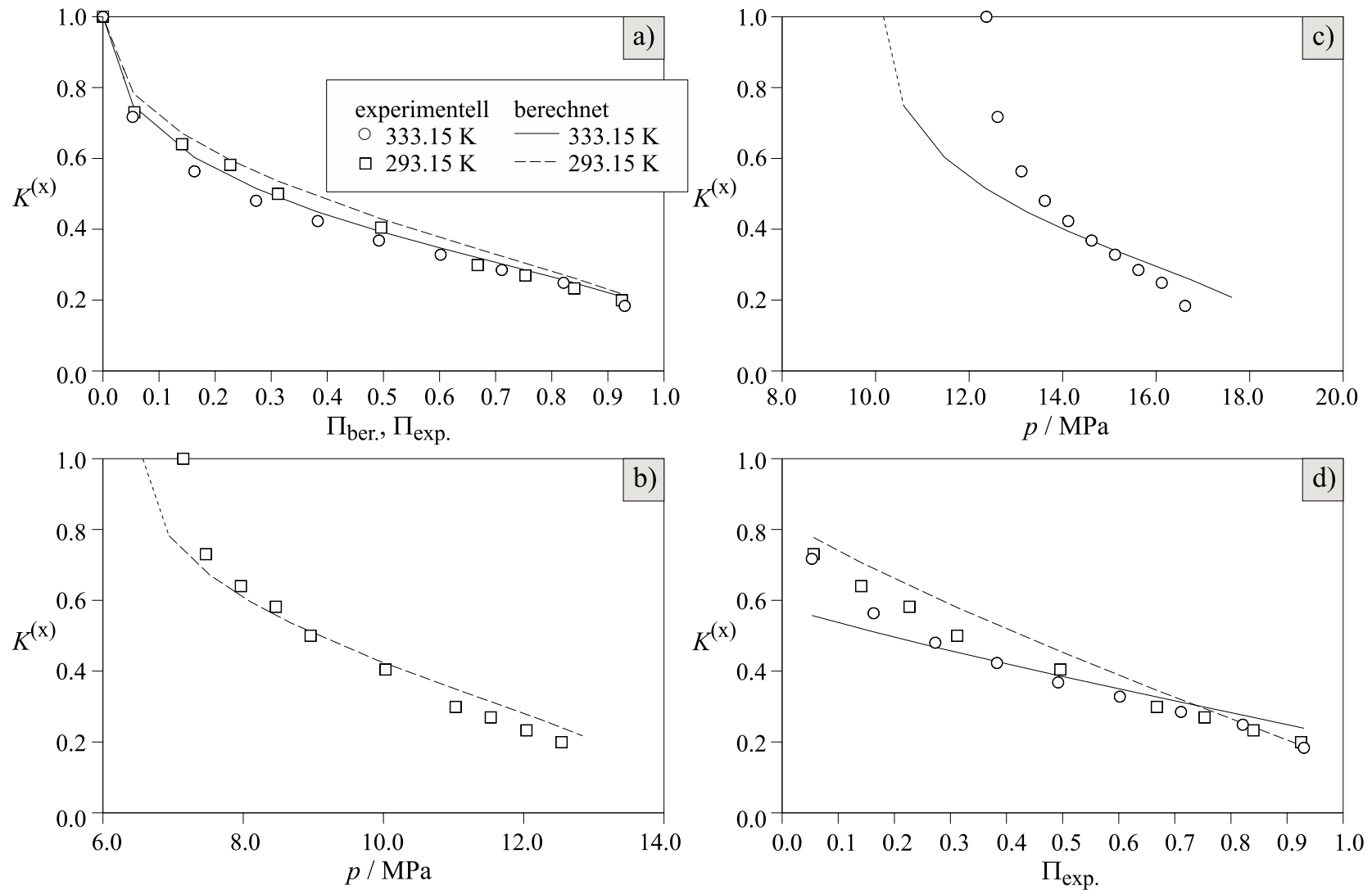


Abb. E.16: Korrelation der Verteilung von L-Phenylalanin auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und HV2-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.3 und Tab. E.4.)

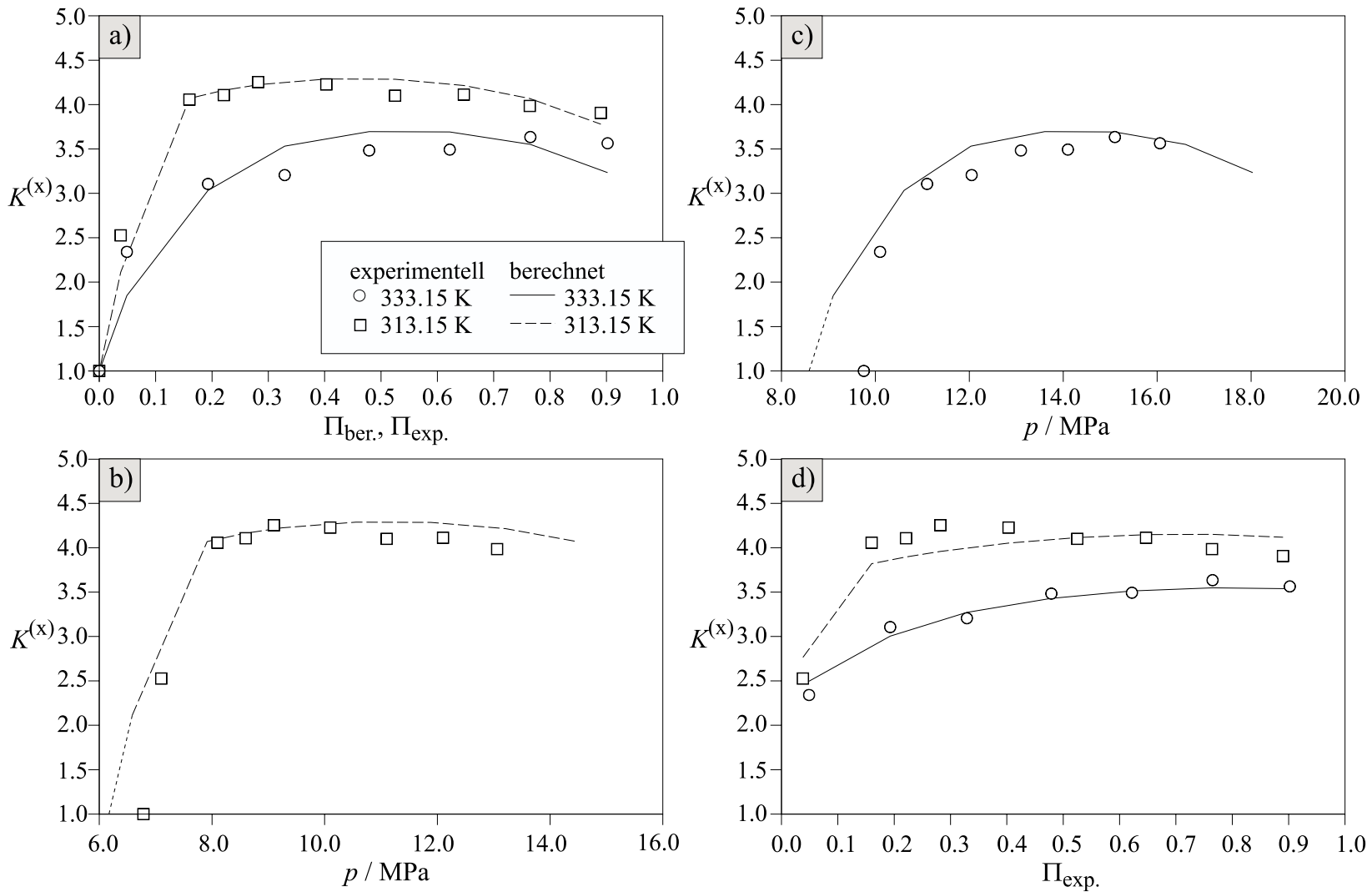


Abb. E.17: Korrelation der Verteilung von Maltol auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol bei 313 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.2 und Tab. E.4.)

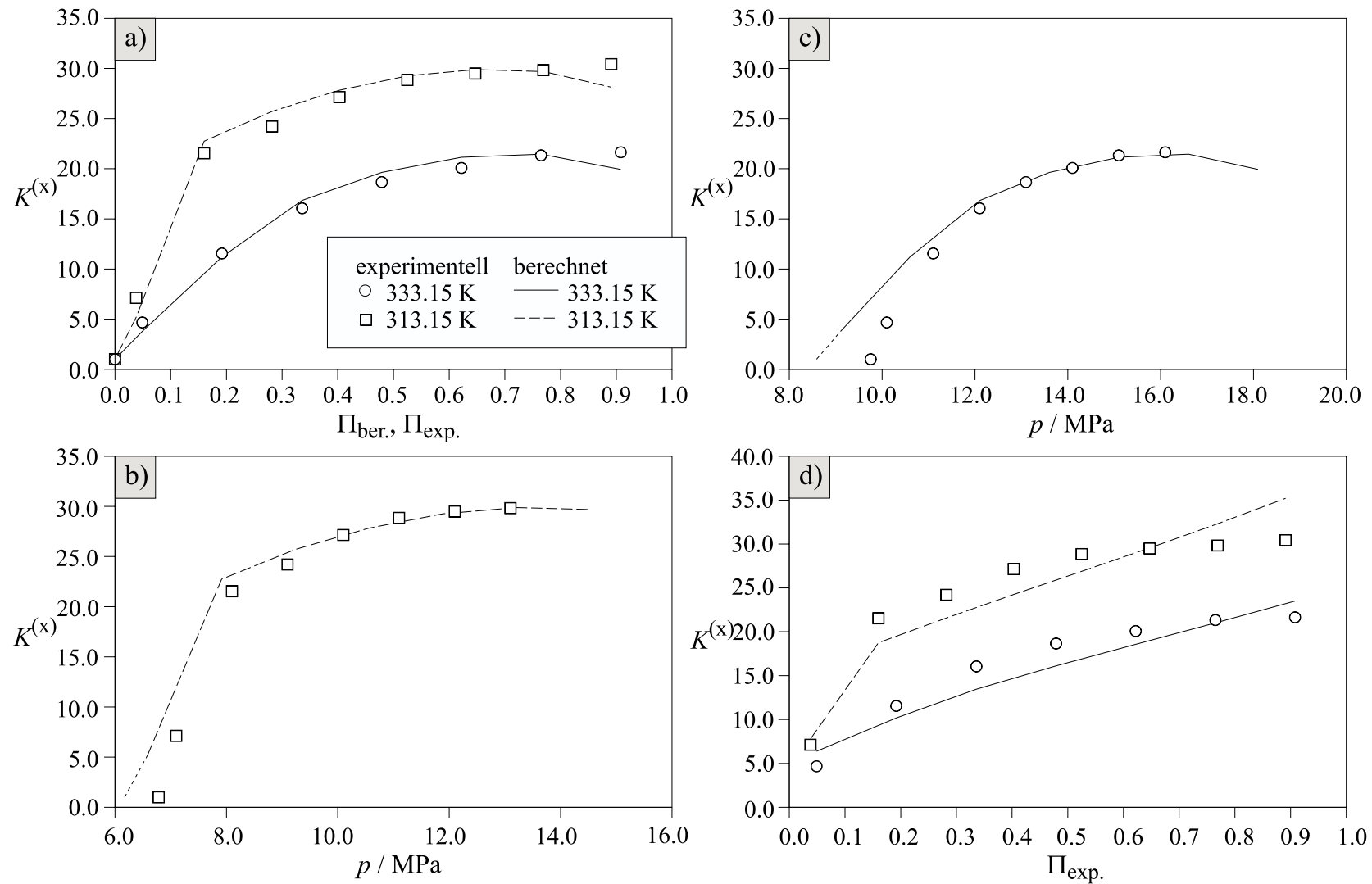


Abb. E.18: Korrelation der Verteilung von Methylantranilat auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol bei 313 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.2 und Tab. E.4.)

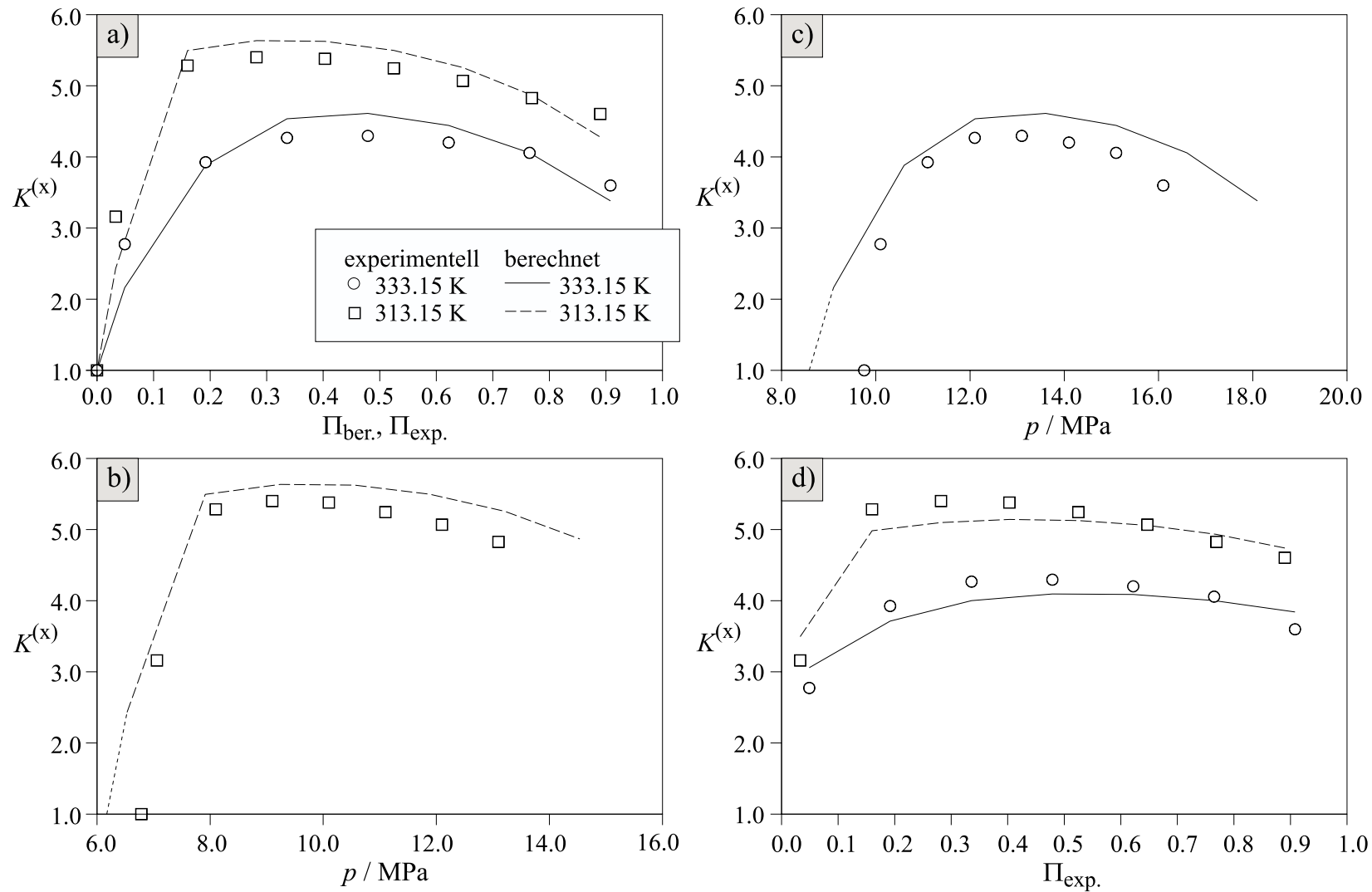


Abb. E.19: Korrelation der Verteilung von Salicylalkohol auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol bei 313 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.2 und Tab. E.4.)

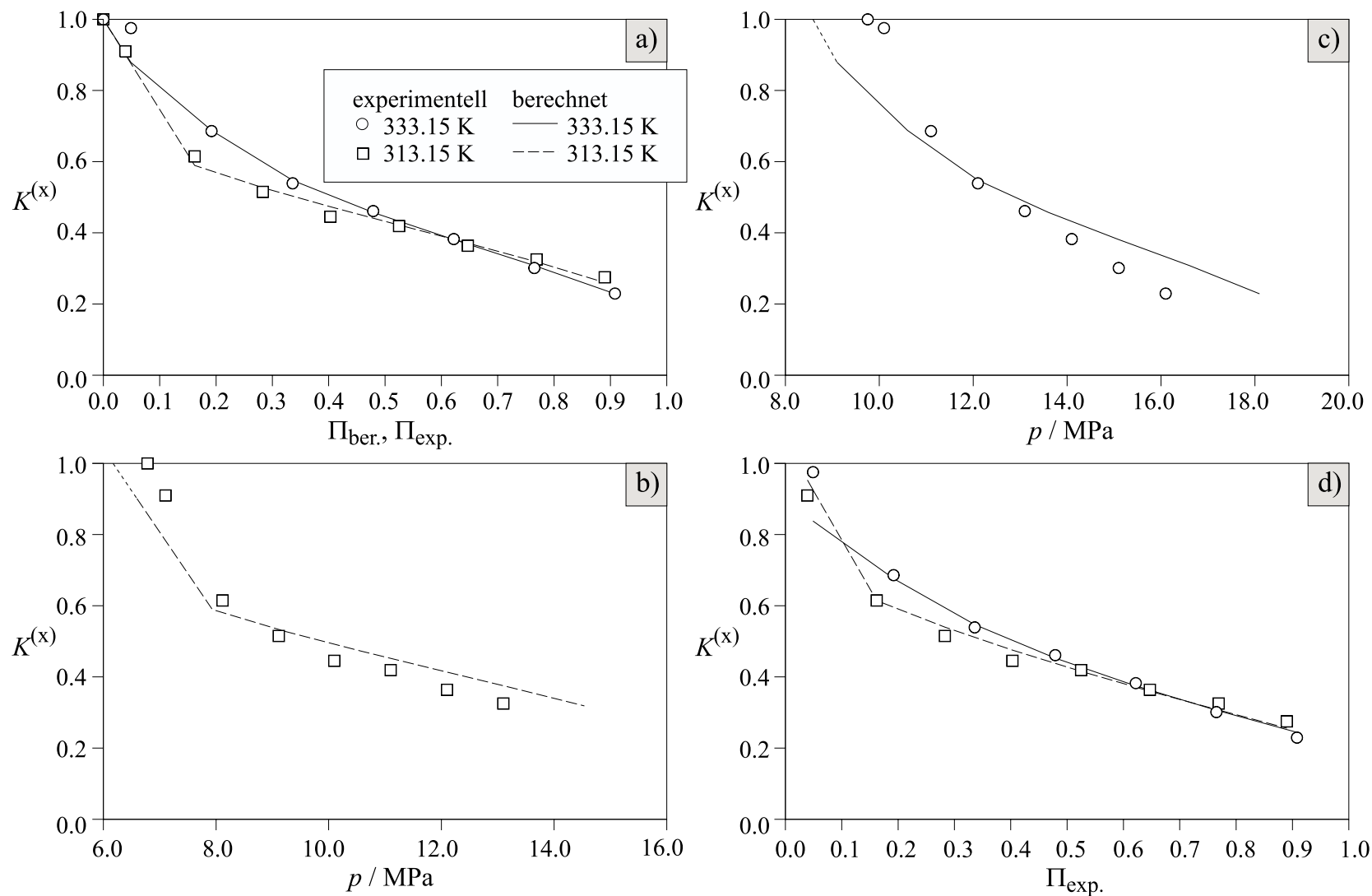


Abb. E.20: Korrelation der Verteilung von L-Phenylalanin auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol bei 313 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „ p -Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.2 und Tab. E.4.)

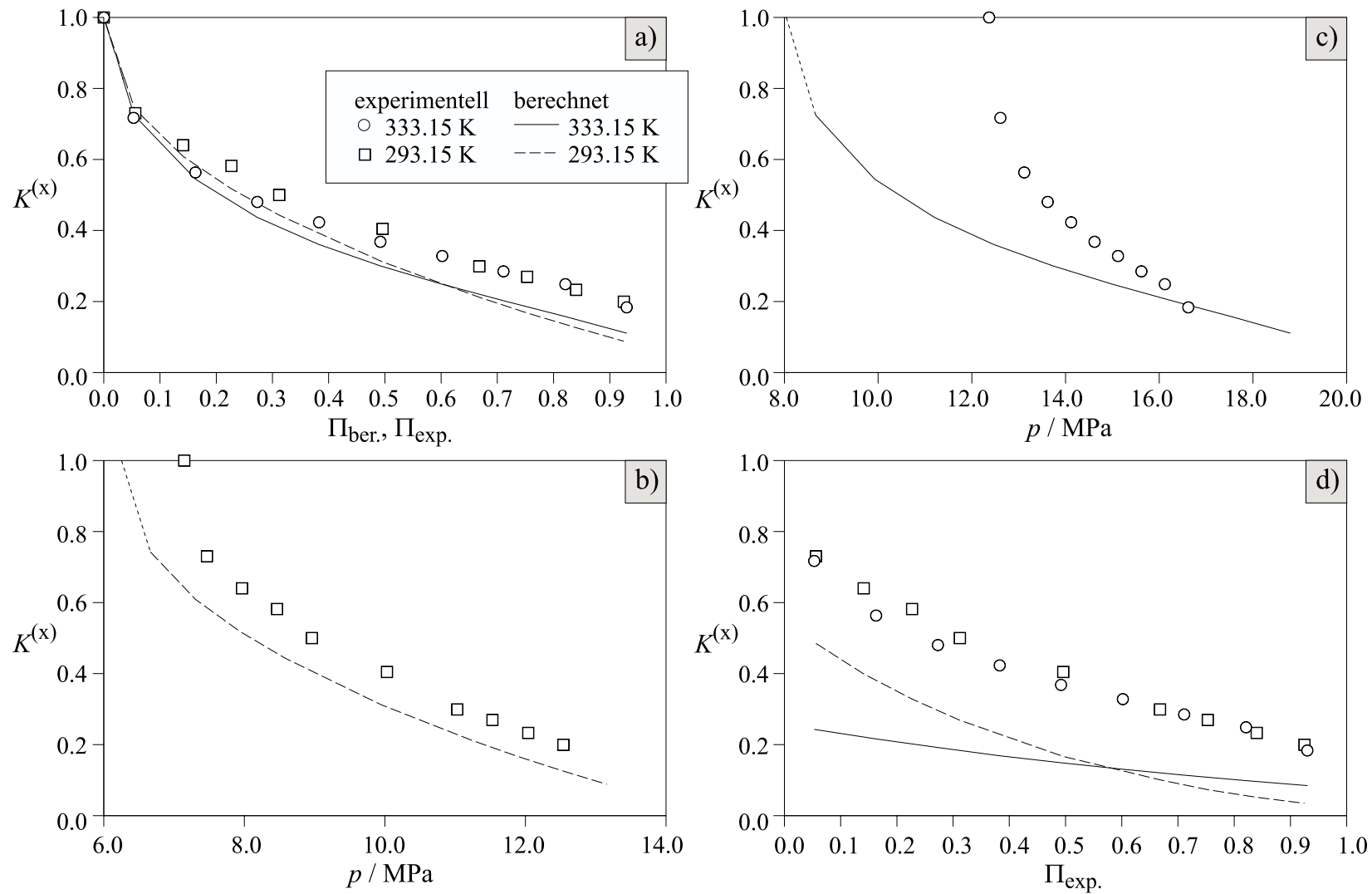


Abb. E.21: Vorhersage der Verteilung von L-Phenylalanin auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „p-Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.2 und Tab. E.4.)

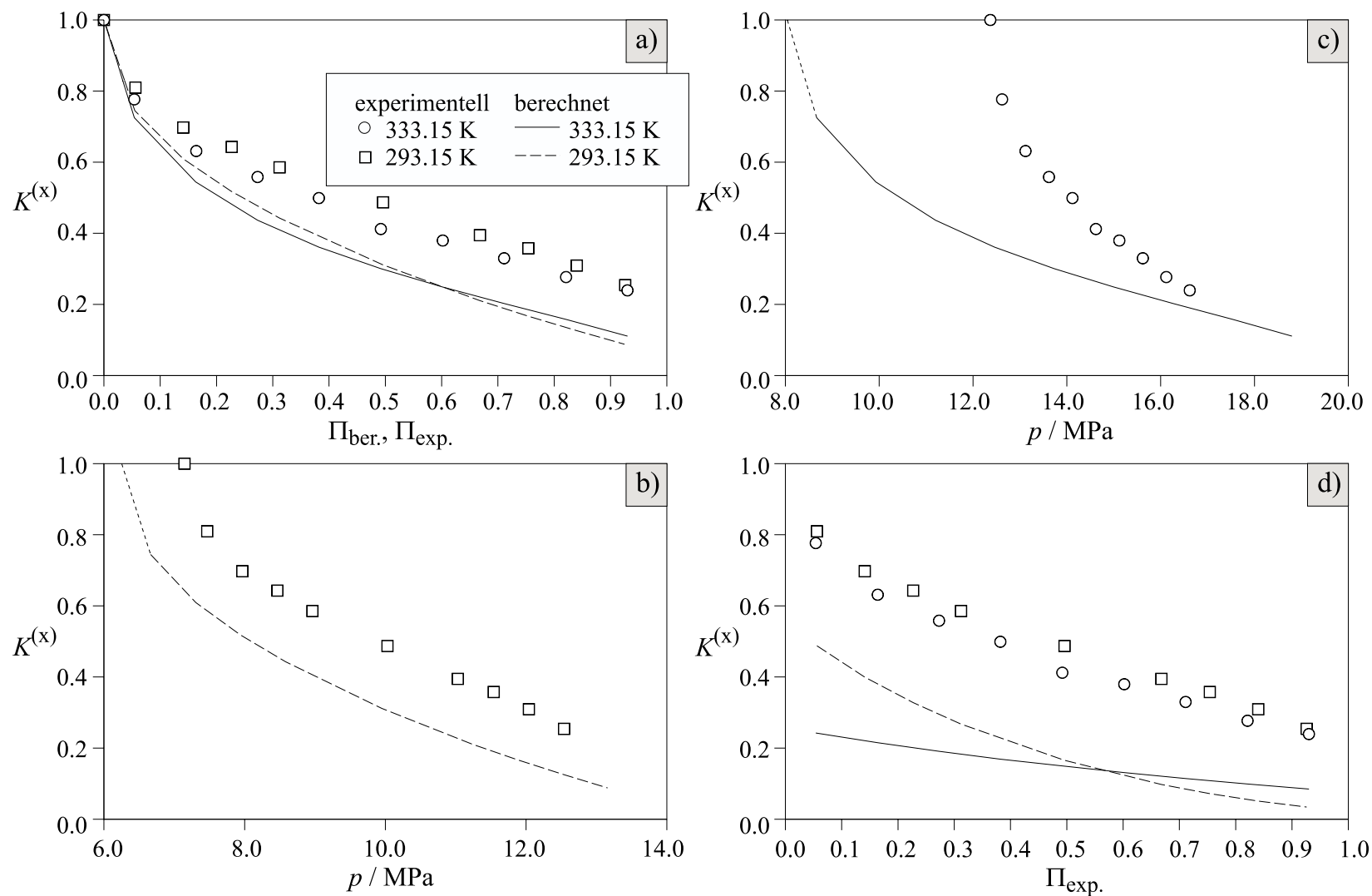


Abb. E.22: Vorhersage der Verteilung von D-Phenylalanin auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 und 333 K (Peng-Robinson-Zustandsgleichung und PaR-MR). a) bis c): Ergebnisse des „ Π -Modells“; d): Ergebnis des „p-Modells“. (Parameter siehe Tab. E.1, Tab. E.2 und Tab. E.4.)

E.1.3 Programme und Algorithmen zur Berechnung der Naturstoffverteilung mit einer EoS

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten FORTRAN-Routinen zur Berechnung der Naturstoffverteilung mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung beruhen auf Routinen von Wendland (1994), Programmen von Adrian (1997) und eigenen Arbeiten.

Die Tab. E.6 enthält eine Zusammenstellung der beiden für die rechnerische Beschreibung der Naturstoffverteilung wichtigen Programme.

Tab. E.6: Programme zur rechnerischen Beschreibung der Naturstoffverteilung mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung.

Name	Beschreibung
qatpha ^{a)}	Programm zur Berechnung der Naturstoffverteilung auf die koexistierenden Phasen des quaternären Phasengleichgewichts nahekritisches Gas + Wasser + organisches Lösungsmittel + Naturstoff: Einzelwertberechnung (Unterprogramm „qat3“); Messwertvergleich inklusive Erstellung von Diagrammen und Ergebnisfiles (Unterprogramm „mwvqat“).
anpqat ^{b)}	Anpassprogramm zur Bestimmung von „Reinstoffparametern“ der Naturstoffe – T_c , p_c , a_c , b_c , m , n , einzeln und Kombinationen daraus – durch Anpassung an Messwerte für den Verteilungskoeffizienten $K^{(x)}$ des Naturstoffes. Die Anpassung ist zum einen während gleicher Drücke von Mess- und Rechenwerten möglich („p-Modell“), zum anderen auch während gleicher normierter Drücke („II-Modell“) (vgl. Kap. 2.7.1).

^{a)}Schlüsselroutine zur Berechnung eines quaternären Dreiphasengleichgewichts („mulfla“) erstellt von Wendland (1994) und erweitert von Adrian (1997). Unterprogramm („qat3“) erstellt von Adrian (1997).

^{b)}In der vorliegenden Arbeit erstellt.

Besonders anzumerken ist an dieser Stelle, dass alle Messungen der Verteilungskoeffizienten $K^{(x)}$ in der Nähe unendlicher Verdünnung durchgeführt wurden, aber nicht bei unendlicher Verdünnung. Demzufolge wurde auch bei der Lösung des Phasengleichgewichtsproblems mit dem Flash-Algorithmus „mulfla“ (vgl. Kap. 2.7.1) nicht mit unendlicher Verdünnung gerechnet, sondern es wurde die Summe aus den gemessenen Molenbrüchen bzw. Molmengen der Naturstoffe, der im Dreiphasengleichgewicht koexistierenden flüssigen Phasen und einer abgeschätzten Naturstoffmenge in der Gasphase, als Feed für die Flash-Rechnung gewählt.¹⁴⁵

¹⁴⁵ Bei der anfänglichen Abschätzung der Menge der Naturstoffe in der Gasphase wird ein sogenannter „Faktor“ im Programm „anpqat“ benutzt, mit dessen Wahl die Genauigkeit der Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Naturstoffkonzentration x_{NA} (nicht Verteilungskoeffizient $K^{(x)}$) in den koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht beeinflusst wird.

Im Folgenden werden einige der erstellten FORTRAN-Routinen kurz näher erläutert:

mwvqat: Unterprogramm des Hauptprogramms „qatpha“ zur Durchführung eines Messwertvergleichs zwischen quaternären Mess- und Rechenwerten. Als Eingabefile werden u. a. quaternäre Messwertdateien sowie Startwertdateien für die Berechnung des quaternären Dreiphasengleichgewichts benötigt. Diese Startwertdateien enthalten ternäre Daten und können mit dem Programm „terpha“ - Menüpunkt (5) - (vgl. Kap. D.4) erstellt werden.

mwvqan: Ähneln „mwvqat“ (siehe oben) und ist ein Unterprogramm des Hauptprogramms „anpqat“.

anpqat: Bezüglich des Anpassprogramms ist noch folgende Anmerkung zu machen: Bei der in der vorliegenden Arbeit angewandten Korrelation der Naturstoffverteilung durch die Anpassung der „Reinstoffparameter“ der Naturstoffe $T_{c,NA}$, $p_{c,NA}$ und m_{NA} wurde zum Aufsuchen des Minimums der Zielfunktion wie folgt vorgegangen: Zunächst Abschätzung von Startwerten für $T_{c,NA}$ und $p_{c,NA}$ mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden, wie sie bei Reid und Prausnitz (1987) genannt werden. Dann in einem ersten Anpassungsschritt nur Anpassung von p_c , wobei m_{NA} gleich null gesetzt wird, gefolgt von einem zweiten Schritt, bei dem $T_{c,NA}$, $p_{c,NA}$ und m_{NA} simultan angepasst werden.

E.2 Ergänzungen zur Kombination von EoS und G^E -Ansatz

E.2.1 Parameter des UNIQUAC-Modells

Tab. E.7: Volumen- und Oberflächenparameter des UNIQUAC-Modells.

Hauptgruppe	Gruppennummer	r_i	q_i
Wasser ^{a)}	7	0.9200	1.400
N-Acetyl- Glukosamin ^{b)} / N-Acetyl- Mannosamin ^{b)}	37	7.4779	6.140
2,5-Hexandiol ^{a)}	38	6.0448	5.632
2,5-Hexandion ^{a)}	39	4.6936	3.976
Maltol ^{b)}	40	3.8754	3.048
Methylantranilat ^{a)}	42	5.4535	4.264
1-Propanol ^{a)}	45	3.2499	3.128
Salicylalkohol ^{a)}	53	5.0600	4.140
L-/D-Phenylalanin ^{a)}	54	6.1391	4.808
CO ₂ ^{c)}	56	1.3000	0.982
Ethen ^{b)}	64	1.5742	1.488
2-Propanol ^{a)}	65	3.2491	3.124

^{a)}Parameter nach UNIFAC berechnet (vgl. Hansen et al., 1991).

^{b)}Parameter nach Bondi (1968) berechnet, da für das UNIFAC-Modell nicht alle benötigten Gruppen vorhanden sind.

^{c)}Parameter vom PSRK-Modell (vgl. Holderbaum und Gmehling, 1991) übernommen, da entsprechende Werte weder bei Bondi (1968) noch für das UNIFAC-Modell vorhanden sind.

- **Quaternäres System Ethen + Wasser + 2-Propanol + Naturstoff**

Tab. E.8: Wechselwirkungsparameter des UNIQUAC-Modells.

Komp. 1	Komponente 2					
	Ethen		Wasser		2-Propanol	
	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$
Wasser	∞^a	∞	-	-	-	-
2-Propanol	33.33	141.39	43.39	89.37	-	-
2,5-Hexandiol	278.9	-2101	449.4	-2246	308.2	-2253
2,5-Hexandion	521.8	-2983	1424	-3175	413.5	-3110
N-Acetyl- Glukosamin / N-Acetyl- Mannosamin	-88.77	-2198	-215.8	-2485	-234.2	-1583
L-/D- Phenylalanin	-184.0	2854	2718	471.4	3543	1448

^{a)}Zur Reduzierung der Parameter wurde den mit „ ∞ “ gekennzeichneten Wechselwirkungsparametern a_{ij} ein Wert von 10000 K zugewiesen. Dadurch hat der entsprechende Energieparameter Ψ_{ij} keinen Einfluss mehr auf die Berechnung des residuellen Beitrags zum Aktivitätskoeffizienten.

Tab. E.9: Wechselwirkungsparameter des UNIQUAC-Modells mit reduzierter Parameterzahl.^{a)}

Komp. 1	Komponente 2					
	Ethen		Wasser		2-Propanol	
	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$
Wasser	∞	∞	-	-	-	-
2-Propanol	33.33	141.39	43.39	89.37	-	-
2,5-Hexandiol	∞	297.9	∞	224.5	∞	135.9
2,5-Hexandion	∞	94.61	∞	-60.23	∞	-96.64
N-Acetyl- Glukosamin / N-Acetyl- Mannosamin	∞	-114.9	∞	-592.0	∞	-263.5
L-/D- Phenylalanin	∞	-1202	∞	-2559	∞	-2316

^{a)}Zur Reduzierung der Parameter wurde den mit „ ∞ “ gekennzeichneten Wechselwirkungsparametern a_{ij} ein Wert von 10000 K zugewiesen. Dadurch hat der entsprechende Energieparameter Ψ_{ij} keinen Einfluss mehr auf die Berechnung des residuellen Beitrags zum Aktivitätskoeffizienten.

- **Quaternäres System Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol + Naturstoff**

Tab. E.10: Wechselwirkungsparameter des UNIQUAC-Modells.

Komp. 1	Komponente 2					
	CO ₂		Wasser		1-Propanol	
	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$
Wasser	∞^a	∞	-	-	-	-
1-Propanol	-496.7	5616	203.0	34.67	-	-
Maltol	665.4	-76.20	304.1	-1019	1369	-1181
Methylantranilat	1153	1317	915.8	1077	1363	849.7
Salicylalkohol	1169	-285.3	368.0	-3653	2416	-3833

^{a)}Zur Reduzierung der Parameter wurde den mit „ ∞ “ gekennzeichneten Wechselwirkungsparametern a_{ij} ein Wert von 10000 K zugewiesen. Dadurch hat der entsprechende Energieparameter Ψ_{ij} keinen Einfluss mehr auf die Berechnung des residuellen Beitrags zum Aktivitätskoeffizienten.

Tab. E.11: Wechselwirkungsparameter des UNIQUAC-Modells mit reduzierter Parameterzahl.^{a)}

Komp. 1	Komponente 2					
	CO ₂		Wasser		1-Propanol	
	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$
Wasser	∞	∞	-	-	-	-
1-Propanol	-496.7	5616	203.0	34.67	-	-
Maltol	∞	758.2	∞	-1596	∞	-1677
Methylantranilat	∞	1366	∞	1103	∞	884.4
Salicylalkohol	∞	87.02	∞	-2793	∞	-2898

^{a)}Zur Reduzierung der Parameter wurde den mit „ ∞ “ gekennzeichneten Wechselwirkungsparametern a_{ij} ein Wert von 10000 K zugewiesen. Dadurch hat der entsprechende Energieparameter Ψ_{ij} keinen Einfluss mehr auf die Berechnung des residuellen Beitrags zum Aktivitätskoeffizienten.

E.2.2 Ergebnisse für die Modellierung der ternären Grundsysteme mit dem UNIQUAC-Modell

- Ethenhaltige ternäre Systeme

Tab. E.12: Wechselwirkungsparameter des UNIQUAC-Modells aus Anpassung an Messwerte von „ L_1L_2 -Konoden“ im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Grundsystems vom Typ Ethen + Wasser + organisches Lösungsmittel.

Komp. 1	Komponente 2			
	Ethen		Wasser	
	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$
Wasser	10000 ^{a)}	10000 ^{a)}	-	-
1-Propanol	29.60	682.88	151.12	82.25
2-Propanol	33.33	141.39	43.39	89.37

^{a)}Zur Reduzierung der Parameter wurde den Wechselwirkungsparametern a_{ij} ein Wert von 10000 K zugewiesen. Dadurch hat der entsprechende Energieparameter Ψ_{ij} keinen Einfluss mehr auf die Berechnung des residuellen Beitrags zum Aktivitätskoeffizienten.

Tab. E.13: Vergleich von Messwerten für die „ L_1L_2 -Konoden“ im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Grundsystems vom Typ Ethen + Wasser + organisches Lösungsmittel mit Rechenwerten für das UNIQUAC-Modell (Wechselwirkungsparameter siehe Tab. E.12).

System	T K	N_D	L_1			L_2		
			$\Delta x_1/x_1$	$\Delta x_2/x_2$	$\Delta x_3/x_3$	$\Delta x_1/x_1$	$\Delta x_2/x_2$	$\Delta x_3/x_3$
%								
Ethen (1) + Wasser (2) + 1-Propanol (3)	293-333	33	14.7	1.0	13.7	9.3	5.4	5.8
Ethen (1) + Wasser (2) + 2-Propanol (3)	293-333	27	10.2	1.7	10.1	7.1	5.0	1.9

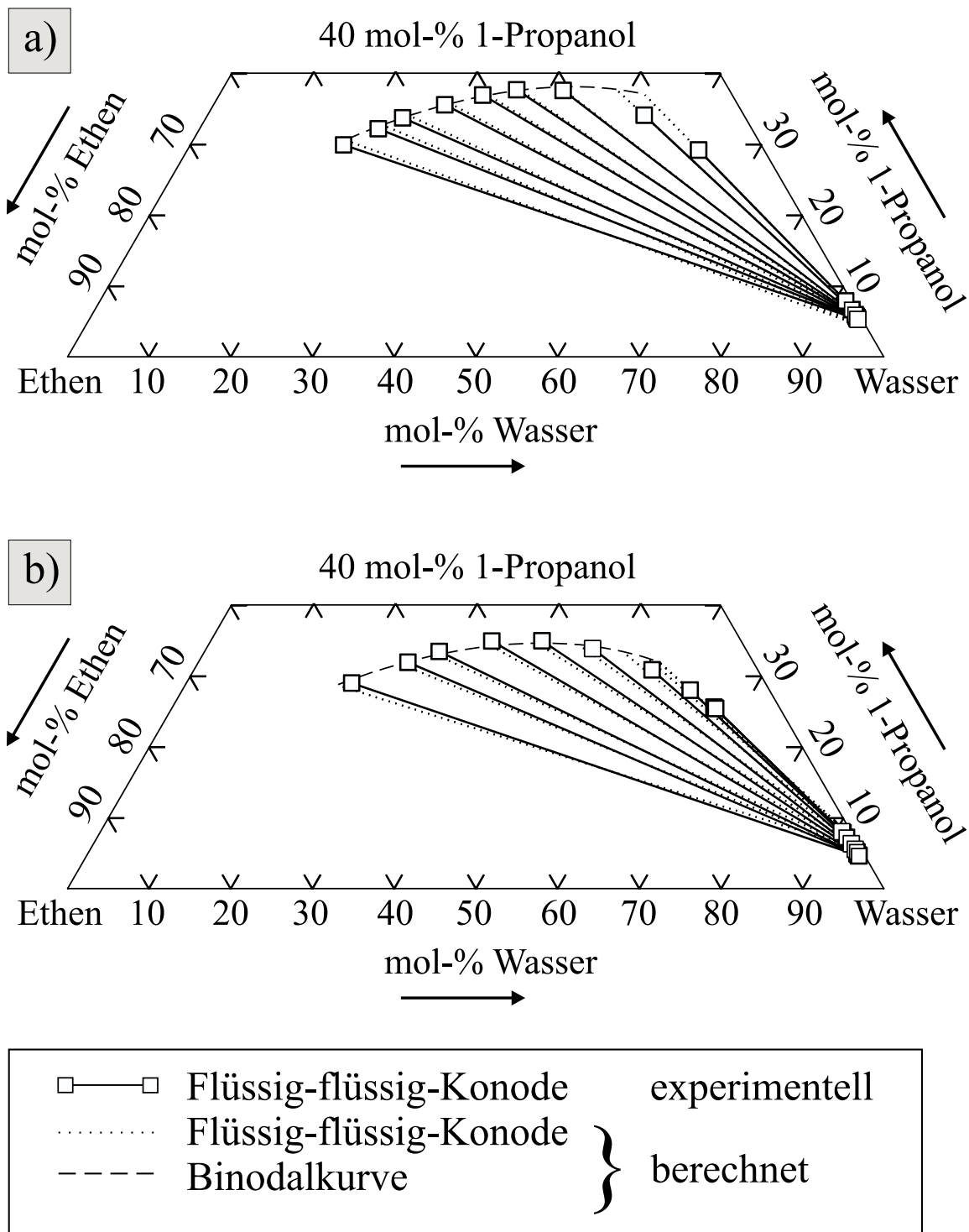


Abb. E.23: Ethen + Wasser + 1-Propanol bei 293 K (a) und 333 K (b): Vergleich von Messwerten (vorliegende Arbeit) für die Zusammensetzung der koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V mit Rechenwerten (G^E -Ansatz nach UNIQUAC, Wechselwirkungsparameter siehe Tab. E.12).

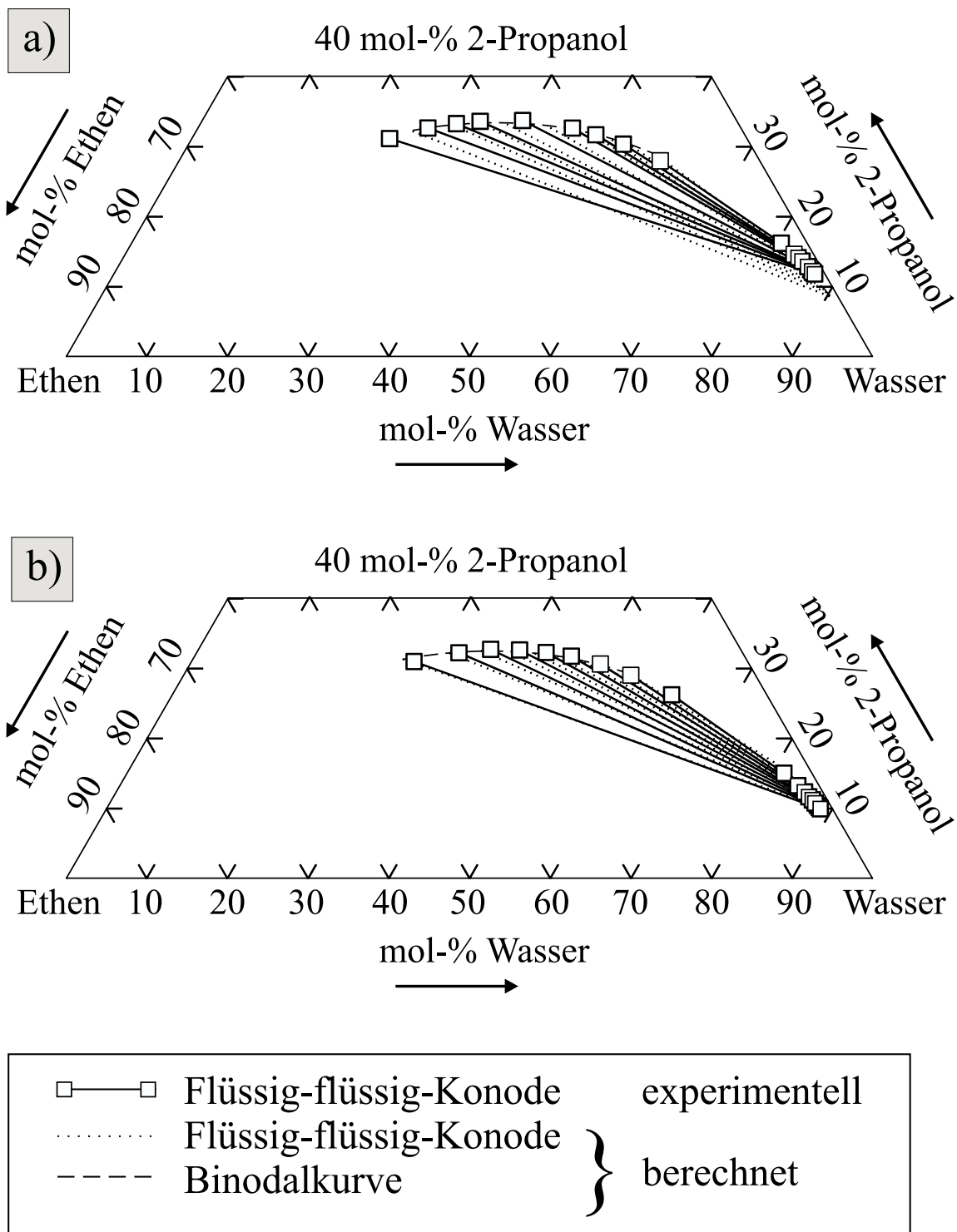


Abb. E.24: Ethen + Wasser + 2-Propanol bei 293 K (a) und 333 K (b): Vergleich von Messwerten (vorliegende Arbeit) für die Zusammensetzung der koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V mit Rechenwerten (G^E -Ansatz nach UNIQUAC, Wechselwirkungsparameter siehe Tab. E.12).

- **Kohlendioxidhaltige ternäre Systeme**

Tab. E.14: Wechselwirkungsparameter des UNIQUAC-Modells aus Anpassung an Messwerte von „ L_1L_2 -Konoden“ im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Grundsystems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol.

Komp. 1	Komponente 2			
	CO ₂		Wasser	
	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$	$a_{1,2}/K$	$a_{2,1}/K$
Wasser	10000 ^{a)}	10000 ^{a)}	-	-
1-Propanol	-496.7	5616	203.0	34.67

^{a)}Zur Reduzierung der Parameter wurde den Wechselwirkungsparametern a_{ij} ein Wert von 10000 K zugewiesen. Dadurch hat der entsprechende Energieparameter Ψ_{ij} keinen Einfluss mehr auf die Berechnung des residuellen Beitrags zum Aktivitätskoeffizienten.

Tab. E.15: Vergleich von Messwerten für die „ L_1L_2 -Konoden“ im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des ternären Grundsystems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol mit Rechenwerten für das UNIQUAC-Modell (Wechselwirkungsparameter siehe Tab. E.14)

System	T K	N_D	L_1			L_2		
			$\Delta x_1/x_1$	$\Delta x_2/x_2$	$\Delta x_3/x_3$	$\Delta x_1/x_1$	$\Delta x_2/x_2$	$\Delta x_3/x_3$
%								
Kohlendioxid (1) + Wasser (2) + 1-Propanol (3)	303-333	27	12.5	1.7	17.9	5.8	3.3	2.8

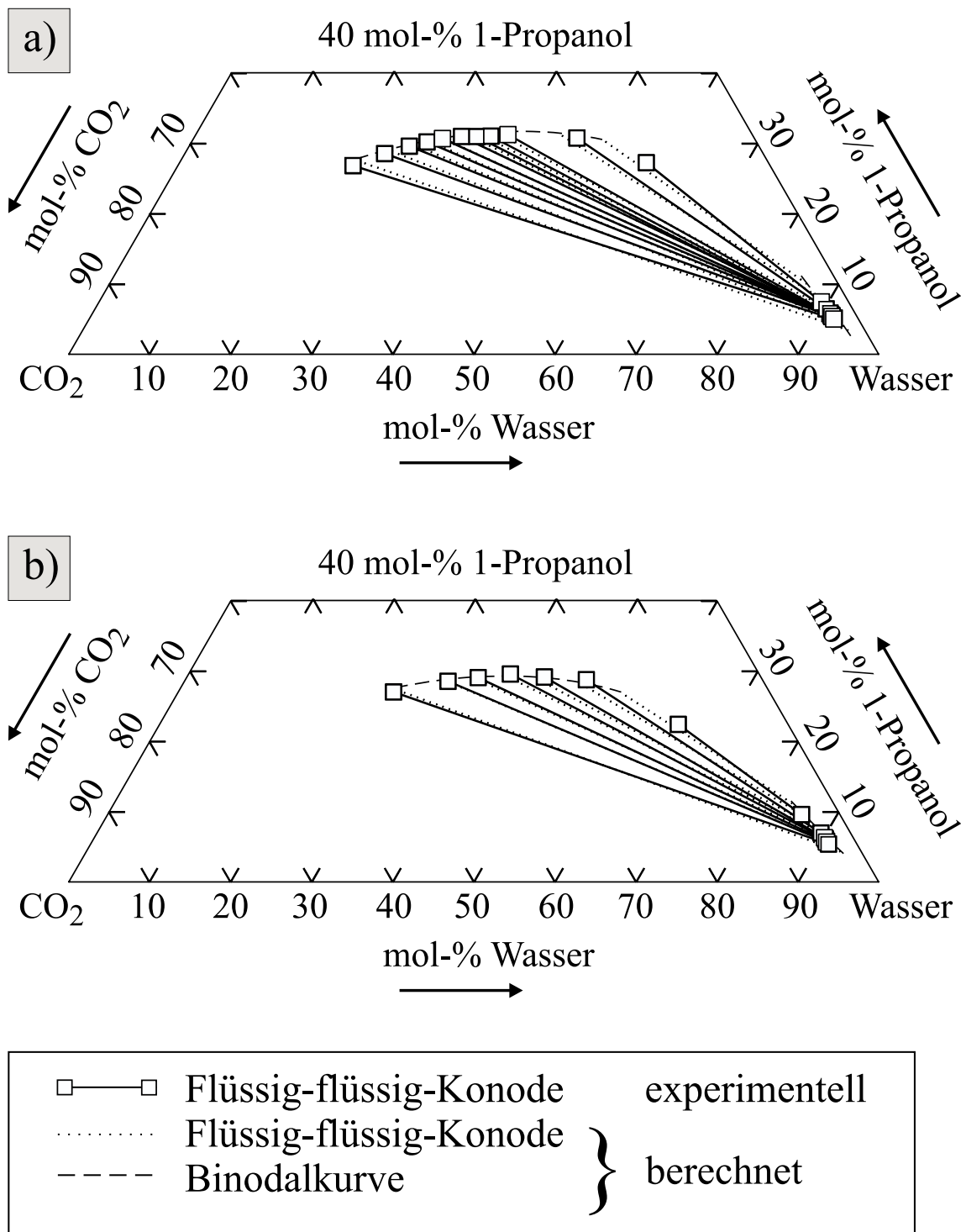


Abb. E.25: Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol bei 293 K (a) und 333 K (b): Vergleich von Messwerten (vorliegende Arbeit) für die Zusammensetzung der koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V mit Rechenwerten (G^E -Ansatz nach UNIQUAC, Wechselwirkungsparameter siehe Tab. E.14).

E.2.3 Ergebnisse der Modellierung der Naturstoffverteilung mit der Kombination von EoS und UNIQUAC- G^E -Ansatz

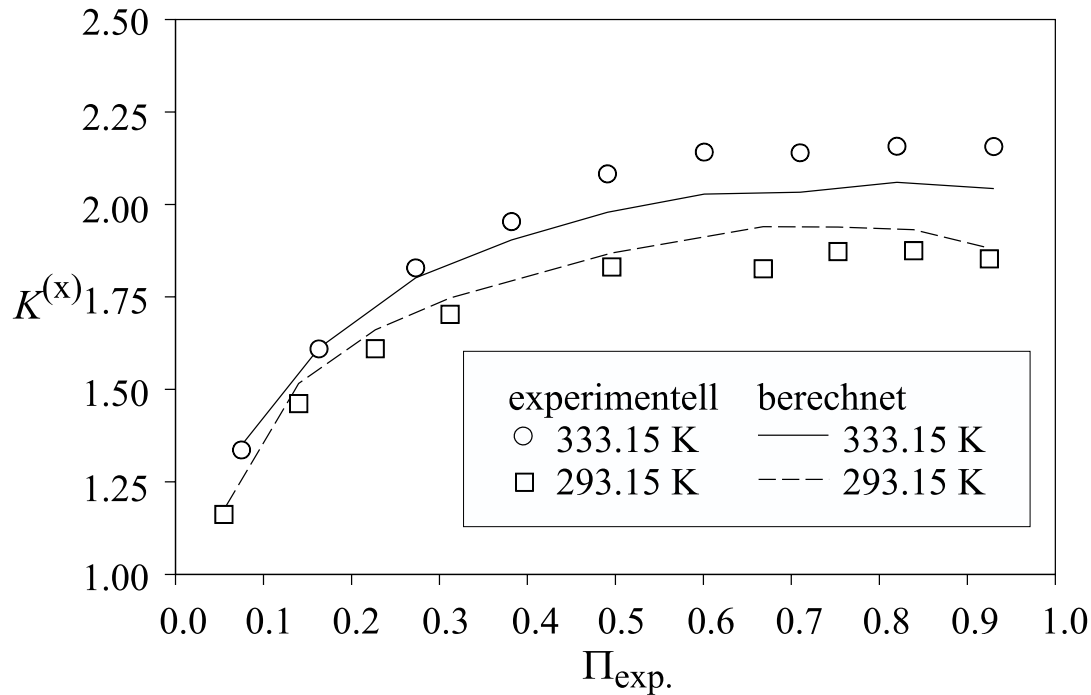


Abb. E.26: Verteilungskoeffizient $K^{(x)}$ von 2,5-Hexandiol zwischen koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (UNIQUAC- G^E -Ansatz mit reduzierter Parameterzahl). (Parameter siehe Tab. E.9)

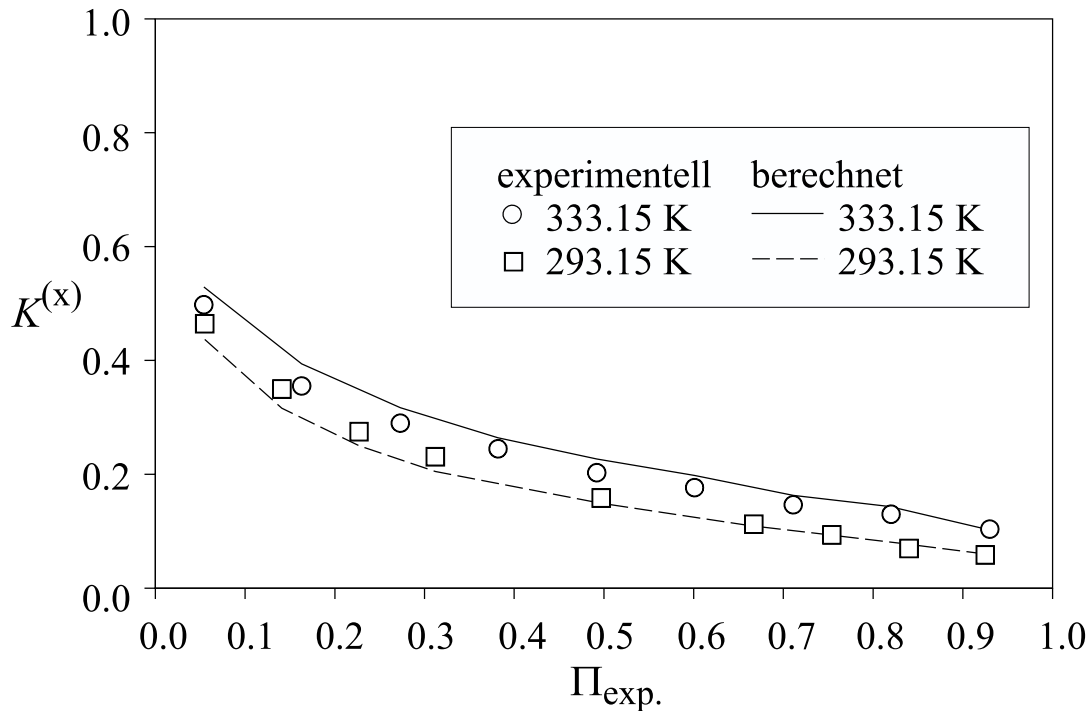


Abb. E.27: Verteilungskoeffizient $K^{(x)}$ von N-Acetyl-Glucosamin zwischen koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (UNIQUAC- G^E -Ansatz mit reduzierter Parameterzahl). (Parameter siehe Tab. E.9)

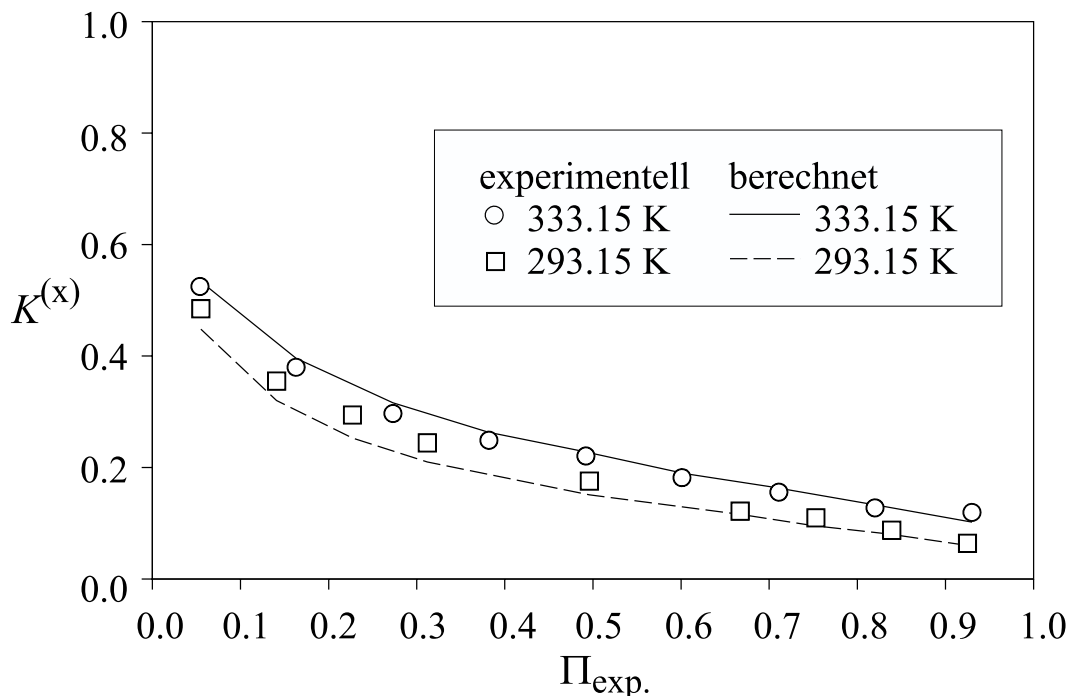


Abb. E.28: Verteilungskoeffizient $K^{(x)}$ von N-Acetyl-Mannosamin zwischen koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (UNIQUAC- G^E -Ansatz mit reduzierter Parameterzahl). (Parameter siehe Tab. E.9)

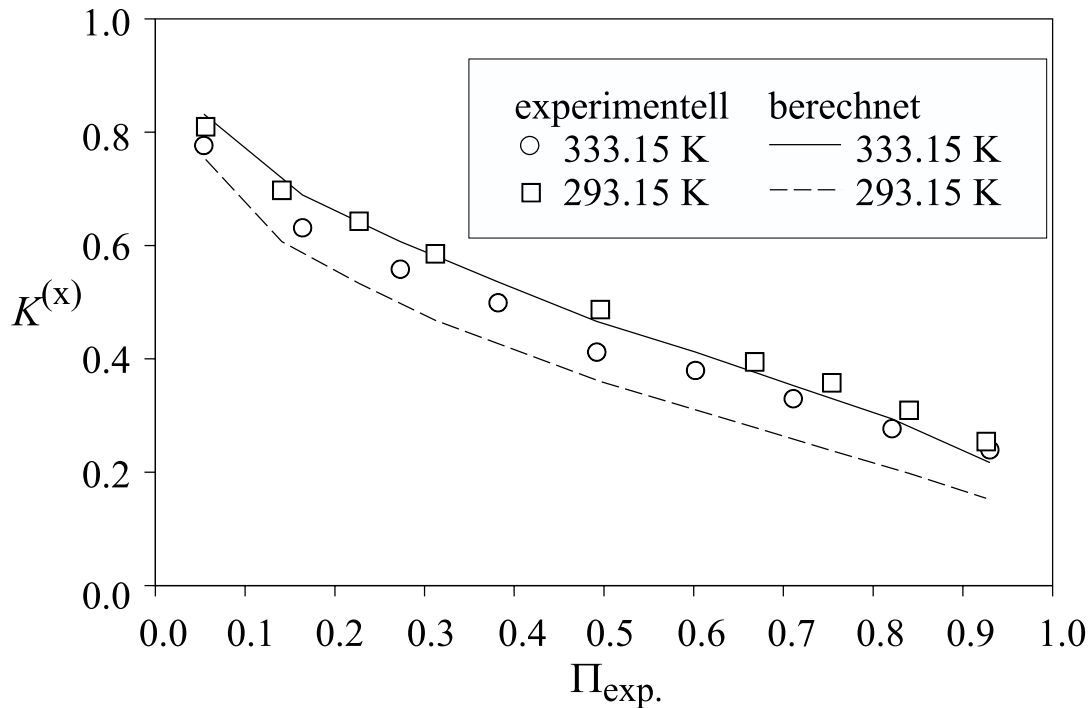


Abb. E.29: Verteilungskoeffizient $K^{(x)}$ von D-Phenylalanin zwischen koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (UNIQUAC- G^E -Ansatz mit reduzierter Parameterzahl). (Parameter siehe Tab. E.9)

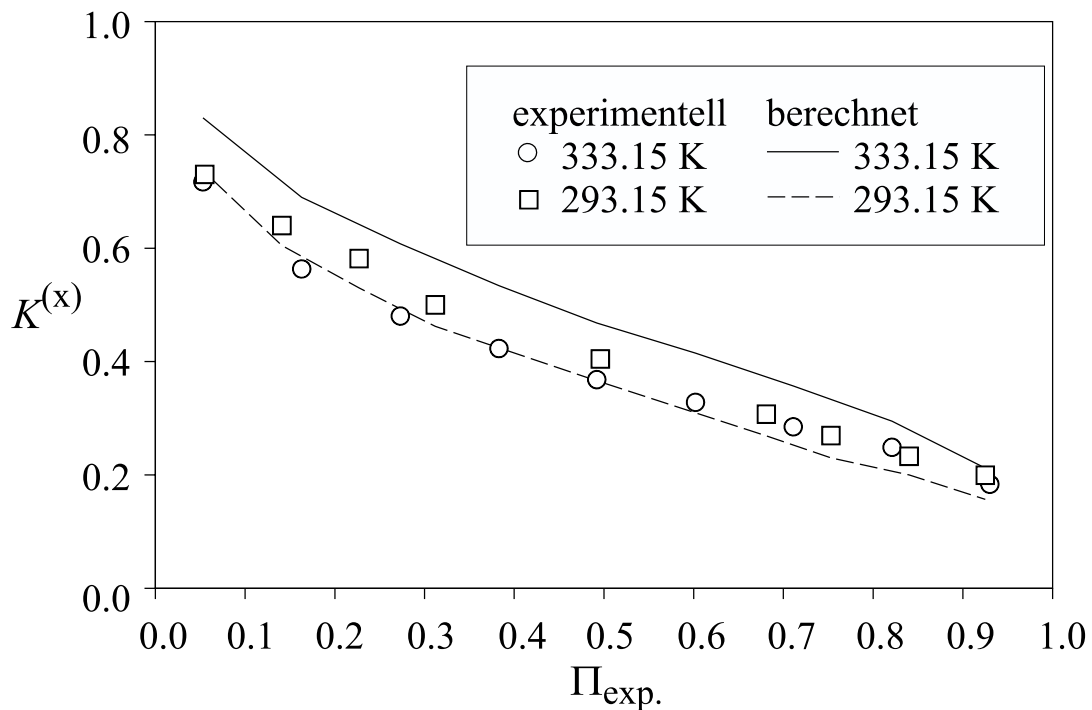


Abb. E.30: Verteilungskoeffizient $K^{(x)}$ von L-Phenylalanin zwischen koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Ethen + Wasser + 2-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (UNIQUAC- G^E -Ansatz mit reduzierter Parameterzahl). (Parameter siehe Tab. E.9)

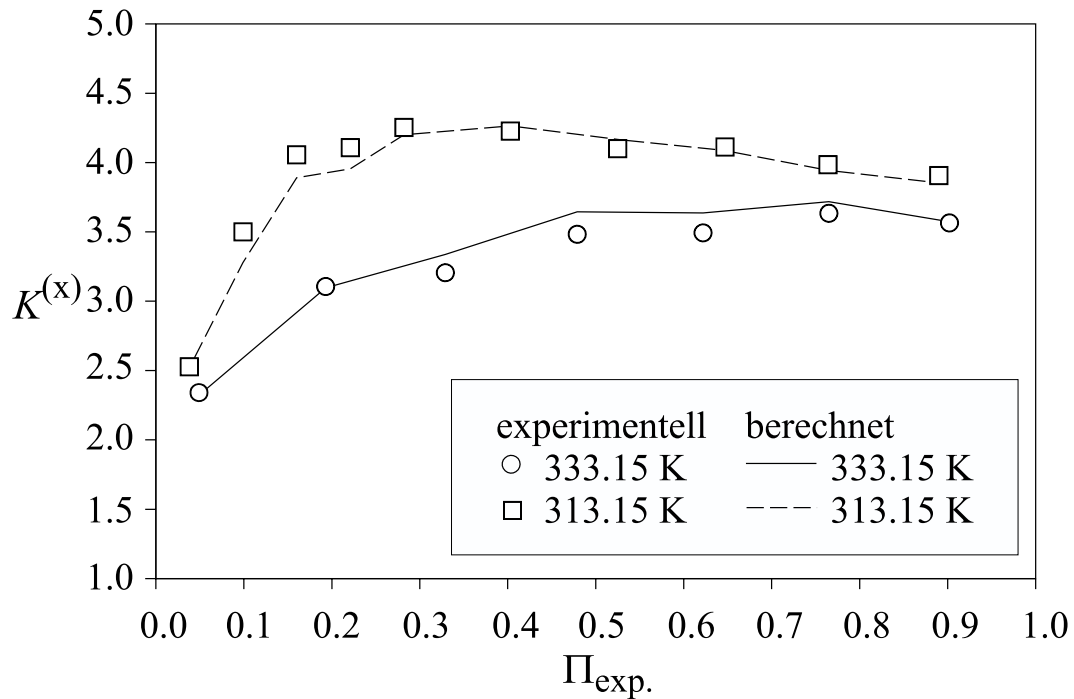


Abb. E.31: Verteilungskoeffizient $K^{(x)}$ von Maltol zwischen koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (UNIQUAC- G^E -Ansatz mit reduzierter Parameterzahl). (Parameter siehe Tab. E.11)

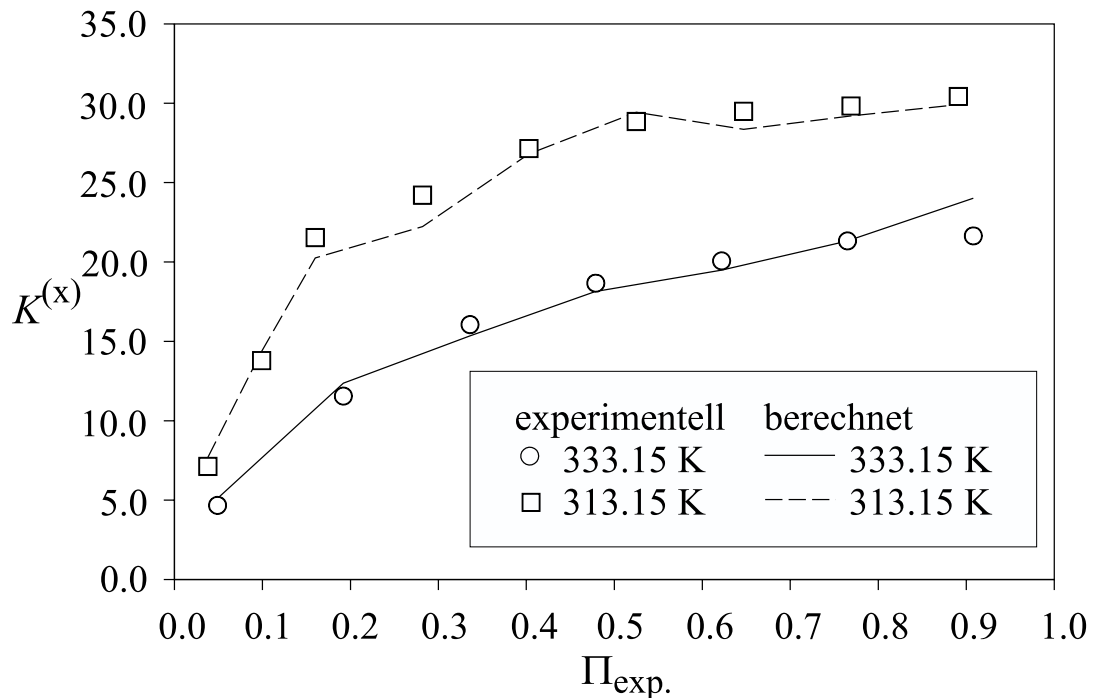


Abb. E.32: Verteilungskoeffizient $K^{(x)}$ von Methylanthranilat zwischen koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (UNIQUAC- G^E -Ansatz mit reduzierter Parameterzahl). (Parameter siehe Tab. E.11)

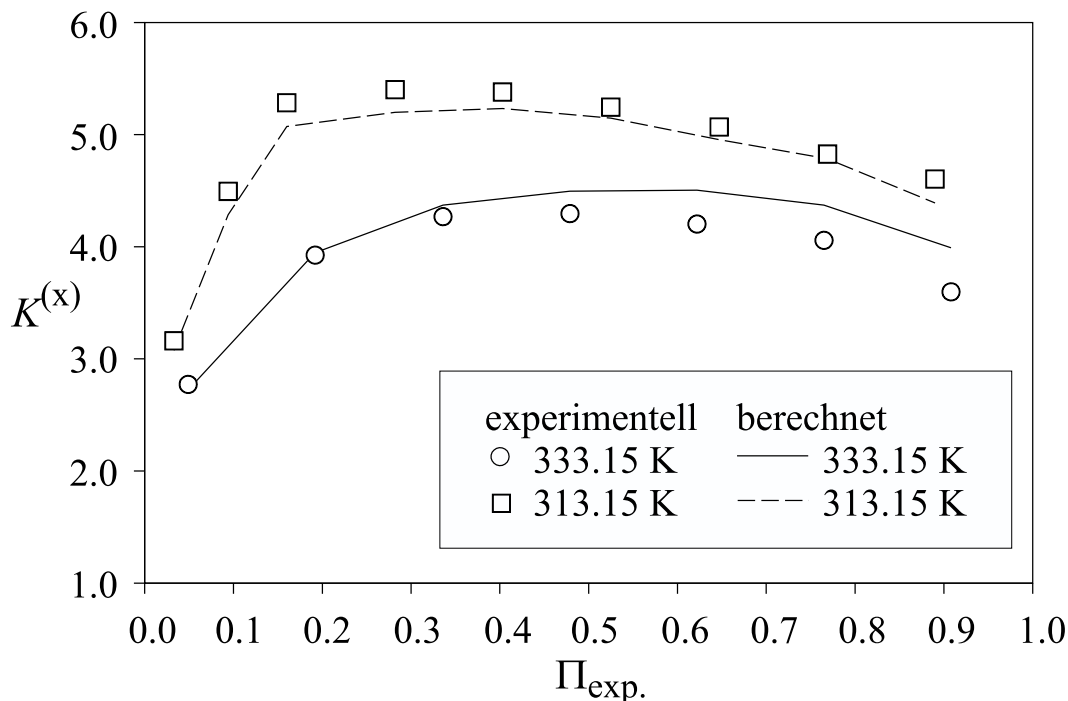


Abb. E.33: Verteilungskoeffizient $K^{(x)}$ von Salicylalkohol zwischen koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V des Systems Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol: Vergleich von Mess- mit Rechenwerten (UNIQUAC- G^E -Ansatz mit reduzierter Parameterzahl). (Parameter siehe Tab. E.11)

E.2.4 Programme und Algorithmen zur Beschreibung der Naturstoffverteilung mit dem kombinierten EoS + G^E -Ansatz

Im Folgenden werden die beiden Programme, die zur Beschreibung der „ L_1L_2 -Konoden“ des ternären Dreiphasengleichgewichts L_1L_2V und zur Beschreibung der Naturstoffverteilung auf die im Dreiphasengleichgewicht koexistierenden flüssigen Phasen verwendet wurden, vorgestellt:

Zur Beschreibung der „ L_1L_2 -Konoden“ des ternären Grundsystems wurde ein auf der Basis des UNIQUAC- G^E -Ansatzes größtenteils von Albert (1998) entwickeltes Programm benutzt. Zur Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter wird hierbei die relative Abweichung der Aktivitäten a_i jeder Komponente i zwischen der wasserreichen Phase L_1 und der an organischem Lösungsmittel reichen Phase L_2 für alle „ L_1L_2 -Konoden“ k eines ternären Grundsystems minimiert:

$$\sum_{k=1}^{N_D} \sum_{i=1}^{i=3} \left| \frac{a_i^{(L_1)} - a_i^{(L_2)}}{a_i^{(L_1)}} \right|_k = \min. \quad (\text{E.1})$$

Zur Beschreibung der Naturstoffverteilung auf die koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V wurde ein von Adrian (1997) entwickeltes Programm, in

welches Teile der Routinen von Albert (1998) implementiert sind, eingesetzt. In diesem Fall wird nur die Isoaktivität des Naturstoffes unter der Voraussetzung beachtet, dass sich die Aktivitäten der Komponenten des ternären Grundsystems in einer flüssigen Phase durch Zugabe eines in unendlicher Verdünnung vorliegenden Naturstoffes kaum verändern. Als zu minimierende Zielfunktion wurde Glg. (E.2) verwendet, wobei der Verteilungskoeffizient des Naturstoffes ($K_{NA,ber.}^{(x)}$) über Glg. (E.3) bestimmt wurde.

$$\sum_{k=1}^{N_D} \left| \frac{K_{NA,exp.}^{(x)} - K_{NA,ber.}^{(x)}}{K_{NA,exp.}^{(x)}} \right|_k = \min. \quad (E.2)$$

$$K_{NA,ber.}^{(x)} = \frac{x_{NA}^{(L_2)}}{x_{NA}^{(L_1)}} = \frac{\gamma_{NA}(T, x_{Gas}^{(L_1)}, x_{Wasser}^{(L_1)}, x_{org.LM}^{(L_1)}, x_{NA}^{(L_1)})}{\gamma_{NA}(T, x_{Gas}^{(L_2)}, x_{Wasser}^{(L_2)}, x_{org.LM}^{(L_2)}, x_{NA}^{(L_2)})} \quad (E.3)$$

In der Tab. E.16 sind die hier vorgestellten Programme inklusive einiger Ergänzungen zusammengestellt.

Tab. E.16: Programme, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Beschreibung (mittels G^E -Ansatz) der Naturstoffverteilung auf die koexistierenden flüssigen Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V eingesetzt wurden.

Name	Beschreibung
llemin ^{a)}	Programm zur Korrelation binärer Wechselwirkungsparameter zur Beschreibung der „ L_1L_2 -Konoden“ des ternären Grundsystems mit Hilfe eines UNIQUAC- G^E -Ansatzes. Hinweis: Die Ergebnisse der Korrelation werden automatisch graphisch und tabellarisch ausgegeben.
anpu ^{b)}	Programm zur Anpassung von Wechselwirkungsparametern des UNIQUAC- G^E -Modells an ausschließlich bei unendlicher Verdünnung vorliegende Messdaten zur Verteilung von Naturstoffen auf koexistierende flüssige Phasen im Dreiphasengleichgewicht L_1L_2V . Hinweise: Bei der Anpassung kann durch Variation des „STPMX“-Parameters, der im Programm zur Anpassung benutzten NAG-Routine E04FCF, ein globales Minimum gefunden werden. Mit dem gleichen Programm können auch die erzielten Korrelationsergebnisse graphisch und tabellarisch ausgegeben werden.

^{a)}Albert (1998)

^{b)}Adrian (1997)

F Liste der betreuten Studien- und Diplomarbeiten

Es wurden keine entsprechenden Arbeiten betreut.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum: 18.02.1970
Geburtsort: Hannover
Familienstand: ledig

Schulbildung

1976-1980 Grundschole Osterberg in Garbsen
1980-1982 Orientierungsstufe Garbsen
1982-1989 Johannes-Kepler-Gymnasium in Garbsen
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Mai 1989)

Grundwehrdienst

1989-1990 Lufttransportgeschwader 62 in Wunstorf

Studium

1990-1996 Studium des Chemieingenieurwesens an der TU Clausthal
Schwerpunktfächer: Thermische Verfahrenstechnik
Bioverfahrenstechnik
Abschluss: Diplom-Ingenieur (Nov. 1996)

1994-1995 Einjähriger Master of Science (MSc) Kursus in „Bioreactor Systems“ an der University of Manchester Institute of Science and Technology (U.M.I.S.T.), England.
Abschluss: Master of Science (Juni 1996)

Berufliche Tätigkeit

Januar 1997-
Januar 2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Lehrstuhl für Technische Thermodynamik
Prof. Dr.-Ing. G. Maurer
Universität Kaiserslautern

Januar 2002-
Januar 2003 Promotionsstudent an der Universität Kaiserslautern,
Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik