

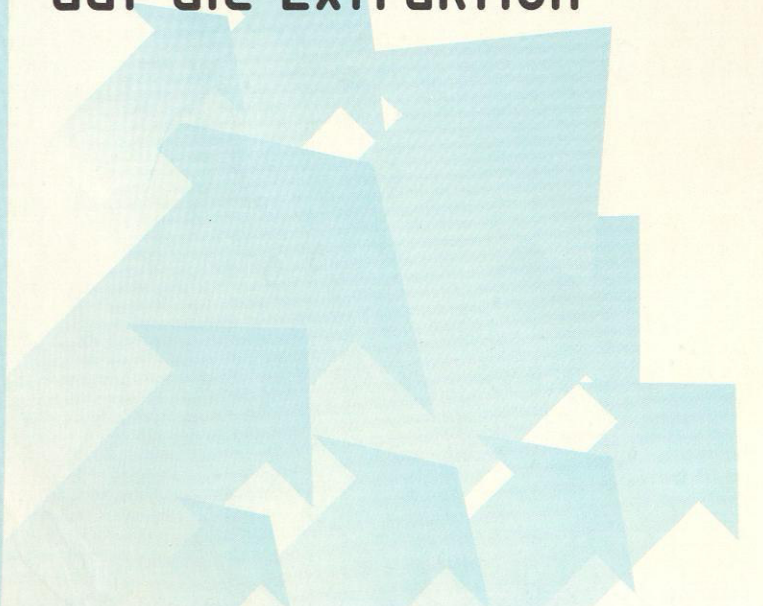
Reihe 3

Verfahrenstechnik

Dipl.-Ing. Armin Beier,
Neunburg vorm Wald

Nr. 808

Fluide Hochdruck- Mehrphasen- gleichgewichte und ihre Auswirkungen auf die Extraktion





Fortschritt-Berichte VDI

Reihe 3

Verfahrenstechnik

Dipl.-Ing. Armin Beier,
Neunburg vorm Wald

Nr. 808

Fluide Hochdruck- Mehrphasen- gleichgewichte und ihre Auswirkungen auf die Extraktion

Sehr geehrter Herr Prof. Hase,
mit diesem Exemplar meiner
Dissertation möchte ich mich
nachmal aufs herzlichste bei
Ihnen für die immer fruchtbarere
Zusammenarbeit bedanken, durch
die ich sowohl menschlich als
auch fachlich unheimlich profitieren
konnte.

Ihr

Armin Beier

VDI Verlag

Beier, Armin

Fluide Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte und ihre Auswirkungen auf die Extraktion

Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 808. Düsseldorf: VDI Verlag 2004.

150 Seiten, 77 Bilder, 19 Tabellen.

ISBN 3-18-380803-X, ISSN 0178-9503,

€ 49,00 / VDI-Mitgliederpreis € 44,10.

Für die Dokumentation: Hochdruck – Überkritisch – Trikritisch – Mehrphasengleichgewichte – Phasendiagramme – Vierphasengleichgewichte – Kohlendioxid-Wasser-Alkohol – Extraktion – Messwerte – Simulation

Die Hochdruckextraktion mit Hilfe überkritischen Kohlendioxids ist ein anerkanntes Stofftrennverfahren. Für die Beherrschung dieses Verfahrens ist die exakte Kenntnis des Phasenverhaltens des zugrunde liegenden Stoffsystems unabdingbar. Unter erhöhten Drücken zeigen fluide Gemische Phasenzufälle, welche unter Normalbedingungen nicht beobachtet werden. Neben kritischen Phänomenen wurden in Gemischen aus Kohlendioxid, Wasser und Alkoholen fluide Vierphasengleichgewichte nachgewiesen, deren Bildungsmechanismus zwar theoretisch bekannt, jedoch experimentell bisher noch nicht nachgewiesen wurde. Diese Mehrphasengleichgewichte wurden sowohl experimentell als auch durch Simulation bestimmt. Das Auftreten von Mehrphasengleichgewichten führt zu Einschränkungen in der Prozessführung. Die Wahl der kontinuierlichen Phase im Extraktionsapparat ist hierbei vorbestimmt.

Die Reihen der FORTSCHRITT-BERICHTE VDI:

- | | | | |
|----|---|----|--|
| 1 | Konstruktionstechnik/Maschinenelemente | 13 | Fördertechnik/Logistik |
| 2 | Fertigungstechnik | 14 | Landtechnik/Lebensmitteltechnik |
| 3 | Verfahrenstechnik | 15 | Umweltechnik |
| 4 | Bauingenieurwesen | 16 | Technik und Wirtschaft |
| 5 | Grund- und Werkstoffe/Kunststoffe | 17 | Biotechnik/Medizintechnik |
| 6 | Energietechnik | 18 | Mechanik/Bruchmechanik |
| 7 | Strömungstechnik | 19 | Wärmetechnik/Kältetechnik |
| 8 | Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik | 20 | Rechnerunterstützte Verfahren
(CAD, CAM, CAE, CAP, CAQ, CIM, ...) |
| 9 | Elektronik/Mikro- und Nanotechnik | 21 | Elektrotechnik |
| 10 | Informatik/Kommunikation | 22 | Mensch-Maschine-Systeme |
| 11 | Schwingungstechnik | | |
| 12 | Verkehrstechnik/Fahrzeugtechnik | | |

D 93

© VDI Verlag GmbH · Düsseldorf 2004

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Fotokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, im Internet und das der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 0178-9503

ISBN 3-18-380803-X

Vorwort

Das vorliegende Buch ist das Ergebnis meiner wissenschaftlichen Tätigkeit als Assistent am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt hierbei vor allem Herrn Prof. Dr. E.h. mult. Dr.-Ing. K. Stephan und Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Hasse für die Möglichkeit, die Untersuchungen am Institut durchführen zu können, sowie die hervorragende fachliche Betreuung. Sowohl der von ihnen gewährte Freiraum als auch die stets konstruktiven Diskussionen und Anregungen bildeten die unverzichtbare Grundlage für den erzielten Erfolg.

Zudem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Leitner und seinen ehemaligen Mitarbeitern am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr bedanken. Durch die Bereitstellung der Versuchsanlage und die Unterstützung beim notwendigen Umbau ebnete er den Weg für den verfahrenstechnischen zweiten Teil dieser Arbeit. Darüber hinaus danke ich ihm für die Übernahme des Koreferats.

Ferner danke ich allen Kolleginnen und Kollegen am Institut für die hervorragende Zusammenarbeit und das stets angenehme Arbeitsklima, in dem nicht nur fachliche Themen eine Rolle spielten. Stellvertretend möchte ich hierbei Herrn Dr.-Ing. M. Tamm hervorheben. Die gemeinsam mit ihm durchgeführten Vorlesungen trugen wesentlich zur Bereicherung meiner beruflichen Erfahrung auch im Umgang mit dem wissenschaftlichen Nachwuchs bei. Außerdem möchte ich mich bei Herrn Dr. Jegor Kuranov von der Universität St. Petersburg für die fachliche Unterstützung bedanken.

Weiterhin waren zahlreiche Studierende als wissenschaftliche Hilfskräfte und durch Studien- und Diplomarbeiten am Erfolg dieser Arbeit beteiligt.

Letztlich möchte ich mich bei der Deutschen Forschungsgesellschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 412 "Rechnergestützte Modellierung und Simulation zur Analyse, Synthese und Führung verfahrenstechnischer Prozesse" bedanken.

Neunburg vorm Wald, im Januar 2004

Armin Beier

Für Alexandra.

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen	VIII
1 Einleitung	1
2 Thermodynamische Grundlagen	3
2.1 Modellierung des Phasengleichgewichts	3
2.1.1 Phasengleichgewichtsbedingungen	3
2.1.2 Stabilitätskriterien	5
2.1.3 Kritische Phänomene	10
2.1.4 Thermische Zustandsgleichungen	11
2.1.5 Mischungsregeln	13
2.2 Beispiele für Mehrphasen-Gleichgewichte	16
2.2.1 Phasenregel	16
2.2.2 Dreiphasen-Gleichgewichte	17
2.2.3 Trikritische Punkte	22
2.2.4 Vierphasen-Gleichgewichte	30
2.3 Klassifizierung von Gemischen	38
2.3.1 Binäre Gemische	38
2.3.2 Ternäre Gemische	41

3 Hochdruck-Phasengleichgewichte	44
3.1 Experimente	44
3.1.1 Untersuchte Stoffsysteme	44
3.1.2 Versuchsanlage	45
3.1.3 Messwerterfassung	51
3.2 Versuchsergebnisse	56
3.2.1 System Kohlendioxid-1-Hexanol	57
3.2.2 System Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol	60
3.2.3 Vierphasenlinien	67
3.3 Modellierung und Simulation	71
3.3.1 Ermittlung der Modellparameter	71
3.3.2 Fortsetzungsmethode	73
3.3.3 Ergebnisse	74
3.4 Diskussion	85
4 Hochdruckextraktion	91
4.1 Experimente	91
4.1.1 Versuchsanlage	91
4.1.2 Meßwerterfassung	94
4.1.3 System Kohlendioxid-Wasser-Aceton	96
4.2 Versuchsergebnisse	98
4.3 Modellierung und Simulation	103
4.3.1 Stufenmodell	103
4.3.2 Simulationen	109
5 Zusammenfassung	115

A	Ergänzungen zu den experimentellen Daten	117
A.1	Gaschromatographische Analyse	117
A.1.1	Analysemethode	117
A.1.2	Kalibrierung	118
A.2	Hochdruckextraktion	121
B	Stoffdaten	124
B.1	Reinstoffe	124
B.2	Binäre Gemische	125
C	Maxwell-Kriterium	126
D	Mathematische Grundlagen	129
D.1	Legendre-Transformation	129
D.2	Lösung der Isofugazitätsbedingung	130
D.2.1	Standardmethoden	130
D.2.2	Intervallmethode	132

Formelzeichen

Lateinisch

<i>a</i>	Energieparameter der RKS-Zustandsgleichung	$m^6 \text{ Pa/mol}^2$
<i>A</i>	dimensionsloser Parameter der RKS-Zustandsgleichung	—
<i>b</i>	Hartkugel-Parameter der RKS-Zustandsgleichung (Kovolumen)	m^3/mol
<i>B</i>	dimensionsloser Parameter der kubischen RKS-Zustandsgleichung	—
<i>C</i>	asymmetrischer Gemischparameter der Mischungsregel nach Huron und Vidal	$m^3 \text{ Pa/mol}$
<i>d</i>	Operator für totales Differential	—
<i>D</i>	Abstand der Tangentenebene an die Zustandsfläche der freien Enthalpie	J/mol
<i>f</i>	Fugazität	Pa
<i>G</i>	freie Enthalpie	J
\bar{G}	molare freie Enthalpie	J/mol
<i>G'</i>	erste Legendre-Transformierte der freien Enthalpie	J/mol
<i>H</i>	Enthalpie	J
\bar{H}	molare Enthalpie	J/mol
\mathfrak{J}	Jacobi-Matrix	—
<i>K</i>	Anzahl der Gemischkomponenten	—
K_k	Verteilungskoeffizient der Komponente <i>k</i>	—
<i>M</i>	molare Masse	g/mol
<i>m</i>	Parameter der Entwicklung für $\alpha(T)$ nach Sandarusi	—
<i>n</i>	Parameter der Entwicklung für $\alpha(T)$ nach Sandarusi	—

n_{kr}	Anzahl der kritischen Gleichgewichtsphasen	—
N	Stoffmenge	<i>mol</i>
\dot{N}	Molenstrom	<i>mol/s</i>
p	Druck	<i>Pa</i>
P	Anzahl der Gleichgewichtsphasen	—
r	Proportionalitätsfaktor der gaschromatographischen Analyse	—
R	allgemeine Gaskonstante	<i>J/(mol K)</i>
R	Responsefaktor der gaschromatographischen Analyse	<i>mol/m²</i>
R_{el}	elektrischer Widerstand	Ω
S	Entropie	<i>J/K</i>
\bar{S}	molare Entropie	<i>J/(mol K)</i>
T	Temperatur	<i>K</i>
U	innere Energie	<i>J</i>
U_{el}	elektrische Spannung	<i>V</i>
V	Volumen	<i>m³</i>
\bar{V}	molares Volumen	<i>m³/mol</i>
V_k	partiell molares Volumen	<i>m³/mol</i>
\dot{V}	Volumenstrom	<i>m³/s</i>
x	Molanteil	<i>mol/mol</i>
x^*	lösemittelfreier Molanteil	<i>mol/mol</i>
z	Gesamtmolanteil im Gemisch	<i>mol/mol</i>
Z	Realgasfaktor	—
Z_f	Anzahl der thermodynamischen Freiheitsgrade	—

Griechisch

α	Symmetrischer Gemischparameter der Mischungsregel nach Huron und Vidal	—
$\alpha(T)$	Temperaturfunktion des Energieparameters der RKS-Zustandsgleichung	—
δ	Operator für Variation erster Ordnung	—
∂	Operator für partielles Differential	—
Δ	Operator für finite Differenzen	—
Λ	Konstanter Faktor der Mischungsregel nach Huron und Vidal	—

λ	Parameter der Gleichung für die Vierphasenlinie	Pa
μ	Chemisches Potential	J/mol
φ	Fugazitätskoeffizient	—
ρ	Dichte	kg/m ³
Ψ	Phasenanteil	—

Hochgestellte Indices

<i>exp</i>	experimentell
<i>E</i>	Exzessgröße
(<i>E</i>)	Extraktphase
(<i>i</i>)	Phasenindex
[<i>i</i>]	Grad der Legendretransformation
<i>id</i>	ideale Gasphase
(<i>M</i>)	Mischphase
(<i>R</i>)	Raffinatphase
<i>S</i>	Reinstoff bei Sättigung
<i>sim</i>	berechnet

Tiefgestellte Indices

∞	Zustandsgröße bei unendlichem Druck
0	Zustandsgröße der reinen Komponente
<i>3PhGG</i>	Zustandsgröße im Dreiphasen-Gleichgewicht
<i>4PhGG</i>	Zustandsgröße im Vierphasen-Gleichgewicht
<i>j</i>	Stufenindex
<i>k</i>	Komponentenindex
<i>kr</i>	Größe am kritischen Punkt
<i>l</i>	Komponentenindex
<i>OKEP</i>	Zustandsgröße am oberen kritischen Endpunkt der Vierphasenlinie

Kapitel 1

Einleitung

Verfahren der Hochdrucktechnik wurden zum ersten Mal in die industrielle Praxis umgesetzt, als Haber und Bosch im Jahre 1913 Ammoniak aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff bei einem Druck von 25 MPa synthetisierten. Auf dem Gebiet der Trenntechnik wurde in den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts ein erstes Patent auf ein Verfahren zur extraktiven Gewinnung von Naturstoffen mittels überkritischer Gase vergeben [79]. Seither wird die Hochdruckextraktion, die auch als überkritische Fluidextraktion (Supercritical Fluid Extraction, kurz SFE) bezeichnet wird, vor allem in der Lebensmitteltechnologie eingesetzt, da durch die Verwendung überkritischer Gase auf physiologisch bedenkliche Lösungsmittel verzichtet werden kann. Typische Anwendungen sind die Entkoffeinierung von Kaffee[17], die Extraktion von Hopfen [23, 70] oder Gewürzen [69] und in letzter Zeit auch die schonende Entalkoholisierung von Wein [22]. In der Forschung wird intensiv nach weiteren Einsatzgebieten überkritischer Stoffe gesucht, die sich von Anwendungen in der Kunststofftechnik über die Verwendung als Reaktionsmedium [37] bis hin zur Produktion von feinst zerstäubten Nanopartikeln [67] erstrecken.

All diesen Verfahren ist gemeinsam, daß sie auf dem Einsatz von hochverdichteten Gasen basieren. Einer der dabei am häufigsten eingesetzten Stoffe ist Kohlendioxid (CO_2). Der kritische Punkt von Kohlendioxid liegt bei $T_{kr} = 304,2 \text{ K}$, $p_{kr} = 7,39 \text{ MPa}$ und $\rho_{kr} = 468 \text{ kg/m}^3$ [2]. Bei Drücken und Temperaturen oberhalb dieses Punktes findet kein diskontinuierlicher Phasenübergang von flüssig nach gasförmig mehr statt. Vielmehr kann in diesem Bereich die Dichte kontinuierlich von flüssigkeitsähnlich zu gasähnlich variiert werden. Da die Lösungseigenschaften eines Stoffes u.a. direkt mit dessen Dichte korrelieren, werden überkritische Gase somit zu flexibel anpaßbaren Lösungsmitteln. In Verbindung mit den im Vergleich zu reinen Flüssigkeiten hohen Diffusionskoeffizienten eignen sich überkritische Fluide gut zur Trennung fluider Gemische. Im Falle von Kohlendioxid kommt die Eigenschaft hinzu, daß der kritische Punkt bei sehr niedrigen Temperaturen liegt, wodurch bei temperaturempfindlichen Wertstoffen eine schonende Trennung ermöglicht wird. Eine Anwendung dieser Eigenschaften ist z. B. die von Chrisechoou vorgeschlagene extraktive Trennung des Racemats eines pharmazeutischen Produktes [10, 11, 12].

Während bei der herkömmlichen Flüssig-Flüssig-Extraktion nur zwei Phasen im Gleich-

gewicht stehen, kann es bei Verwendung überkritischer Lösungsmittel vorkommen, daß zusätzliche fluide Phasen gebildet werden, die den Trennprozeß beeinflussen können. Wie frühe Untersuchungen von Snedeker [58] zeigten, kann es bereits bei Zumischung von nahekritischem Kohlendioxid zu einfachen binären Gemischen, z. B. aus Wasser und Aceton, zur Ausbildung eines fluiden Dreiphasen-Gleichgewichtes kommen. In einigen Fällen läßt sich das Auftreten solcher Phänomene aus dem Phasenverhalten der binären Randsysteme vorhersagen. Einige ternäre Gemische aus Kohlendioxid, Wasser und einem Alkohol bilden sogar fluide Vierphasen-Gleichgewichte aus, welche aus dem Verhalten der Zweistoffsysteme nicht direkt abzuleiten sind. Für die Auslegung extraktiver Trennverfahren ist es unabdingbar, über das ternäre Phasenverhalten des eingesetzten Gemisches exakt Bescheid zu wissen, um Gebiete mit derartigen Mehrphasen-Gleichgewichten meiden zu können. Es wäre daher wünschenswert, ein möglichst einfaches Vorhersagewerkzeug für das Auftreten solcher Zustände zu besitzen.

Daneben sind fluide Mehrphasen-Gleichgewichte für die Thermodynamik von Interesse, da sie Zustände mit geringer Anzahl thermodynamischer Freiheitsgrade darstellen. Der Informationsgehalt solcher Zustände wurde bereits von van Konynenburg und Scott [39] dazu benutzt, um eine Klassifikation von binären Gemischen vorzunehmen. Darauf aufbauend wurden mit Hilfe von mathematischen Modellen globale Phasendiagramme [15] für binäre Gemische entworfen, die in einer Art Landkarte das Phasenverhalten systematisch einteilen. Für eine ähnliche Einteilung ternärer Gemische existieren bereits erste Ansätze [7, 52].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit zwei Aspekten aus diesem Themenkomplex. Im ersten Teil (Kapitel 2 und 3) werden Ergebnisse aus systematischen Untersuchungen zum Phasenverhalten in ternären Gemischen aus Kohlendioxid, Wasser und einem Alkohol vorgestellt. In diesen fluiden Gemischen treten in technisch interessanten Zustandsbereichen Mehrphasenzerfälle auf. Während sich Kapitel 2 mit den thermodynamischen Grundlagen zu diesen Gleichgewichten befaßt, werden in Kapitel 3 die experimentellen Ergebnisse dargestellt und erläutert.

Gegenstand des zweiten Teils der Arbeit (Kapitel 4) ist die Auswirkung von Mehrphasen-Gleichgewichten auf technische Prozesse, hier im Speziellen auf die Hochdruckextraktion. Es wird ein mathematisches Modell vorgestellt, welches das Auftreten von drei fluiden Phasen in einem Extraktionsprozeß berücksichtigt. Ergebnisse aus Simulationen mit diesem Modell werden mit experimentellen Daten aus einer Hochdruckextraktionsanlage verglichen und daran die Auswirkungen des Dreiphasenzerfalles diskutiert. Die eigens zu diesem Zweck aufgebaute Anlage ermöglichte es mittels Schaugläsern, sowohl optisch-qualitative als auch analytische Ergebnisse zu erhalten.

Kapitel 2

Thermodynamische Grundlagen

Die in dieser Arbeit untersuchten Gemische aus Kohlendioxid, Wasser und Alkoholen zeigen im kritischen Zustandsbereich von reinem Kohlendioxid Mehrphasenzerfälle, welche für die Thermodynamik von Mischungen von besonderem Interesse sind. Bevor jedoch in diesem Kapitel genauer auf diese Zerfälle eingegangen wird, sollen zunächst die thermodynamischen Grundlagen zur mathematischen Modellierung von Phasengleichgewichten näher erläutert werden.

2.1 Modellierung des Phasengleichgewichts

2.1.1 Phasengleichgewichtsbedingungen

Die in der Verfahrenstechnik eingesetzten Modelle zur Simulation von thermischen Trennprozessen basieren auf der Berechnung von Phasengleichgewichten. Die dazu benötigten Gleichungen gehen auf das bereits von Clausius [14] formulierte allgemeine Gleichgewichtsprinzip

$$\delta S|_{U,V,N_k} = 0, \quad (2.1)$$

zurück, welches in Worten ausgedrückt bedeutet, daß in einem abgeschlossenen¹⁾ thermodynamischen System mit konstantem Volumen V solange irreversible Prozesse unter Erhöhung der Entropie S ablaufen, bis schließlich im Gleichgewicht ein Maximum erreicht wird.

Aus dieser allgemeinen Beziehung lassen sich mit Hilfe eines Gedankenexperiments [63] u.a. Gleichungen herleiten, die den Gleichgewichtszustand eines Systems in eindeutiger Weise beschreiben:

$$T = \text{konst.} \quad \text{Thermisches Gleichgewicht} \quad (2.2)$$

$$p = \text{konst.} \quad \text{Mechanisches Gleichgewicht} \quad (2.3)$$

$$\mu_k = \text{konst.}, \quad k = 1 \dots K \quad \text{Stoffliches Gleichgewicht} \quad (2.4)$$

¹⁾Ein abgeschlossenes System kann mit seiner Umgebung definitionsgemäß weder Energie noch Materie austauschen, was sich in der Konstanz seiner inneren Energie und in konstanten Stoffmengen der beteiligten Komponenten ausdrückt.

Hierin ist μ_k das chemische Potential der Komponente k . Besteht das System aus mehreren homogenen Teilen, die im folgenden als Phasen bezeichnet werden, so ergeben sich daraus die Beziehungen

$$T^{(i)} = T^{(i+1)} \quad (2.5)$$

$$p^{(i)} = p^{(i+1)} \quad (2.6)$$

$$\mu_k^{(i)} = \mu_k^{(i+1)}, \quad k = 1 \dots K. \quad (2.7)$$

Die in Klammern gesetzten Hochindices $i = 1 \dots I - 1$ kennzeichnen hierbei die einzelnen Phasen.

In der Praxis werden die ersten beiden Gleichungen (2.5) und (2.6) häufig in dieser Form nicht genutzt, sondern tauchen nur dahingehend auf, daß man im Phasengleichgewicht einheitliche Temperatur und einheitlichen Druck voraussetzt und diese aus Bilanzgleichungen berechnet oder als gegeben voraussetzt. Von besonderer Bedeutung sind dann die $K \cdot (I - 1)$ Beziehungen (2.7). Da die chemischen Potentiale von den Konzentrationen der einzelnen Komponenten abhängen, stellen sie eine Möglichkeit zur Verfügung, die Zusammensetzung der einzelnen Phasen zu berechnen.

Die Berechnung des chemischen Potentials erfolgt durch Integration der Maxwell'schen Beziehung

$$\left. \frac{\partial \mu_k}{\partial p} \right|_{T, N_k} = V_k \quad (2.8)$$

mit dem partiellen molaren Volumen V_k . Je nachdem, welcher Bezugspunkt für die Integration gewählt wird, ergeben sich unterschiedliche Berechnungsansätze. Der in dieser Arbeit gewählte Ansatz verwendet den Zustand des idealen Gases als Bezugspunkt. Nach Einführung der sogenannten Fugazität f_k einer Komponente k ergibt sich für das chemische Potential der allgemeine Ausdruck

$$\mu_k = \mu_{0k}(p, T) + RT \ln \frac{f_k}{p}, \quad (2.9)$$

wobei der erste Summand auf der rechten Seite, das chemische Potential der reinen Komponente k , nur von dem in allen Phasen konstanten Druck p und der konstanten Temperatur T abhängt. Damit lassen sich die Gleichungen (2.7) durch die sogenannten Isofugazitätsbeziehung

$$f_k^{(i)} = f_k^{(i+1)}, \quad k = 1 \dots K, \quad i = 1 \dots I - 1 \quad (2.10)$$

ersetzen.

Mit der Definition des Fugazitätskoeffizienten

$$\varphi_k := \frac{f_k}{p x_k}, \quad (2.11)$$

ergibt sich die in dieser Arbeit verwendete Form der stofflichen Gleichgewichtsbedingung

$$x_k^{(i)} \varphi_k^{(i)} = x_k^{(i+1)} \varphi_k^{(i+1)}, \quad k = 1 \dots K, \quad i = 1 \dots I - 1 \quad (2.12)$$

2.1.2 Stabilitätskriterien

Zur Herleitung der Gleichgewichtsbedingungen (2.5)-(2.7) aus Extremalprinzipien werden nur die ersten Ableitungen der thermodynamischen Potentialfunktionen wie z. B. der Entropie $S = S(U, V, n_1, \dots, n_k)$ herangezogen. Mathematisch ausgedrückt werden nur die stationären Punkte der Funktionen gesucht. Ob es sich bei diesen Punkten um Minima oder Maxima, oder in thermodynamischer Hinsicht um stabile/metastabile oder instabile Gleichgewichtszustände handelt, kann mit diesen Gleichungen nicht getestet werden. Um zu prüfen, ob ein stabiler bzw. metastabiler Zustand vorliegt, ist es nötig, die zweiten Variationen der Potentiale zu betrachten. So muß die Entropie in einem abgeschlossenen System bei gegebenem Volumen ein Maximum besitzen, was mit der Ungleichung

$$\delta^2 S|_{U, V, N_k} \leq 0 \quad (2.13)$$

bzw. aufgrund der Homogenität der Zustandsgröße Entropie mit

$$\delta^2 \bar{S}|_{U, V, x_k} \leq 0 \quad (2.14)$$

geprüft werden kann. Systeme, welche diese Bedingung erfüllen, werden als lokal stabil oder stabil hinsichtlich benachbarter Phasen bezeichnet. Die zweite Variation der Entropie läßt sich mathematisch als quadratische Form

$$\begin{aligned} \delta^2 S &= \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \delta U^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \delta V^2 + \sum_{k=1}^K \sum_{l=1}^K \frac{\partial^2 S}{\partial N_k \partial N_l} \delta N_k \delta N_l + \\ &+ 2 \sum_{k=1}^K \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N_k} \delta U \delta N_k + 2 \sum_{k=1}^K \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N_k} \delta V \delta N_k + \\ &+ 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \delta U \delta V \end{aligned} \quad (2.15)$$

interpretieren. Durch wiederholte Anwendung der Legendre-Transformation²⁾, welche formal einen Übergang zu einem anderen thermodynamischen Potential darstellt,

²⁾Die wichtigsten mathematischen Grundlagen zu dieser Transformation sind in Anhang D.1 zusammengefaßt.

läßt sich diese Bedingung für binäre Gemische in eine Formulierung auf Basis der freien Enthalpie

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial N_1^2} \right|_{p,T,N_2} \geq 0 \quad (2.16)$$

bzw.

$$\left. \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_1^2} \right|_{p,T} \geq 0 \quad (2.17)$$

überführen [63].

Neben dieser lokalen Stabilität wird von Gibbs noch der Begriff der Stabilität gegenüber nicht benachbarten Phasen oder globale Stabilität eingeführt. Eine Phase ist global instabil, wenn ein Zerfall in zwei oder mehrere Gleichgewichtsphasen möglich ist, welche die Phasengleichgewichtsbedingungen (2.5-2.7) und zusätzlich das Streben nach maximaler Entropie bzw. minimaler freier Enthalpie des Gesamtsystems erfüllen. Graphisch ist die Situation für ein binäres Gemisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

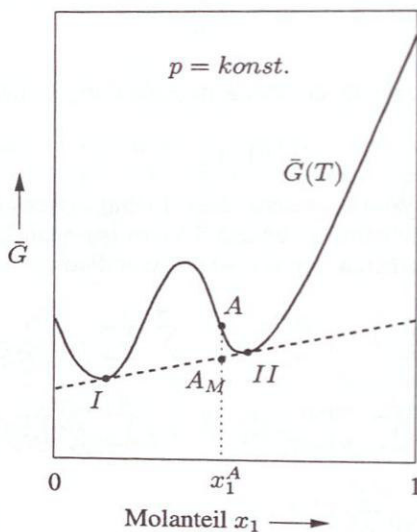


Abbildung 2.1: Graphische Darstellung einer global instabilen Phase eines binären Gemisches im \bar{G}, x -Diagramm ($\bar{G}_{A_M} < \bar{G}_A$)

Wie in [61] erläutert, erfüllen die beiden Phasen I und II im Zweistoffgemisch die

stoffliche Gleichgewichtsbedingung genau dann, wenn sie eine gemeinsame Tangente besitzen. Betrachtet man das Gemisch der Zusammensetzung x_1^A , so läßt sich dies zum einen durch die homogene Phase A als auch durch eine Mischung A_M aus den beiden Phasen I und II darstellen. Da die freie Enthalpie der Mischung A_M kleiner ist als die der homogenen Phase A , ergibt sich aus der allgemeinen Stabilitätsbedingung, daß ein Gemisch der Zusammensetzung x_1^A in die beiden nicht benachbarten Gleichgewichtsphasen I und II zerfällt und somit instabil ist. Da die homogene Phase A zwar die lokale Stabilitätsbedingung (2.16) erfüllt, aber global betrachtet instabil ist, wird sie als metastabil bezeichnet.

Auf der Grenze zwischen metastabilem und lokal instabilem Bereich liegen die Gemische, für die das Gleichheitszeichen aus (2.16) zutrifft. Dies sind die Wendepunkte auf den Isothermen im \bar{G}, x -Diagramm (W_1 bzw. W_2 in Abbildung 2.2). Die graphische

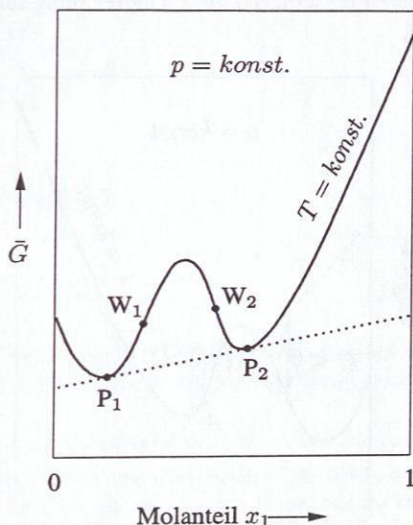


Abbildung 2.2: Isotherme in einem \bar{G}, x -Diagramm für ein binäres Gemisch bei $p = \text{konst.}$ Der Bereich zwischen den Diagrammrändern und den Punkten P_1 bzw. P_2 entspricht dem stabilen Gemischbereich, die Zustände zwischen den Wendepunkten W_1 und W_2 sind instabil. Die restlichen Zustände werden als metastabil bezeichnet.

Verbindungsline aller Gemische, welche durch Wendepunkte auf den Isothermen repräsentiert werden, wird als Spinodale bezeichnet.

Soll ein Gemisch auf globale Stabilität überprüft werden, kann das sogenannte Tan-

gentenebenenkriterium benutzt werden, welches auf den Betrachtungen aus Abbildung 2.1 basiert. Die globale Instabilität der Phase A ist darin nach [27, 42] dadurch charakterisiert, daß die Tangente an die Isotherme bei x_A letztere nochmals in einem anderen Punkt schneidet. Mathematisch formuliert bedeutet dies, daß die Differenz D zwischen der Isothermen und der Tangente an einem Punkt ihr Vorzeichen wechselt (siehe Abbildung 2.3). Heidemann und Michelsen [27, 42] leiten daraus allgemein für Mehrstoffgemische die Ungleichung

$$D(\vec{x}) = \sum_{k=1}^K x_k (\mu_k(\vec{x}) - \mu_k(\vec{x}_0)) \geq 0 \quad \forall \vec{x} \quad (2.18)$$

ab, wobei hierin der Index 0 die sog. Testphase bezeichnet, welche im obigen Beispiel durch die Phase A repräsentiert wird. Ist diese Ungleichung für die Testphase erfüllt, so ist diese global stabil.

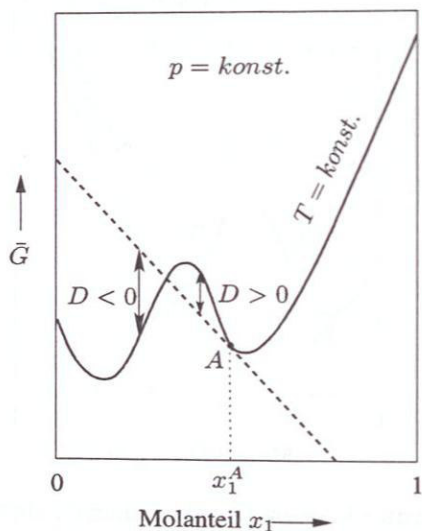


Abbildung 2.3: Graphische Interpretation des Tangentenebenenkriteriums im binären Gemisch

Wird die Ungleichung (2.18) für die eine Testphase erfüllt und beträgt der Abstand D bei einer speziellen Gemischzusammensetzung null, so besitzen diese beiden Punkte eine gemeinsame Tangente und bilden nach den obigen Ausführungen ein Phasengleichgewicht. Das Tangentenebenenkriterium ist somit auch in gewisser Weise dazu

geeignet, Phasengleichgewichte zu bestimmen bzw. ein Gemisch auf die Existenz von Mehrphasen-Gleichgewichten zu überprüfen. Weiterhin läßt sich die Stabilität eines Phasengleichgewichtes mit Hilfe des Tangentenebenenkriteriums prüfen, wie in Abbildung 2.4 dargestellt. Das Kriterium wird dabei einfach auf eine Gleichgewichtsphase als Testphase angewendet.

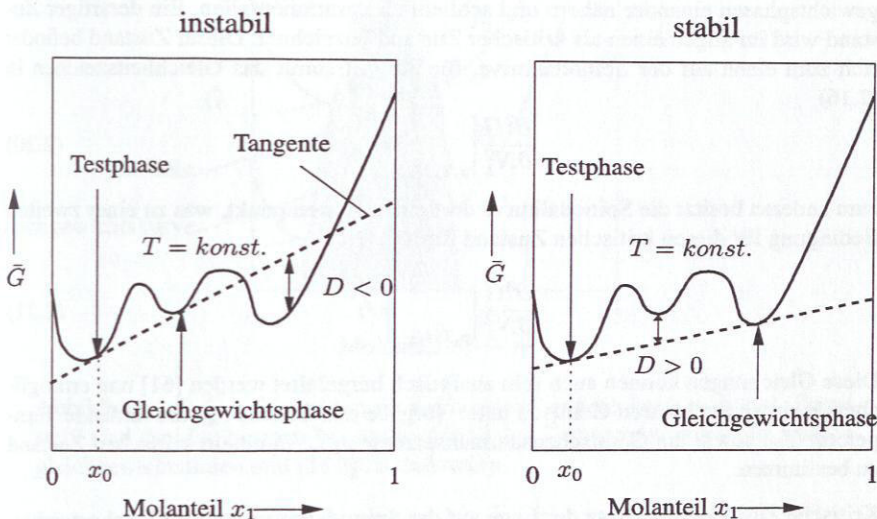


Abbildung 2.4: Überprüfung der globalen Stabilität eines Phasengleichgewichts mit Hilfe des Tangentenebenenkriteriums im binären Gemisch

Für ternäre Gemische ist zur Herleitung einer (2.16) entsprechenden Formulierung der Stabilitätsbedingung eine weitere Legendre-Transformation der freien Enthalpie nötig. Dabei wird die Stoffmenge der ersten Komponente durch deren chemisches Potential als freie Variable ersetzt, und es entsteht ein thermodynamisches Potential G' (p, T, μ_1, N_2, N_3), welches keinen eigenen Namen besitzt. Mit dessen Hilfe ergibt sich eine ähnliche Formulierung der lokalen Stabilitätsbedingung wie für binäre Gemische

$$\left. \frac{\partial^2 G'}{\partial N_2^2} \right|_{p, T, \mu_1, N_3} \geq 0. \quad (2.19)$$

Auch graphisch lassen sich ähnliche Überlegungen zur Unterteilung der Gemische in stabil, metastabil und instabil anstellen. Da dies für die theoretische Betrachtung von trikritischen Punkten von Interesse ist, wird hierzu auf den Abschnitt 2.2.3 verwiesen.

2.1.3 Kritische Phänomene

Fügt man in Abbildung 2.2 mehrere Isothermen ein, so ergibt sich für typische binäre Gemische der in Abbildung 2.5 dargestellte Verlauf der Gleichgewichtslinien und der Spinodalkurven. Es ist ein Bereich zu erkennen, in dem sich die beiden Gleichgewichtsphasen einander nähern und schließlich zusammenfallen. Ein derartiger Zustand wird im allgemeinen als kritischer Zustand bezeichnet. Dieser Zustand befindet sich zum einen auf der Spinodalkurve, für ihn gilt somit das Gleichheitszeichen in (2.16)

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial N_1^2} \right|_{p,T,N_2} = 0, \quad (2.20)$$

zum anderen besitzt die Spinodalkurve dort einen Extrempunkt, was zu einer zweiten Bedingung für diesen kritischen Zustand führt

$$\left. \frac{\partial^3 G}{\partial N_1^3} \right|_{p,T,N_2} = 0. \quad (2.21)$$

Diese Gleichungen können auch rein analytisch hergeleitet werden [61] und ermöglichen es, in einem binären Gemisch unter Vorgabe des Drucks p_{kr} die fehlende Temperatur T_{kr} sowie die Gemischzusammensetzung $x_{1,kr}$ in einem kritischen Zustand zu bestimmen.

Kritische Zustände sind trotz der Lage auf der Spinodalkurve stabile Gleichgewichte. Der Grund liegt darin, daß bei der Suche nach Gleichgewichtszuständen nach Maxima der Entropie gesucht wird. Mathematisch betrachtet besitzt eine Funktion ein Maximum, wenn das erste Differential verschwindet und das erste höhere Differential, welches ungleich Null ist, negativ ist. Mit der in Abschnitt 2.1.2 eingeführten Legendre-Transformation ergibt sich daraus für binäre Gemische, daß das erste höhere, von Null verschiedene partielle Differential der freien Enthalpie positiv sein muß

$$\left. \frac{\partial^4 G}{\partial N_1^4} \right|_{p,T,N_2} > 0. \quad (2.22)$$

Ein Nachweis dafür, daß dies bei kritischen Zuständen zutrifft, ist in [55] zu finden.

Kritische Phänomene treten nicht nur in binären Gemischen auf. Bei Reinstoffen stellt der kritische Endpunkt der Dampfdruckkurve einen derartigen Zustand dar. In ternären Gemischen gibt es kritische Entmischungspunkte, wie sie z. B. in Abbildung 2.5 dargestellt sind. Dort sind jedoch theoretisch auch andere kritische Phänomene denkbar, in denen noch höhere partielle Differentiale verschwinden. Ein Beispiel für solche kritischen Zustände höherer Ordnung wird in Abschnitt 2.2.3 genauer erläutert.

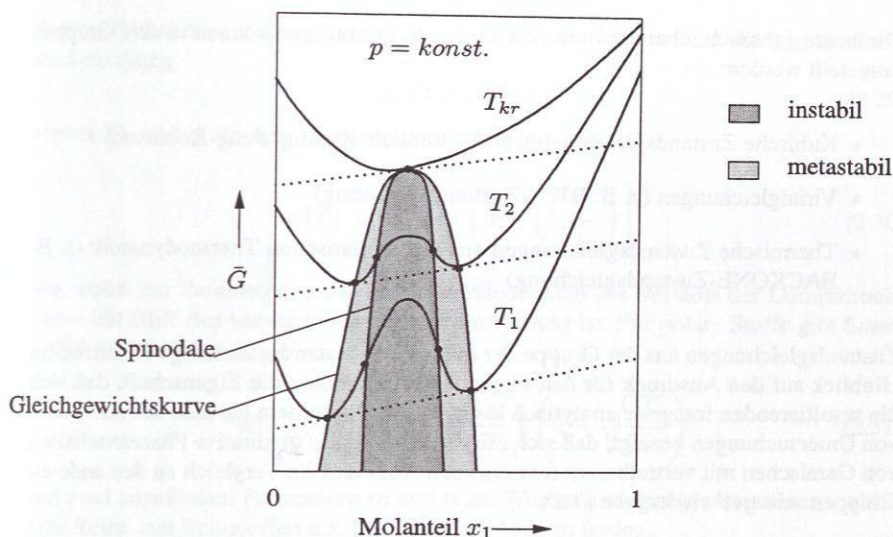


Abbildung 2.5: \bar{G}, x_1 -Diagramm für ein binäres Gemisch bei $p = \text{konst.}$ Dargestellt sind drei Isothermen bei unterschiedlicher Temperatur, sowie die Phasengleichgewichtslinien und die Spinodalkurven.

2.1.4 Thermische Zustandsgleichungen

Zur Lösung der Isofugazitätsbedingungen in der Form (2.12) werden Gleichungen benötigt, welche eine Beziehung zwischen dem Fugazitätskoeffizienten und den meßbaren Größen Druck, Temperatur und Zusammensetzung herstellen. Für den Zusammenhang zwischen diesen Größen läßt sich allgemein der Ausdruck

$$\ln \varphi_k = \frac{p\bar{V}}{RT} - 1 - \ln \frac{p\bar{V}}{RT} + \frac{1}{RT} \int_{\bar{V}}^{\infty} \left(p - \frac{RT}{\bar{V}} \right) d\bar{V} - \frac{1}{RT} \int_{\bar{V}}^{\infty} \left[\sum_{k=1}^{K-1} \left(x_k \frac{\partial p}{\partial x_k} \Big|_{T, \bar{V}, x_{l \neq k}} \right) d\bar{V} \right] \quad (2.23)$$

finden [61], in welchem noch das molare Volumen \bar{V} als zusätzliche Variable vorkommt. Dieses kann mit einer thermischen Zustandsgleichung

$$p = p(T, \bar{V}, x_1, \dots, x_{K-1}) \quad (2.24)$$

ersetzt werden.

Die heute gebräuchlichen thermischen Zustandsgleichungen können in drei Gruppen eingeteilt werden:

- Kubische Zustandsgleichungen (z. B. Redlich-Kwong, Peng-Robinson)
- Virialgleichungen (z. B. BWR-Zustandsgleichung)
- Thermische Zustandsgleichungen aus der Statistischen Thermodynamik (z. B. BACKONE-Zustandsgleichung)

Zustandsgleichungen aus der Gruppe der kubischen Zustandsgleichungen besitzen im Hinblick auf den Ausdruck für den Fugazitätskoeffizienten die Eigenschaft, daß sich die resultierenden Integrale analytisch lösen lassen. Außerdem hat sich in einer Reihe von Untersuchungen gezeigt, daß sich mit diesem Typ das qualitative Phasenverhalten von Gemischen mit vertretbarem numerischen Aufwand im Vergleich zu den anderen Gruppen sehr gut wiedergeben läßt.

Aufgrund dieser Eigenschaft wurde für diese Arbeit für die Modellierung der Phasengleichgewichte eine kubische Zustandsgleichung verwendet, die Gleichung nach Redlich-Kwong-Soave (RKS-Gleichung). Diese geht auf die 1949 von Redlich und Kwong [49] veröffentlichte druckexplizite Form

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a_{kr}}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \sqrt{\frac{T_{kr}}{T}} \quad (2.25)$$

zurück, deren kubischer Charakter sich in der impliziten Form

$$\bar{V}^3 - \frac{RT}{p} \bar{V}^2 + \left(\frac{a_{kr}}{p} \sqrt{\frac{T_{kr}}{T}} - \frac{RT}{p} b - b^2 \right) \bar{V} - \frac{a_{kr} b}{p} \sqrt{\frac{T_{kr}}{T}} = 0 \quad (2.26)$$

erkennen läßt. In dieser Gleichung wird der Druck eines Fluids durch einen abstoßenden Hartkugelanteil mit Berücksichtigung des Eigenvolums der Moleküle im Parameter b und einen Anziehungsterm mit dem Energieparameter $a = a_{kr} \sqrt{\frac{T_{kr}}{T}}$ beschrieben. Diese beiden Parameter lassen sich für Reinstoffe aus den kritischen Daten berechnen:

$$a_{kr} = 0,42748 \frac{R^2 T_{kr}^2}{p_{kr}} \quad (2.27)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_{kr}}{p_{kr}} \quad (2.28)$$

Soave [59] hat diesen Ansatz verallgemeinert und die Temperaturabhängigkeit durch die Beziehung

$$a(T) = \alpha(T)a_{kr} \quad (2.29)$$

ersetzt. Er schlägt für den Temperaturverlauf von α selbst

$$\alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{kr}}} \right) \right]^2 \quad (2.30)$$

vor, wobei der Parameter m zur besseren Wiedergabe des Verlaufs der Dampfdruckkurve mit Hilfe des azentrischen Faktors anzupassen ist. Für polare Stoffe gibt Soave [60] die Funktion

$$\alpha(T) = 1 + \left(m + n \frac{T_{kr}}{T} \right) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{kr}}} \right) \quad (2.31)$$

mit zwei anpaßbaren Parametern m und n an. Werte dieser beiden Parameter sind für eine Reihe von Reinstoffen u.a. bei Sandarusi [53] zu finden.

Zur Vereinfachung der Ausdrücke in der impliziten Form der RKS-Gleichung wird schließlich noch der Realgasfaktor

$$Z = \frac{p\bar{V}}{RT} \quad (2.32)$$

eingeführt, wodurch sich mit den dimensionslosen Parametern

$$A = a \frac{p}{R^2 T^2} \quad (2.33)$$

$$B = b \frac{p}{RT} \quad (2.34)$$

die übersichtlichere Form

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) Z - AB = 0 \quad (2.35)$$

ergibt.

2.1.5 Mischungsregeln

Die in Abschnitt 2.1.4 vorgestellten Zustandsgleichungen wurden ursprünglich basierend auf dem Modell eines Reinstoffes entworfen. Dem liegt die Vorstellung von Wechselwirkungen zwischen Molekülen gleicher Art zugrunde. Um die Gleichungen

auch für Gemische nutzen zu können, müssen unterschiedliche Moleküle in den Parametern berücksichtigt werden. Dies erfolgt entsprechend der One-Fluid-Theorie nach van der Waals [72] durch geeignete Kombination der Reinstoffparameter mit Hilfe der Konzentrationen der einzelnen Stoffe. Man spricht dabei von Mischungsregeln. In der Literatur existieren eine Vielzahl von Ansätzen zu solchen Mischungsregeln. Eine Diskussion zu Vor- und Nachteilen der einzelnen Ansätze ist u.a. bei [16, 36, 47] zu finden.

Aus der One-Fluid-Theorie ergeben sich für die Bestimmung der beiden Parameter der RKS-Gleichung die beiden Gleichungen

$$a = \sum_{k=1}^K \sum_{l=1}^K x_k x_l a_{kl} \quad (2.36)$$

$$b = \sum_{k=1}^K \sum_{l=1}^K x_k x_l b_{kl}. \quad (2.37)$$

Hierin enthalten die indizierten Parameter a_{kl} und b_{kl} die bereits angesprochenen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, die durch geeignete Kombination der Reinstoffparameter gebildet werden. Für Gemische aus Komponenten, deren Eigenschaften sich nicht wesentlich unterscheiden, wird für den Attraktionsparameter a_{kl} häufig der geometrische Mittelwert

$$a_{kl} = \sqrt{a_k a_l} \quad (2.38)$$

benutzt, während b_{kl} aus dem arithmetischen Mittel

$$b = 0,5 (b_k + b_l) \quad (2.39)$$

gewonnen wird. Sind stark unterschiedliche Molekülsorten beteiligt, wird dem v. a. in der Beziehung für den Attraktionsparameter durch Einführung eines asymmetrischen Wechselwirkungsparameters k_{kl}

$$a_{kl} = \sqrt{a_k a_l} (1 - k_{kl}) \quad (2.40)$$

Rechnung getragen.

Diese hauptsächlich aus statistischen und empirischen Überlegungen entwickelten Standardmischungsregeln versagen jedoch bei der Beschreibung von stark realen Gemischen, wie sie z. B. bei Vorhandensein polarer Stoffe entstehen. Für solche Gemische wird oft auf Regeln zurückgegriffen, die auf einer Modellierung der freien Exzessenthalpie G^E beruhen. Diese Ansätze finden auch Verwendung bei der Berechnung von Aktivitätskoeffizienten. Diese Art von Mischungsregeln stellt somit ein Bindeglied zwischen der rein auf Zustandsgleichungen beruhenden Phasengleichgewichtsbeschreibung mittels Fugazitätskoeffizienten und der Methode der Aktivitätskoeffizienten dar.

Hauptvertreter dieser Modelle sind die Mischungsregeln, die auf einen Ansatz von Huron und Vidal [31] zurückgehen, die mit der Annahme eines Fluides unter unendlichem Druck eine Beziehung zwischen den beiden Parametern a und b herleiten:

$$\frac{a}{b} = \sum_{k=1}^K \left(x_k \frac{a_k}{b_k} \right) - \frac{\bar{G}_\infty^E}{\Lambda} \quad (2.41)$$

In dieser Beziehung stellt g_∞^E die freie molare Exzeßenthalpie des Gemisches bei unendlich hohem Druck dar. Hierfür können alle gängigen Ansätze (UNIFAC, NRTL, ...) verwendet werden. Für die Beschreibung der in dieser Arbeit untersuchten Gemische hat sich der NRTL-Ansatz nach Renon und Prausnitz [51, 61] bewährt, mit dessen Hilfe sich aus dem allgemeinen Ansatz (2.41) die Beziehung

$$\frac{a}{b} = \sum_{k=1}^K x_k \left[\frac{a_k}{b_k} - \frac{1}{\Lambda} \frac{\sum_{l=1}^K x_l b_l C_{lk} \exp\left(-\frac{\alpha_{lk} C_{lk}}{RT}\right)}{\sum_{l=1}^K x_l b_l \exp\left(-\frac{\alpha_{lk} C_{lk}}{RT}\right)} \right] \quad (2.42)$$

ergibt. Der von der verwendeten thermischen Zustandsgleichung abhängige Parameter Λ beträgt für die RKS-Gleichung $\Lambda = \ln 2$. Die in der Mischungsregel auftauchenden Parameter α_{lk} und C_{lk} entsprechen den NRTL-Gemischparametern. In C_{lk} steckt dabei die Differenz der Wechselwirkungsenergie zwischen den ungleichen Molekülsorten l und k und derjenigen zwischen den gleichen Molekülen k und k . Daraus ergibt sich für die Parameter C_{kk} die Bedingung $C_{kk} = 0$. Gleiches gilt für den Asymmetrieparameter α_{lk} : $\alpha_{kk} = 0$. Während dieser jedoch der Symmetriebedingung $\alpha_{lk} = \alpha_{kl}$ genügt, wird aus der Bedeutung von C_{lk} klar, daß für diesen $C_{lk} \neq C_{kl}$ gilt. Somit ergeben sich pro Stoffpaarung 3 Parameter. Manchmal wird noch eine Temperaturabhängigkeit eingeführt, um eine bessere Beschreibung des Phasengleichgewichtsverhaltens zu ermöglichen, so daß sich die Parameterzahl weiter erhöht.

Mit der Beziehung (2.42) kann jedoch nur einer der beiden Parameter a und b bestimmt werden. Als zweite Gleichung wird hier die einfache lineare Mischungsregel für b

$$b = \sum_{k=1}^K x_k b_k \quad (2.43)$$

verwendet, die sich aus (2.37) und (2.39) ergibt.

Zusammen mit der RKS-Gleichung (2.35) ist damit das Werkzeug komplett, um aus (2.23) die Fugazitätskoeffizienten zu berechnen. Mit den Abkürzungen

$$E_{lk} = \exp\left(-\frac{\alpha_{lk} C_{lk}}{RT}\right) \quad (2.44)$$

ergibt sich dafür die Beziehung

$$\ln \varphi_k = \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \ln (Z - B) + \frac{1}{RT} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \cdot \left\{ \frac{a_k}{b_k} - \frac{1}{\ln 2} \left[\frac{\sum_{l=1}^K x_l b_l C_{lk} E_{lk}}{\sum_{l=1}^K x_l b_l E_{lk}} + \right. \right. \\ \left. \left. + b_k \sum_{l=1}^K x_l E_{kl} \frac{C_{kl} \sum_{m=1}^K x_m b_m E_{ml} - \sum_{m=1}^K x_m b_m C_{ml} E_{ml}}{\left(\sum_{m=1}^K x_m b_m C_{ml} E_{ml} \right)^2} \right] \right\}. \quad (2.45)$$

Die Umformungen, die zu diesem Ausdruck führen, können z. B. aus [8] entnommen werden.

2.2 Beispiele für Mehrphasen-Gleichgewichte

2.2.1 Phasenregel

Die maximale Anzahl an Phasen, in die ein Stoffgemisch zerfallen kann, ist durch eine Gleichung begrenzt, die Gibbs [1] wie folgt formuliert:

$$Z_f = K + 2 - P. \quad (2.46)$$

Z_f symbolisiert hier die Anzahl der thermodynamischen Freiheitsgrade, die angibt, wieviel intensive Parameter frei variiert werden können, wenn ein Gemisch aus K Komponenten in P Gleichgewichtsphasen zerfällt. Die Beziehung ergibt sich aus rein mathematischen Überlegungen, indem der Gesamtzahl der Variablen des Systems die Anzahl der unabhängigen Bestimmungsgleichungen gegenübergestellt wird. Bei P Phasen und K Komponenten ergeben sich so $K \cdot P + 2$ Variablen (pro Phase K Molanteile, dazu Druck und Temperatur), denen $(P - 1) \cdot K + P$ Bestimmungsgleichungen aus dem stofflichen Gleichgewicht und den Schließbedingungen gegenüberstehen. Die Gleichungen für das mechanische und thermische Gleichgewicht wurden bereits bei der Anzahl der Variablen berücksichtigt. Aus der Subtraktion ergibt sich somit die GIBBSsche Phasenregel (2.46).

Dieser Gedankengang läßt sich auf kritische Zustände und auf Reaktionsgleichgewichte erweitern, wobei im Rahmen dieser Arbeit nur die kritischen Zustände von

Bedeutung sind. Betrachtet man einen Zustand, in dem n_{kr} Phasen eine kritische Phase bilden, so reduziert sich die Anzahl der ursprünglich vorhandenen Phasen von P auf $P - (n_{kr} - 1)$, weshalb die Anzahl der Variablen auf

$$K(P - n_{kr} + 1) + 2 \quad (2.47)$$

reduziert wird. Eine derartige Reduktion ergibt sich auch für die Bestimmungsgleichungen, wobei nun zu beachten ist, daß Bedingungen für den kritischen Zustand hinzukommen, deren Anzahl $2(n_{kr} - 1)$ beträgt (vgl. (2.20) und (2.21)). Die Gesamtzahl der Gleichungen ist damit

$$K[P - (n_{kr} - 1) - 1] + (P - n_{kr} + 1) + 2(n_{kr} - 1) = K(P - n_{kr}) + P + (n_{kr} - 1). \quad (2.48)$$

Hieraus ergibt sich eine auf kritische Phänomene erweiterte Phasenregel

$$Z_f = K + 2 - P - (n_{kr} - 1). \quad (2.49)$$

Bei der Anwendung dieser Gleichung gilt es zu beachten, daß P die Anzahl der ursprünglich vorhandenen Phasen bezeichnet.

Die Information, welche sich aus der Gleichung (2.49) entnehmen läßt, ist für nicht reaktive Zwei- und Dreistoffgemische in der Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Betrachtet man in dieser Tabelle den Verlauf der Anzahl der thermodynamischen Freiheitsgrade, so scheinen einige Zeilen in der logischen Abfolge zu „fehlen“, so z. B. Eintrag für binäre Gemische mit $P = 3$ und $n_{kr} = 3$. Hierbei muß jedoch beachtet werden, daß Z_f nicht negativ werden darf. Daraus ergibt sich die Folgerung, daß kritische Phänomene höherer Ordnung³⁾ erst ab Gemischen mit mehr als zwei Komponenten auftreten können.

2.2.2 Dreiphasen-Gleichgewichte

Die einfachsten der hier betrachteten Mehrphasenphänomene bilden die Dreiphasen-Gleichgewichte. Anhand dieser sollen innerhalb dieses Abschnitts auch die hauptsächlich verwendeten graphischen Darstellungsmethoden für Phasengleichgewichte in ternären Systemen vorgestellt werden.

Im Gibbsschen Phasendreieck werden ternäre Gemische bei konstantem Druck und konstanter Temperatur dargestellt. Da Flüssig-Extraktionsprozesse meist unter isobar-isothermen Bedingungen durchgeführt werden, stellt dieses Diagramm eine wichtige Grundlage zur Beurteilung solcher Prozesse zur Verfügung. Als Konzentrationsmaß wurde hier der Molenbruch $x_k = N_k/N_{ges}$ gewählt.

³⁾Kritische Phasengleichgewichte mit $n_{kr} > 2$

Tabelle 2.1: Anzahl der thermodynamischen Freiheitsgrade in nichtreaktiven Zwei- und Dreistoffgemischen

Anzahl der Komponenten K	Anzahl der Phasen P	Anzahl der kritischen Phasen n_{kr}	Thermodynamische Freiheitsgrade Z_f	Beispiel
2	1	0	3	
2	2	0	2	Dampf-Flüssig-Gleichgewichte
2	2	2	1	Kritischer Entmischungspunkt (UCSP ^a , LCSP ^b)
2	3	0	1	Heteroazeotrop
2	3	2	0	UCEP ^c , LCEP ^d einer Dreiphasenlinie
2	4	0	0	(bisher nicht beobachtet)
3	1	0	4	
3	2	0	3	Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte in der Extraktion
3	2	2	2	Kritischer Entmischungspunkt
3	3	0	2	Dreiphasengleichgewicht
3	3	2	1	Kritische Dreiphasenlinien
3	3	3	0	Trikritischer Punkt
3	4	0	1	Vierphasen-Gleichgewicht
3	4	2	0	UCEP, LCEP einer Vierphasenlinie
3	5	0	0	(bisher nicht beobachtet)

^aUpper Critical Solution Point

^bLower Critical Solution Point

^cUpper Critical Endpoint

^dLower Critical Endpoint

Zur Erläuterung wird im Folgenden das Beispielmischung aus Kohlendioxid, Wasser und n-Butanol betrachtet, welches von Winkler [78] eingehender untersucht wurde. Dabei wird auf eine Darstellung der tatsächlichen Konzentrationen zugunsten der Übersichtlichkeit der Diagramme verzichtet. Dargestellt werden also nur qualitative Verläufe.

Betrachtet man dieses Gemisch bei einer Temperatur von $T = 313,15 \text{ K}$ und Drücken oberhalb $p = 10 \text{ MPa}$, so ergibt sich ein einfaches Phasenverhalten. Die beiden binären Teilgemische aus n-Butanol und Wasser bzw. Kohlendioxid und Wasser besitzen jeweils eine binäre Mischungslücke, die durch zwei Binodalen im Dreiecksdiagramm verbunden sind. Die Konoden verlaufen darin von einem binären Randgemisch durch das Dreiecksdiagramm zum gegenüberliegenden Randgemisch, wie in Abbildung 2.6 dargestellt. Wird der Druck abgesenkt, so erreicht man bei einem Druck p_{kr} das Verhalten aus Abbildung 2.7. Die Phase mit der darin durch einen Punkt gekennzeichnete Konode zeigt dort ein kritisches Verhalten. Bei weiter sinkendem Druck entsteht aus diesem Punkt eine Konode und es bildet sich ein weiteres Zweiphasen-Entmischungsgebiet im ternären System (Abbildung 2.8). Die nun existierenden drei Zweiphasengebiete schließen im Gibbsschen Diagramm ein Dreieck ein, dessen Eckpunkte die Zusammensetzung eines Dreiphasen-Gleichgewichtes wiedergeben.

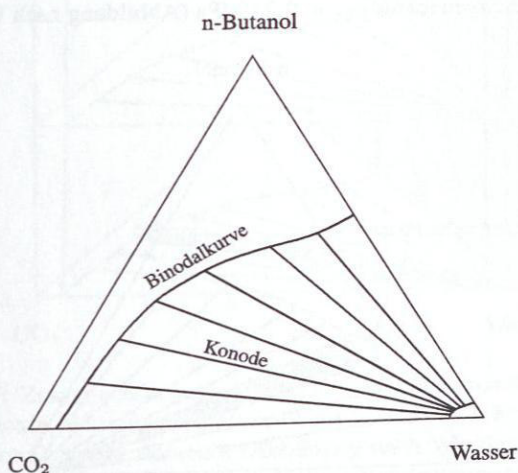


Abbildung 2.6: Qualitatives Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid, Wasser und n-Butanol bei $T = 313,15 \text{ K}$ und einem Druck oberhalb der kritischen Entmischung eines Dreiphasen-Gleichgewichtes (Abbildung nach Winkler [78])

Um das Verhalten der binären Randsysteme mit in die Darstellung einzuschließen,

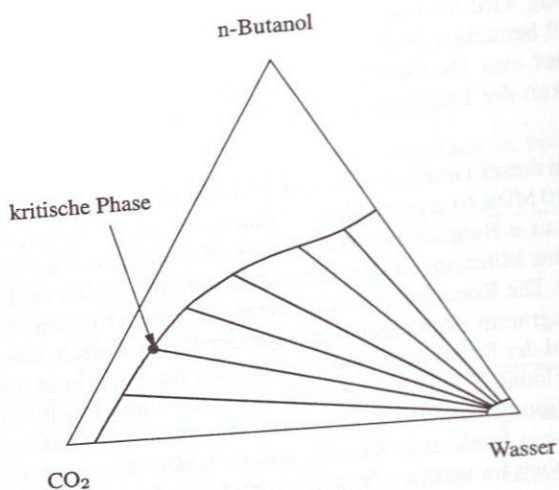


Abbildung 2.7: Qualitatives Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid, Wasser und n-Butanol bei $T = 313,15 \text{ K}$ und dem kritischen Entmischungsdruck des Dreiphasen-Gleichgewichtes $p_{kr} = 9,24 \text{ MPa}$ (Abbildung nach Winkler [78])

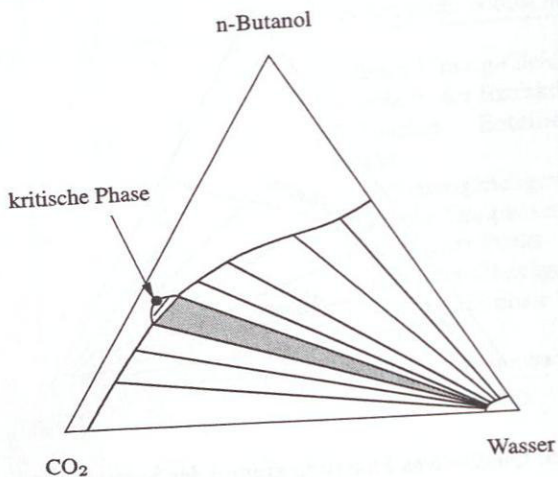


Abbildung 2.8: Qualitatives Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid, Wasser und n-Butanol bei $T = 313,15 \text{ K}$ und einem Druck unterhalb der kritischen Entmischung des Dreiphasen-Gleichgewichtes (Abbildung nach Winkler [78])

wird hier die in der Literatur übliche Methode der Prismen gewählt. Darin werden die Dreiecksdiagramme längs einer räumlichen Achse übereinander gestapelt und die Ecken der Reinstoffe miteinander verbunden. Dadurch ergeben sich Seitenflächen eines dreiseitigen Prismas, welche die p,x -Diagramme der binären Systeme wiedergeben. Für das soeben betrachtete Phasenverhalten ergibt sich das in Abbildung 2.9 dargestellte Prisma.

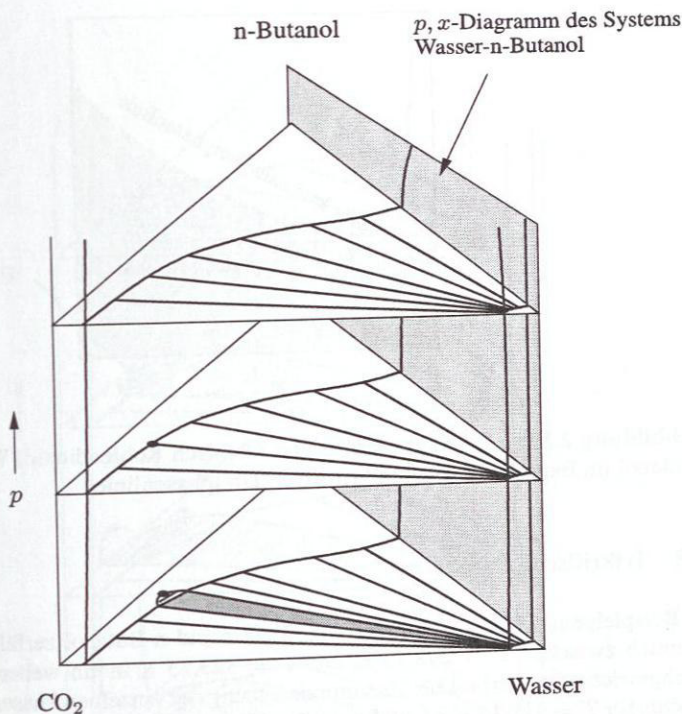


Abbildung 2.9: Zusammenfassung des qualitativen Phasenverhaltens des Systems Kohlendioxid, Wasser und n-Butanol bei $T = 313,15 \text{ K}$ im Bereich des oberen kritischen Dreiphasendruckes (Abbildung nach Winkler [78]). Die Seitenflächen geben die p,x -Diagramme der binären Randsysteme wieder.

In derartigen Gemischen stellt der Punkt, an dem sich ein Dreiphasen-Gleichgewicht aus einer Konode innerhalb des Dreiecks bildet (Abbildung 2.7), ein interessantes Phänomen bzgl. der thermodynamischen Freiheitsgrade dar. Aus Tabelle 2.1 kann man entnehmen, daß das Gemisch an diesem Punkt nur noch einen Freiheitsgrad besitzt.

Geometrisch ausgedrückt bedeutet das, daß alle diese Zustände mittels einer Linie verbunden werden können. Solche Linien lassen sich sehr gut in der p,T -Projektion des hyperdimensionalen Zustandsraumes beobachten. Man erhält eine Art Landkarte, der sich Gebiete mit Mehrphasenzerfällen entnehmen lassen. Für die in diesem Abschnitt betrachteten kritischen Zustände mit nur einem Freiheitsgrad ergibt sich aus der Verbindung der Punkte (p_{kr}, T) eine obere kritische Dreiphasenlinie (Abbildung 2.10).

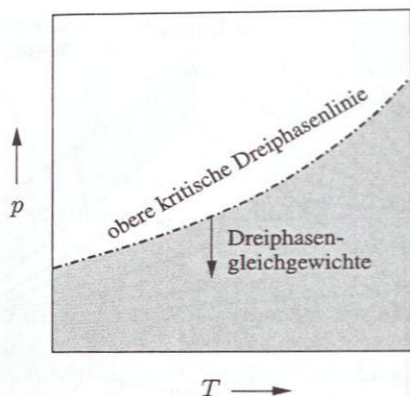


Abbildung 2.10: p,T -Diagramm für das Gemisch Kohlendioxid, Wasser und n-Butanol im Bereich der oberen kritischen Dreiphasenlinie

2.2.3 Trikritische Punkte

Das Beispielgemisch aus Kohlendioxid, Wasser und n-Butanol zerfällt im Temperaturbereich zwischen $T = 298,15$ K und $T = 323,15$ K in ein weiteres Dreiphasengleichgewicht. Der Verlauf der Zusammensetzung der einzelnen Phasen dieses Gleichgewichts für $T = 318,15$ K ist qualitativ dem Prisma in Abbildung 2.11 zu entnehmen. Das Gleichgewicht mit der Bezeichnung *A* entspricht demjenigen aus dem vorhergehenden Abschnitt. Das thermodynamisch interessante Gleichgewicht *B* besitzt sowohl einen oberen, als auch einen unteren kritischen Entmischungsdruck. Die Zusammensetzungen der kritischen Phasen entsprechen dabei den beiden gegenüberliegenden Enden der jeweiligen kritischen Konode. Wie oben beschrieben, führt dies zu zwei kritischen Dreiphasenlinien in der p,T -Projektion des Zustandsraumes (Abbildung 2.12). Diese beiden kritischen Linien nähern sich für steigende Temperaturen an und laufen auf einen gemeinsamen Schnittpunkt zu.

Dieser Schnittpunkt läßt sich im Gibbsschen Phasendreieck ebenfalls nachvollziehen,

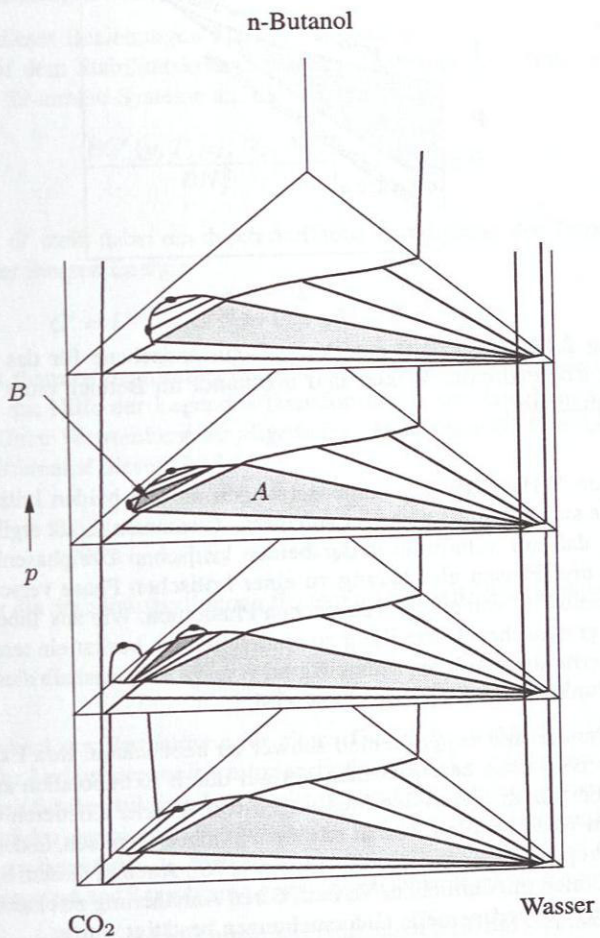


Abbildung 2.11: Qualitatives Phasenverhalten des Systems Kohlendioxid, Wasser und n-Butanol bei der Temperatur $T = 318,15 \text{ K}$

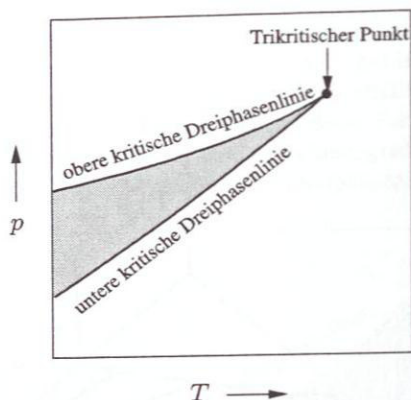


Abbildung 2.12: Ausschnitt aus der p,T -Zustandsebene für das Dreistoffgemisch aus Kohlendioxid, Wasser und n-Butanol im Bereich eines trikritischen Punktes (qualitativ)

wenn man den Verlauf der Zusammensetzungen an den beiden kritischen Punkten betrachtet, die sich ebenfalls einander annähern. Zusammengefaßt ergibt sich aus diesem Befund, daß am Schnittpunkt der beiden kritischen Dreiphasenlinien aus Abbildung 2.12 drei Phasen gleichzeitig zu einer kritischen Phase verschmelzen. Man spricht in diesem Fall von einem trikritischen Phänomen. Wie aus Tabelle 2.1 hervorgeht und der graphischen Darstellung zu entnehmen ist, besitzt ein ternäres Gemisch dann einen thermodynamischen Freiheitsgrad von $Z_f = 0$, weshalb dieser Zustand als trikritischer Punkt (TKP) [38] bezeichnet wird.

Trikritische Punkte sind experimentell schwer zu beobachten. Ihre Existenz wird in der Regel aus dem oben beschriebenen Verlauf durch Extrapolation kritischer Dreiphasenlinien bestimmt. Neben den Messungen von Winkler existieren weitere Untersuchungen von Wendland und Adrian zu einem ternären Gemisch, in dem anstelle von n-Butanol 2-Propanol verwendet wurde [3, 5, 74, 76]. Auch in diesem System existieren kritische Linien mit ähnlichem Verlauf, deren Annäherung zu einem Schnittpunkt von Adrian durch experimentelle Untersuchungen bestätigt wurde.

Zustände mit einem Freiheitsgrad von null spielen in der Thermodynamik eine wichtige Rolle. So baut das von van der Waals eingeführte Gesetz der korrespondierenden Zustände [71] auf dem kritischen Punkt von Reinstoffen als Fixpunkt auf. Eine Folge daraus ist die Bestimmung der Parameter kubischer Zustandsgleichungen aus den kritischen Daten der Stoffe (Abschnitt 2.1.4). Auch im allgemeinen Korrespondenzprinzip dienen solche Punkte dazu, Zustandsgrößen dimensionslos zu machen und

stoffunabhängige Zustandsgleichungen zu ermitteln. Um diese Zustände jedoch für solche Zwecke zugänglich zu machen, ist es prinzipiell notwendig, diese durch mathematische Beziehungen beschreiben zu können.

Die Ableitung dieser Beziehungen für den trikritischen Punkt eines Dreistoffgemisches basiert auf dem Stabilitätskriterium (2.13), das sich mit Hilfe der Legendre-Transformation für ternäre Systeme auf die Ungleichung

$$\left. \frac{\partial G' (p, T, \mu_1, N_2, N_3)}{\partial N_2^2} \right|_{p, T, \mu_1, N_3} \geq 0 \quad (2.50)$$

reduzieren läßt. G' stellt dabei ein durch dreifache Anwendung der Transformationsvorschrift aus der inneren Energie

$$G' = U^{[3]} = G^{[1]} = U + pV - TS + \mu_1 N_1 \quad (2.51)$$

hervorgehendes thermodynamisches Potential dar. Dieses ungewohnte Potential läßt sich wiederum mit Hilfe der Legendre-Transformation auf das chemische Potential zurückführen. Unter Verwendung der allgemeinen Beziehung (D.6) erhält man so für das partielle Differential dieser Größe

$$\left. \frac{\partial G'}{\partial N_2} \right|_{p, T, \mu_1, N_3} = \left. \frac{\partial G}{\partial N_2} \right|_{p, T, N_1, N_3} = \mu_2, \quad (2.52)$$

woraus sich für die Stabilitätsbedingung für ternäre Systeme die Ungleichung

$$\left. \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right|_{p, T, \mu_1, N_3} \geq 0 \quad (2.53)$$

ergibt. Im Vergleich zur Betrachtung für binäre Gemische in Abschnitt 2.1.3 muß also hier nicht der Verlauf der molaren freien Enthalpie $\bar{G}(x_1)$ betrachtet werden, um die Beziehungen für den trikritischen Punkt in ternären Gemischen herzuleiten, sondern der Verlauf des chemischen Potentials $\mu_2(N_2)$. Im Folgenden werden qualitative Überlegungen zu derartigen μ_2, N_2 -Diagrammen vorgestellt, die dazu dienen sollen, ein Gleichungssystem zur Berechnung eines trikritischen Punktes herzuleiten.

Schneidet man aus dem Zustandsraum eines beliebigen ternären Gemisches eine Ebene heraus, für die $T, p, N_3 = \text{konst.}$ ⁴⁾ gilt, so ergibt sich das den binären Gemischen (Abbildung 2.5) analoge Bild für Zweiphasen-Gleichgewichte (Abbildung 2.13). Darin erhält man die Gleichgewichtskurve aus den fünf Gleichgewichtsbedingungen (2.5)-(2.7) für Dreistoffgemische. Die Gleichheit der Temperatur T und des Druckes p sind

⁴⁾Dieses Diagramm entspricht einer zweidimensionalen Projektion der Zustandsebene $\mu_2(p, T)$ über dem Gibbsschen Phasendreieck.

dabei aufgrund der Wahl der Ebene bereits erfüllt. Stoffliches Gleichgewicht bzgl. der Komponenten 1 und 2 ergibt sich durch Schnitt einer Kurve $\mu_1 = \mu_1^I = \mu_1^{II} = \text{konst.}$ mit der horizontalen Gerade $\mu_2 = \mu_2^I = \mu_2^{II}$. Die fünfte Bedingung

$$\mu_3^I = \mu_3^{II} \quad (2.54)$$

ergibt sich aus der Gleichheit der Flächen zwischen der Kurve $\mu_1 = \text{konst.}$ und der horizontalen Geraden.⁵⁾ Die Spinodalkurve erhält man aus der graphischen Auswertung der Bedingung (2.53). Ein kritischer Entmischungszustand entspricht dem Punkt, an dem die beiden Extrema E_1 und E_2 der Isobaren zusammentreffen, was sich mathematisch mit den beiden zu (2.20) und (2.21) analogen Gleichungen

$$\left. \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right|_{p,T,\mu_1,N_3} = 0 \quad (2.55)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial N_2^2} \right|_{p,T,\mu_1,N_3} = 0 \quad (2.56)$$

beschreiben läßt. Die Analogie läßt sich dabei leichter erkennen, wenn man die Ableitungen mit Hilfe von (2.52) zurücktransformiert:

$$\left. \frac{\partial^2 G'}{\partial N_2^2} \right|_{p,T,\mu_1,N_3} = 0 \quad (2.57)$$

$$\left. \frac{\partial^3 G'}{\partial N_2^3} \right|_{p,T,\mu_1,N_3} = 0. \quad (2.58)$$

Diese Darstellung in der μ_2, N_2 -Ebene läßt sich gedanklich so erweitern, daß auch Dreiphasen-Gleichgewichte abgebildet werden. Dabei ergibt sich ein Bild, das aus p, x - bzw. T, x -Diagrammen für binäre Systeme bekannt ist.

Nähert man sich einem trikritischen Punkt, so bewegen sich die drei dem Dreiphasen-Gleichgewicht entsprechenden Gleichgewichtspunkte und damit auch die Wendepunkte W_1, W_2 und W_3 auf der Kurve $\mu_1 = \text{konst.}$ aufeinander zu. Am trikritischen Punkt selbst fallen alle drei Wendepunkte in einem Punkt zusammen. Mathematisch wird dieser dreifache Wendepunkt durch die beiden Gleichungen

$$\left. \frac{\partial \mu_2^3}{\partial N_2^3} \right|_{p,T,\mu_1,N_3} = 0 \quad (2.59)$$

$$\left. \frac{\partial^4 \mu_2}{\partial N_2^4} \right|_{p,T,\mu_1,N_3} = 0 \quad (2.60)$$

⁵⁾Eine Herleitung dieser dem Maxwell-Kriterium für Reinstoffe analogen Beziehung ist im Anhang C zu finden.

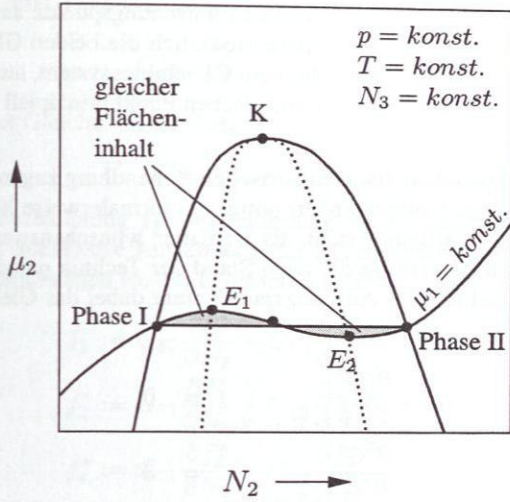


Abbildung 2.13: Darstellung von Zweiphasen-Gleichgewichten ternärer Systeme in einem μ_2, N_2 -Diagramm

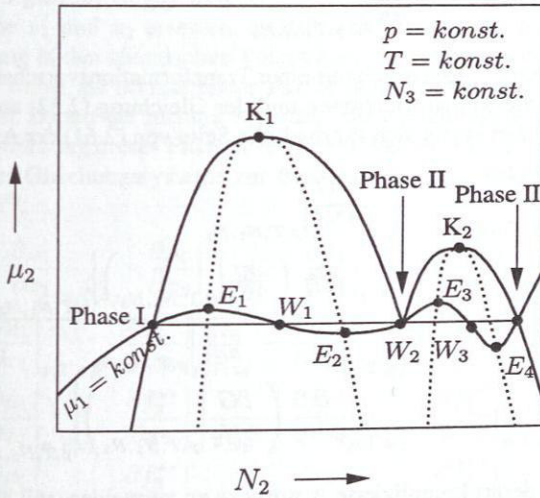


Abbildung 2.14: μ_2, N_2 -Ebene eines ternären Gemisches mit Dreiphasen-Gleichgewicht

beschrieben. Da auch die beiden kritischen Entmischungspunkte aus Abbildung 2.14 in diesem Punkt zusammenfallen, müssen zusätzlich die beiden Gleichungen (2.55) und (2.56) erfüllt sein. Daraus ergibt sich ein Gleichungssystem, aus dem die vier intensiven Variablen p, T, x_1 und x_2 am trikritischen Punkt prinzipiell bestimmt werden können.

Um dieses Gleichungssystem einer numerischen Behandlung zugänglich zu machen, sind jedoch noch einige Umformungen nötig, da normalerweise kein Ausdruck für $\mu_2(p, T, \mu_1, N_3)$ zur Verfügung steht. Es ist daher wünschenswert, die vier Gleichungen so umzuformen, daß sie die nach Stand der Technik gängige Formulierung $\mu_2(p, T, x_1, x_2)$ enthalten. Als Ausgangspunkt dient dabei das Gleichungssystem in der Darstellung

$$\left. \frac{\partial^2 G'}{\partial N_2^2} \right|_{p, T, \mu_1, N_3} = 0 \quad (2.61)$$

$$\left. \frac{\partial^3 G'}{\partial N_2^3} \right|_{p, T, \mu_1, N_3} = 0 \quad (2.62)$$

$$\left. \frac{\partial^4 G'}{\partial N_2^4} \right|_{p, T, \mu_1, N_3} = 0 \quad (2.63)$$

$$\left. \frac{\partial^5 G'}{\partial N_2^5} \right|_{p, T, \mu_1, N_3} = 0. \quad (2.64)$$

Die Differentiale von G' lassen sich mit einer Transformationsvorschrift (D.8) aus der Theorie der Legendre-Transformationen und der Gleichung (2.52) auf Ausdrücke in G zurückführen. Dabei ergibt sich für die linke Seite von (2.61) der Ausdruck

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 G'}{\partial N_2^2} \right|_{p, T, \mu_1, N_3} &= \left. \frac{\partial^2 G}{\partial N_2^2} \right|_{p, T, N_1, N_3} - \\ &\quad - \frac{\frac{\partial}{\partial N_2} \left(\left. \frac{\partial G}{\partial N_1} \right|_{p, T, N_2, N_3} \right)}{\left. \frac{\partial^2 G}{\partial N_1^2} \right|_{p, T, N_2, N_3}} \bigg|_{p, T, N_1, N_3} \cdot \\ &\quad \cdot \frac{\partial}{\partial N_1} \left(\left. \frac{\partial G}{\partial N_2} \right|_{p, T, N_1, N_3} \right) \bigg|_{p, T, N_2, N_3}. \end{aligned} \quad (2.65)$$

Um im Folgenden derart komplizierte Ausdrücke zu vermeiden, soll hier die Konvention eingeführt werden, daß Ableitungen nach der Molmenge der k -ten Komponente durch einen tiefgestellten Index der Funktion dargestellt werden. Auf die bei der Differentiation konstant zu haltenden Variablen wird zugunsten einer übersichtlichen

Darstellung verzichtet. Damit lautet die letzte Beziehung

$$G'_{22} = G_{22} - \frac{G_{12}}{G_{11}} G_{21}, \quad (2.66)$$

womit sich aus der Gleichung (2.61) ergibt:

$$f_1^* := G_{11} G_{22} - G_{12} G_{21} = 0. \quad (2.67)$$

Hierin wird die Bezeichnung f_1^* als Abkürzung für die linke Seite der ersten Gleichung verwendet. Sukzessive Anwendung der Transformationsvorschrift (D.8) ergibt für die übrigen Gleichungen [6, 43] in dieser Notation

$$f_2^* := G_{11} \frac{\partial f_1^*}{\partial N_2} - G_{12} \frac{\partial f_1^*}{\partial N_1} = 0 \quad (2.68)$$

$$f_3^* := G_{11} \frac{\partial f_2^*}{\partial N_2} - G_{12} \frac{\partial f_2^*}{\partial N_1} = 0 \quad (2.69)$$

$$f_4^* := G_{11} \frac{\partial f_3^*}{\partial N_2} - G_{12} \frac{\partial f_3^*}{\partial N_1} = 0. \quad (2.70)$$

Für die linken Seiten der Gleichungen wurden hierbei analog (2.67) die Abkürzungen f_2^* , f_3^* und f_4^* verwendet. Wird in diesen Gleichungen anstelle der Molmenge der dritten Komponente die Gesamtmolmenge eingeführt, so lassen sich nach einem von Reid und Beegle [50] vorgeschlagenen Verfahren die Variablen N_1 und N_2 durch die Molenbrüche x_1 und x_2 ersetzen, so daß sich für die vier Ausdrücke f_1^* bis f_4^* eine Formulierung in den chemischen Potentialen der Komponenten und den Molenbrüchen ergibt, wobei als normierender Faktor der Kehrwert der Gesamtmolmenge $1/N_{ges}$ erscheint. Da auf der rechten Seite der vier Gleichungen jeweils eine 0 steht, kann auf die Mitführung dieses Faktors verzichtet werden, und es ergibt sich die endgültige Form des Gleichungssystems zur Bestimmung eines trikritischen Punktes im ternären System⁶⁾:

$$f_1^{**} := \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \Big|_{p,T,x_2} \cdot \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \Big|_{p,T,x_1} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \Big|_{p,T,x_1} \cdot \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \Big|_{p,T,x_2} = 0 \quad (2.71)$$

$$f_2^{**} := \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \Big|_{p,T,x_2} \cdot \frac{\partial f_1^{**}}{\partial x_2} \Big|_{p,T,x_1} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \Big|_{p,T,x_1} \cdot \frac{\partial f_1^{**}}{\partial x_1} \Big|_{p,T,x_2} = 0 \quad (2.72)$$

$$f_3^{**} := \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \Big|_{p,T,x_2} \cdot \frac{\partial f_2^{**}}{\partial x_2} \Big|_{p,T,x_1} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \Big|_{p,T,x_1} \cdot \frac{\partial f_2^{**}}{\partial x_1} \Big|_{p,T,x_2} = 0 \quad (2.73)$$

$$f_4^{**} := \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \Big|_{p,T,x_2} \cdot \frac{\partial f_3^{**}}{\partial x_2} \Big|_{p,T,x_1} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \Big|_{p,T,x_1} \cdot \frac{\partial f_3^{**}}{\partial x_1} \Big|_{p,T,x_2} = 0. \quad (2.74)$$

⁶⁾Die Ausdrücke f_1^{**} bis f_4^{**} werden hierbei wiederum als Abkürzung für die jeweils linke Seite der Gleichung verwendet.

2.2.4 Vierphasen-Gleichgewichte

Betrachtet man das Phasenverhalten in Abbildung 2.11 genauer, so läßt sich neben der Koexistenz zweier Dreiphasen-Gleichgewichte A und B bei gleicher Temperatur T und gleichem Druck p erkennen, daß die Dreiecke, welche den beiden Gleichgewichten entsprechen, sich mit zunehmendem Druck annähern. Tatsächlich läßt sich in dem Beispielmisch aus Kohlendioxid, Wasser und n-Butanol bei Temperaturen unterhalb von $T = 313,18$ K beobachten, daß die beiden Dreiecke bei einem für die jeweilige Temperatur charakteristischen Druck miteinander verschmelzen und ein Vierphasen-Gleichgewicht bilden.

Solche Vierphasen-Gleichgewichte wurden in der Vergangenheit in ternären Gemischen bereits mehrfach experimentell beobachtet. Die ersten Untersuchungen hierzu wurden von Fleck und Prausnitz [20] am System aus Kohlendioxid, Wasser und 1-Propanol durchgeführt. Panagiotopoulos und Reid beobachteten 1986 [48] im bereits in Abschnitt 2.2.3 erwähnten System mit 2-Propanol Vierphasen-Gleichgewichte. Diese beiden Systeme wurden von Wendland [74] und Adrian [4] intensiver untersucht. Von Winkler [78] schließlich existieren Untersuchungen zum System, welches als Alkohol 1-Butanol enthält, die den obigen Diagrammen zugrundeliegen.

Während fluide Dreiphasen-Gleichgewichte in der Technik, z. B. im Zusammenhang mit der Bildung von Heteroazeotropen in der Rektifikation, als bekanntes Phänomen erachtet werden, findet die Koexistenz von vier Gleichgewichtsphasen dort kaum Beachtung. Dies ist erstaunlich, denn die bisher beobachteten Vierphasen-Gleichgewichte sind in Systemen aufgetreten, die Kohlendioxid im nahekritischen Zustand enthalten. Kohlendioxid in diesem Zustand wird in den Hochdruckextraktionsprozessen, welche im Ausgang des letzten Jahrhunderts v. a. in der Lebensmitteltechnik Einzug gehalten haben, als Hauptlösungsmittel verwendet.

Aus thermodynamischer Sicht sind diese Vierphasen-Gleichgewichte für Dreistoffsysteme von zentralem Interesse, da die Anzahl der Freiheitsgrade dort eins beträgt (siehe Tabelle 2.1). Diese Zustände bilden also in der p, T -Ebene genauso wie die kritischen Dreiphasen-Entmischungszustände charakteristische Linien. Die Bedeutung sollte somit mit der vergleichbar sein, welche die Dampfdruckkurve bei Reinstoffen besitzt. So läßt sich z. B. längs der Dampfdruckkurve mittels der von Clausius und Clapeyron gleichzeitig gefundenen Beziehung für ihre Steigung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (2.75)$$

eine Verbindung zwischen den thermischen Zustandsgrößen (p, V, T) und der Enthalpie H als kalorischer Größe herstellen. Eine derartige Beziehung läßt sich mit einigem mathematischen Aufwand auch für ternäre Vierphasen-Gleichgewichte aufstellen und

interpretieren. Dazu sind jedoch zuvor noch einige Bemerkungen zu den Vorgängen bei der Bildung des Vierphasen-Gleichgewichtes nötig.

Während nach Gibbs [1] prinzipiell zwei Mechanismen vorstellbar sind, läuft bei allen bisher experimentell untersuchten Systemen die Bildung des Vierphasen-Gleichgewichtes nach dem gleichen Schema ab, welches aus dem Prisma in Abbildung 2.15 ersichtlich ist.

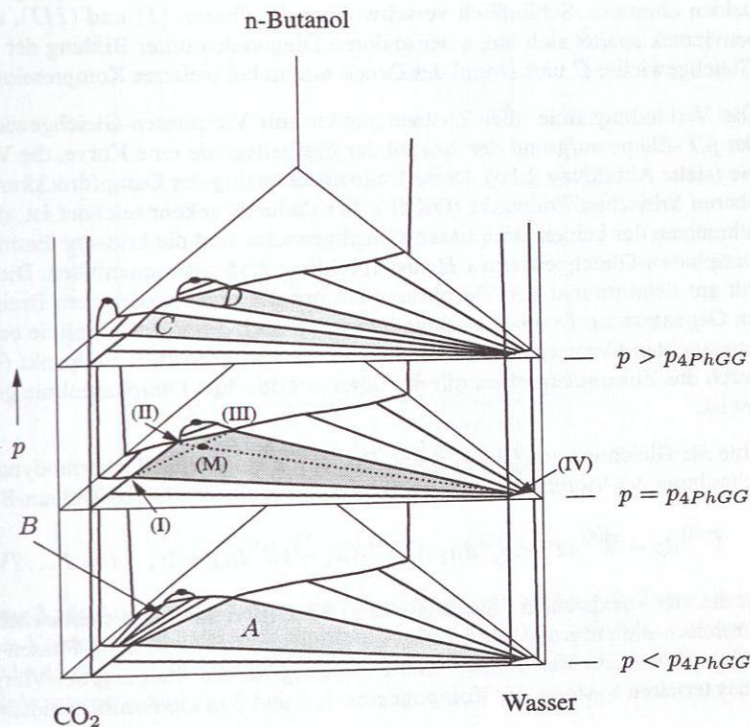


Abbildung 2.15: Phasengleichgewichte im System aus Kohlendioxid, Wasser und n-Butanol bei der Temperatur $T = 308,15 \text{ K}$ (qualitativ) im Bereich des Vierphasendruckes p_{4PhGG}

Ausgehend von einem Gemisch, welches eine Zusammensetzung entsprechend dem Schnittpunkt (M) der beiden Diagonalen des Vierphasenvierecks besitzt, soll der Prozeß einer isothermen Kompression verfolgt werden. Zunächst liegt das Gemisch zweiphasig vor (Phasen (I) und (III)) und der Druck im System steigt, bis man den Vier-

phasendruck erreicht. Dort verschmelzen die beiden Dreiphasen-Gleichgewichte *A* und *B* längs der ersten Diagonalen miteinander, und es werden zwei zusätzliche Phasen (Phasen *(II)* und *(IV)*) gebildet, deren Zusammensetzung den anderen beiden Eckpunkten entspricht. Eine weitere isotherme Kompression des Gemisches verändert den Druck im System nicht, wie es die Phasenregel (2.49) bei fester Temperatur vorgibt. Stattdessen findet ein Stoffübergang zwischen den Phasen statt. Der Anteil der neu gebildeten Phasen *(II)* und *(IV)* nimmt zu, während derjenige der anderen beiden abnimmt. Schließlich verschwinden die Phasen *(I)* und *(III)*, das Vierphasenviereck spaltet sich längs der anderen Diagonalen unter Bildung der Dreiphasen-Gleichgewichte *C* und *D* und der Druck nimmt bei weiterer Kompression wieder zu.

Die Verbindungslinie aller Zustandspunkte mit Vierphasen-Gleichgewicht ergibt in der *p,T*-Ebene aufgrund der Anzahl der Freiheitsgrade eine Kurve, die Vierphasenlinie (siehe Abbildung 2.16). Diese Linie endet analog der Dampfdruckkurve an einem oberen kritischen Endpunkt (OKEP), der dadurch gekennzeichnet ist, daß das Verschmelzen der beiden Dreiphasen-Gleichgewichte und die kritische Entmischung des Dreiphasen-Gleichgewichtes *B* aus Abbildung 2.15 zusammenfallen. Dieser liegt somit am Schnittpunkt der Vierphasenlinie mit der oberen kritischen Dreiphasenlinie. Im Gegensatz zur Dampfdruckkurve besitzt jedoch die Vierphasenlinie bei den bisher untersuchten Gemischen zusätzlich einen unteren kritischen Endpunkt (UKEP), der durch das Zusammentreffen mit der unteren kritischen Dreiphasenlinie gekennzeichnet ist.

Eine der Gleichung von Clausius und Clapeyron entsprechende thermodynamische Beschreibung der Vierphasenlinie erhält man, wenn aus den Gibbs-Duhem-Beziehungen

$$\bar{V}^{(i)} dp - \bar{S}^{(i)} dT + x_1^{(i)} d\mu_1 + x_2^{(i)} d\mu_2 + x_3^{(i)} d\mu_3 = 0, \quad i = I \dots IV \quad (2.76)$$

für die vier koexistenten Phasen (Index *i*) die Differentiale des chemischen Potentials eliminiert, die aufgrund des stofflichen Gleichgewichtes in allen Phasen gleich sein müssen. Es ergibt sich somit⁷⁾ eine Beziehung für die Steigung der Vierphasenlinie eines ternären Systems der Komponenten 1, 2 und 3 in Determinantendarstellung:

$$\begin{vmatrix} \bar{V}^{(I)} & x_1^{(I)} & x_2^{(I)} & x_3^{(I)} \\ \bar{V}^{(II)} & x_1^{(II)} & x_2^{(II)} & x_3^{(II)} \\ \bar{V}^{(III)} & x_1^{(III)} & x_2^{(III)} & x_3^{(III)} \\ \bar{V}^{(IV)} & x_1^{(IV)} & x_2^{(IV)} & x_3^{(IV)} \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} \bar{S}^{(I)} & x_1^{(I)} & x_2^{(I)} & x_3^{(I)} \\ \bar{S}^{(II)} & x_1^{(II)} & x_2^{(II)} & x_3^{(II)} \\ \bar{S}^{(III)} & x_1^{(III)} & x_2^{(III)} & x_3^{(III)} \\ \bar{S}^{(IV)} & x_1^{(IV)} & x_2^{(IV)} & x_3^{(IV)} \end{vmatrix} dT. \quad (2.77)$$

Für Gemische, die einen Vierphasenzerfall des geschilderten Typs aufweisen, ergibt

⁷⁾exakte Herleitung siehe z. B. [63]

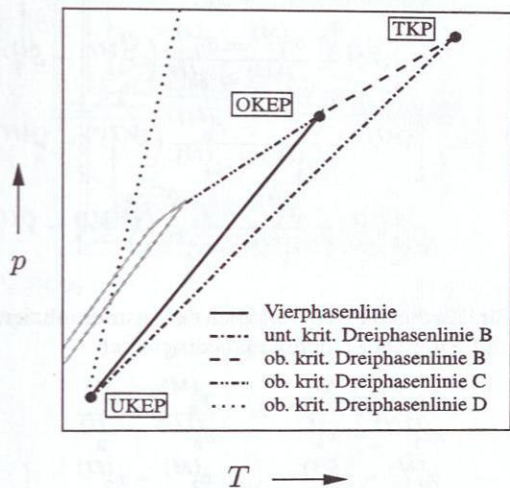


Abbildung 2.16: Auszug aus einer qualitativen Darstellung der p, T -Ebene des Gemisches Kohlendioxid–Wasser– n -Butanol nach Winkler [78] mit Bezeichnungen aus Abbildung 2.15. Zusätzlich: charakteristische Linien der Reinstoffe und binären Subsysteme (grau)

sich daraus die Beziehung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}^{(M)}}{\Delta \bar{V}^{(M)}}, \quad (2.78)$$

wobei die Differenzen im Zähler und Nenner für Gemische der Zusammensetzung (M) zu bilden sind, die sich aus den beiden Zweiphasen-Gleichgewichten ($I - III$) und ($II - IV$) ergeben (siehe Abbildung 2.17):

$$\Delta \bar{S}^{(M)} = \left[\bar{S}^{(II)} + \frac{x_1^{(M)} - x_1^{(II)}}{x_1^{(IV)} - x_1^{(II)}} (\bar{S}^{(IV)} - \bar{S}^{(II)}) \right] - \left[\bar{S}^{(I)} + \frac{x_1^{(M)} - x_1^{(I)}}{x_1^{(III)} - x_1^{(I)}} (\bar{S}^{(III)} - \bar{S}^{(I)}) \right] \quad (2.79)$$

$$\Delta \bar{V}^{(M)} = \left[\bar{V}^{(II)} + \frac{x_1^{(M)} - x_1^{(II)}}{x_1^{(IV)} - x_1^{(II)}} (\bar{V}^{(IV)} - \bar{V}^{(II)}) \right] - \left[\bar{V}^{(I)} + \frac{x_1^{(M)} - x_1^{(I)}}{x_1^{(III)} - x_1^{(I)}} (\bar{V}^{(III)} - \bar{V}^{(I)}) \right]. \quad (2.80)$$

Der Nachweis hierfür läßt durch einen Vergleich der ausmultiplizierten Determinanten aus (2.77) mit den mit Hilfe der Schnittpunktbedingungen

$$\frac{x_1^{(M)} - x_1^{(I)}}{x_1^{(III)} - x_1^{(I)}} = \frac{x_2^{(M)} - x_2^{(1)}}{x_2^{(III)} - x_2^{(I)}} \quad (2.81)$$

$$\frac{x_1^{(M)} - x_1^{(II)}}{x_1^{(IV)} - x_1^{(II)}} = \frac{x_2^{(M)} - x_2^{(II)}}{x_2^{(IV)} - x_2^{(II)}} \quad (2.82)$$

umgeformten Ausdrücke für $\Delta \bar{S}^{(M)}$ und $\Delta \bar{V}^{(M)}$ erbringen.⁸⁾

Das Gemisch mit der Zusammensetzung am Punkt (M) stellt somit einen ausgezeichneten Zustand dar. Somit läßt sich der Phasenübergang dieses Gemisches bei Erreichen der Vierphasenlinie mit dem Verdampfen bzw. Kondensieren eines Reinstoffes vergleichen. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß zu Beginn und Ende des Prozesses jeweils zwei Phasen anstelle einer einzigen vorliegen. Da dieser Phasenübergang beim konstanten Druck und der entsprechenden konstanten Temperatur auf der Vierphasenlinie erfolgt, kann die Differenz der Entropie durch diejenige der Enthalpie entsprechend

$$\Delta \bar{H}^{(M)} = T \Delta \bar{S}^{(M)} \quad (2.83)$$

⁸⁾Auf eine detaillierte Darstellung des Nachweises wird hier aus Gründen der langwierigen Umformungen verzichtet.

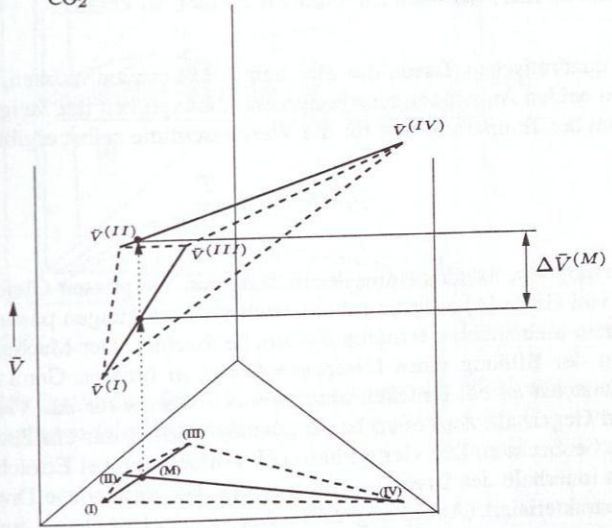
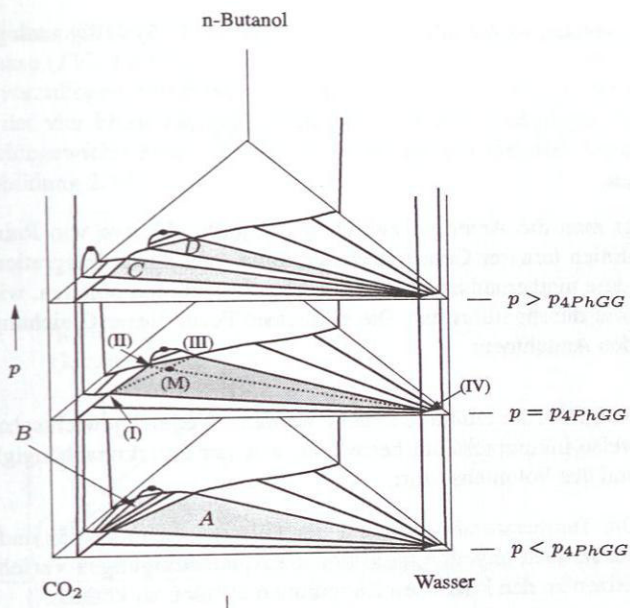


Abbildung 2.17: Änderung des molaren Volumens eines Dreistoffgemisches beim isobar-isothermen Durchgang durch ein Vierphasen-Gleichgewicht für eine Gemischzusammensetzung, die dem Schnittpunkt (M) der beiden Diagonalen des Vierphasenvierecks entspricht.

ersetzt werden, so daß Gleichung (2.77) die zu (2.75) völlig analoge Form

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}^{(M)}}{T \Delta \bar{V}^{(M)}} \quad (2.84)$$

annimmt.

Verfolgt man die Analogie zwischen Dampfdruckkurve von Reinstoffen und Vierphasenlinien ternärer Gemisch weiter, kann man durch Integration eine theoretisch begründete mathematische Form der Vierphasenlinien ableiten, wie dies Antoine für Reinstoffe durchgeführt hat. Die einfachste Form dieser Gleichung ergibt sich unter folgenden Annahmen:

- Aufgrund der erhöhten Drücke werden die Gleichgewichtsphasen als näherungsweise inkompressibel betrachtet, was zur Druckunabhängigkeit der Enthalpie und des Volumens führt.
- Die Temperaturabhängigkeit der Differenzen in Zähler und Nenner wird als quadratisch angenommen, um die Randbedingungen verschwindender Differenzen an den kritischen Endpunkten erfüllen zu können.

Da beide quadratischen Terme die gleichen Pole besitzen müssen,⁹⁾ ergibt sich aus den obigen beiden Annahmen eine reziproke Abhängigkeit der Steigung der Vierphasenlinie von der Temperatur und für die Vierphasenlinie selbst ergibt sich die Form

$$p = p_0 + \lambda \ln \frac{T}{T_0} . \quad (2.85)$$

Der zweite mögliche Mechanismus der Bildung von Vierphasen-Gleichgewichten wurde bereits von Gibbs [1] aufgrund theoretischer Überlegungen postuliert, jedoch bisher in keinem untersuchten ternären System beobachtet. Der Mechanismus kann mit demjenigen der Bildung eines Heteroazeotropes in binären Gemischen verglichen werden. Zunächst ist bei Drücken unterhalb des Wertes für das Vierphasen-Gleichgewicht im Gegensatz zum oben beschriebenen Verlauf nur ein Dreiphasen-Gleichgewicht zu beobachten. Die vierte Phase (*IV*) bildet sich bei Erreichen des Vierphasendruckes innerhalb des Dreiecks aus, welches das vorhandene Dreiphasen-Gleichgewicht charakterisiert (Abbildung 2.18). Bei steigendem Druck sind in Gemischen dieser Art drei Dreiphasenzerfälle zu beobachten, die in der in Abbildung 2.18 dargestellten Weise aus dem Vierphasen-Gleichgewicht entstehen. Analog dem Verhalten

⁹⁾Die Differenzen müssen jeweils an den kritischen Endpunkten verschwinden.

eines binären Gemisches mit Heteroazeotrop besitzt hier ein Gemisch mit der Zusammensetzung von Phase (IV) die Eigenschaft, oberhalb des Vierphasendrucks als homogene Mischung vorzuliegen. Mischungen mit einer Zusammensetzung, die auf den Verbindungslinien der vier Phasen liegen, bilden bei Drücken geringfügig oberhalb des Vierphasen-Gleichgewichts zwei Gleichgewichtsphasen aus, dargestellt durch Binodalgebiete in Abbildung 2.18.

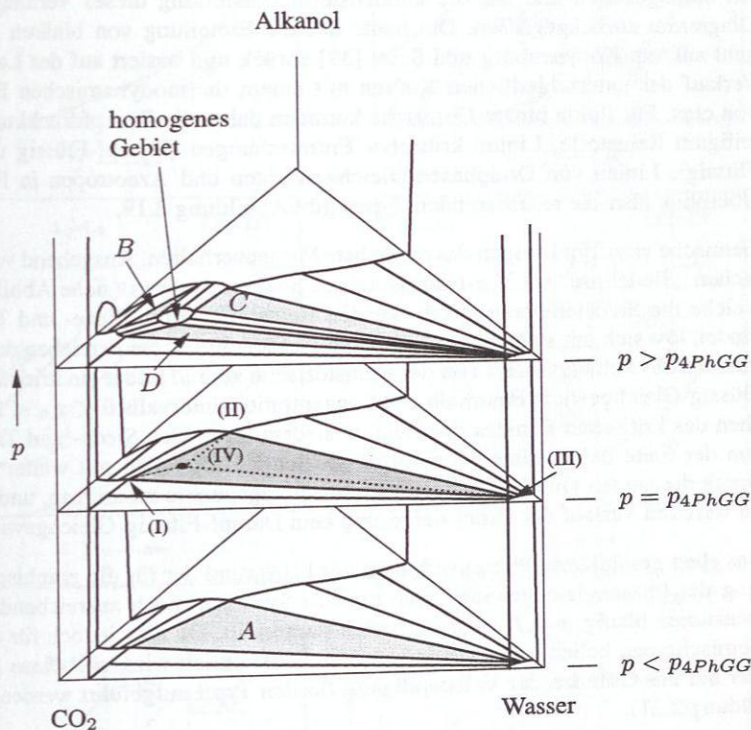


Abbildung 2.18: Qualitative Darstellung des alternativen Mechanismus der Bildung eines Vierphasen-Gleichgewichtes im p, x_1, x_2 -Prisma bei $T = konst.$

2.3 Klassifizierung von Gemischen

2.3.1 Binäre Gemische

Zur Klassifizierung von Gemischen wird in der Technik meist deren Phasenverhalten herangezogen und auf die kondensierte Darstellung dieses Verhaltens im p,T -Diagramm zurückgegriffen. Die heute übliche Einteilung von binären Mischungen geht auf van Konynenburg und Scott [39] zurück und basiert auf der Lage und dem Verlauf der unterschiedlichen Kurven mit einem thermodynamischen Freiheitsgrad von eins. Für fluide binäre Gemische kommen dabei die Dampfdruckkurven der beteiligten Reinstoffe, Linien kritischer Entmischungen (Dampf-Flüssig und Flüssig-Flüssig), Linien von Dreiphasen-Gleichgewichten und Azeotropen in Frage. Einen Überblick über die resultierenden Typen gibt Abbildung 2.19.

Gemische vom Typ I zeigen das einfachste Phasenverhalten. Ausgehend von einer einfachen „Siedelinse“ im T,x -Diagramm des binären Systems (siehe Abbildung 2.20), welche die Siedetemperaturen der beiden Reinstoffe durch Siede- und Taulinie verbindet, löst sich mit steigendem Druck diese „Siedelinse“ bei Erreichen des kritischen Punktes des Schwertsieders von der Reinstoffseite ab und bildet ein kritisches Dampf-Flüssig-Gleichgewicht innerhalb des Konzentrationsintervalls $0 < x_A < 1$. Bei Erreichen des kritischen Punktes des Leichtersieders lösen sich Siede- und Taulinie auch von der Seite des zweiten Reinstoffes ab. Schließlich fallen mit weiter steigendem Druck die beiden binären kritischen Entmischungspunkte zusammen, und es existiert im weiteren Verlauf der Drucksteigerung kein Dampf-Flüssig-Gleichgewicht mehr.

Das eben geschilderte Phasenverhalten wird aufgrund der für die graphische Darstellung der Phasengleichgewichte von binären Systemen noch ausreichenden drei Dimensionen häufig in p,T,x -Diagrammen dargestellt. Da dies jedoch für die übrigen Gemischtypen beliebig kompliziert und unübersichtlich wird, soll diese Darstellung hier nur aus Gründen der Vollständigkeit für den Typ I aufgeführt werden (siehe Abbildung 2.21).

Binäre Gemische des Typs II zeichnen sich im Gegensatz zum eben geschilderten einfachsten Fall dadurch aus, daß eine vorhandene Flüssig-Flüssig-Mischungslücke bei gegebenem Druck bis zur Siedelinie heranreicht und mit dieser interagiert (Abbildung 2.22). Dabei bildet sich ein binäres Dreiphasen-Gleichgewicht, welches sich als Dreiphasenlinie im p,T -Diagramm äußert, die durch einen oberen kritischen Endpunkt bei dem Druck beendet wird, ab dem sich das Flüssig-Flüssig-Gebiet von der Siedelinie im T,x -Diagramm ablöst. Bei steigendem Druck existiert somit neben den für Gemische vom Typ I charakteristischen Linien noch eine weitere Kurve, welche die kritischen Endpunkte der Flüssig-Flüssig-Entmischung kennzeichnet.

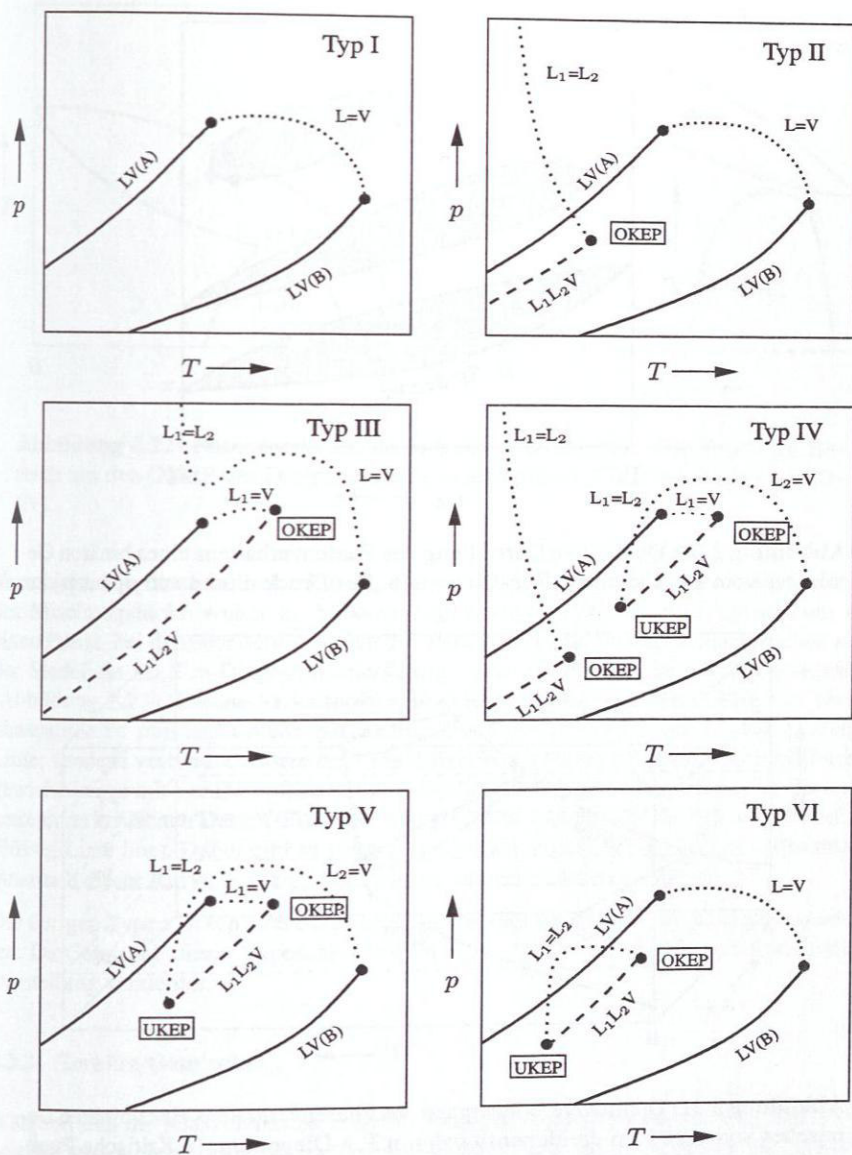


Abbildung 2.19: Klassifizierung fluider binärer Gemische A-B nach van Konyenburg und Scott [39]

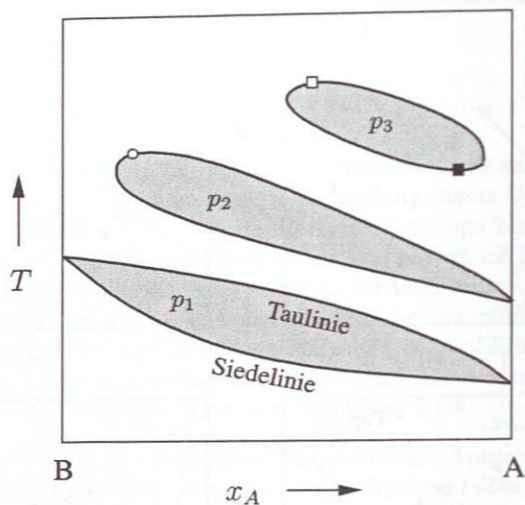


Abbildung 2.20: Qualitative Darstellung des Phasenverhaltens eines binären Gemisches vom Typ I in einem T, x -Diagramm. Der Druck nimmt von p_1 bis p_3 zu.

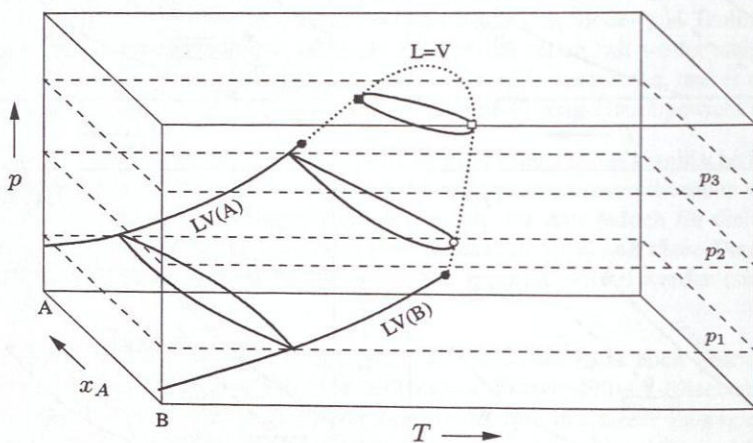


Abbildung 2.21: Qualitative Wiedergabe des Phasenverhaltens eines binären Gemisches vom Typ I im dreidimensionalen p, T, x -Diagramm. (● Kritische Punkte der Reinstoffe, die übrigen Symbole entsprechen den Punkten aus Abbildung 2.20)

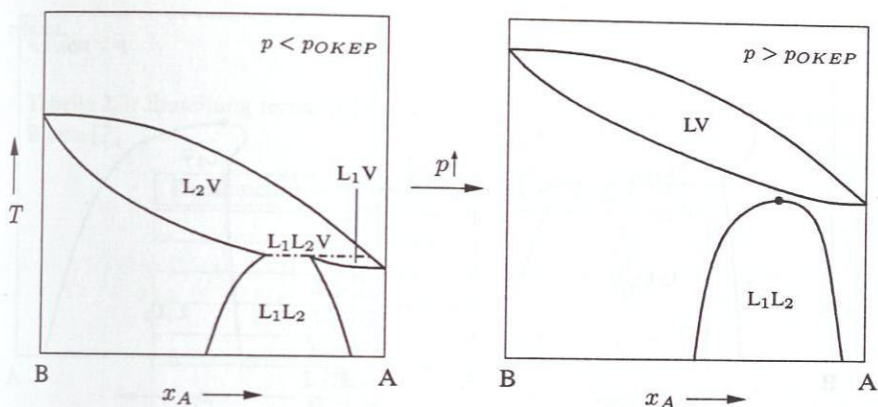


Abbildung 2.22: Phasenverhalten eines binären Gemisches vom Typ II im Bereich um den OKEP der Dreiphasenlinie dargestellt im T, x -Diagramm (qualitativ)

Verschiebt sich diese kritische Flüssig-Flüssig-Linie bei zunehmender Vergrößerung der Mischungslücke weiter zu höheren Temperaturen, kommt man irgendwann an einen Punkt, bei dem vor dem Ablösen des Flüssig-Flüssig-Entmischungsgebietes von der Siedelinie im T, x -Diagramm die Dampf- und die Flüssigphase kritisch werden (Abbildung 2.23). Dieses Verhalten zeichnet den Typ III aus. Der OKEP der Dreiphasenlinie ist nun nicht mehr gleichzeitig das Ende der kritischen Flüssig-Flüssig-Linie, sondern verbindet erstere über ein Stück der kritischen Dampf-Flüssig-Gleichgewichtskurve mit der Dampfdruckkurve des Leichtersieders. Der zweite Ast der aufgetrennten kritischen Dampf-Flüssig-Linie geht kontinuierlich in die kritische Flüssig-Flüssig-Linie über. Dabei gibt es Gemische, die wie in Abbildung 2.19 ein Minimum innerhalb dieser Kurve besitzen, bei anderen ist diese monoton fallend.

Die übrigen Typen lassen sich durch analoge Betrachtungen aus den bisherigen ableiten. Da Gemische dieser Typen hier jedoch nicht untersucht wurden, wird auf deren Darstellung verzichtet.

2.3.2 Ternäre Gemische

Während sich die Klassifizierung binärer Gemische nach van Konynenburg und Scott bewährt und sich als Quasi-Standard durchgesetzt hat, ist es für ternäre Gemische schwierig, einen ähnlichen Weg zu beschreiten. Die Typen der binären Gemische wurden sukzessive durch Modellierung mittels kubischer Zustandsgleichungen und Va-

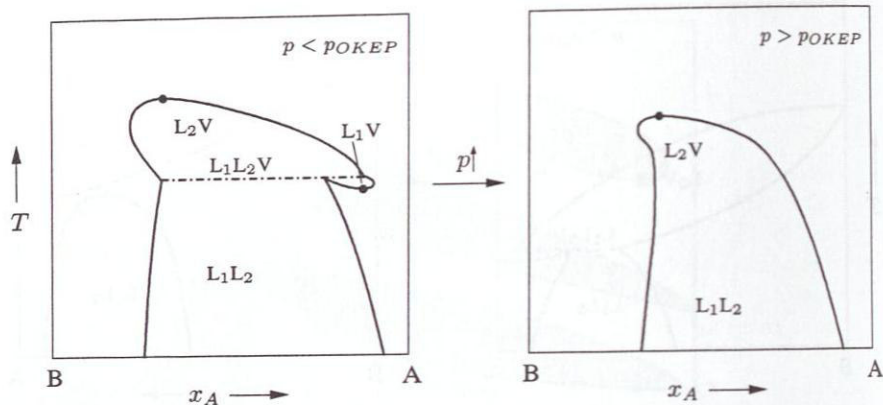


Abbildung 2.23: Phasenverhalten eines binären Gemisches vom Typ III im Bereich um den OKEP der Dreiphasenlinie dargestellt im T, x -Diagramm (qualitativ)

riationen der Parameter immer detaillierter und führten zur Einführung von globalen Phasendiagrammen [15], die eine Einteilung der Gemische aufgrund der Modellparameter zulassen. Sie stellen eine zweidimensionale Landkarte aller möglichen binären Gemischttypen dar.

Dieser Ansatz wurde von Bluma [7] auf ternäre Systeme angewendet. Er hat erstmals versucht, eine analoge Typeneinteilung für Dreistoffgemische vorzunehmen. Bluma faßt seine auf Modellrechnungen mittels kubischer Zustandsgleichungen und Parametervariationen basierende Einteilung in einer Tabelle (siehe Tabelle 2.2) zusammen, in der er die ternären Typen auf Kombinationen von binären Typen zurückführt. Dabei wird jedoch das Hauptproblem einer derartigen Klassifikation deutlich: es ergeben sich rein kombinatorisch bereits 35 Typen, von denen in Tabelle 2.2 nur der Teil aufgeführt ist, der sich aus der Kombination der binären Gemische von Typ I bis Typ III ergibt.

Bei seinen Untersuchungen beschränkt sich Bluma hauptsächlich auf kritische Zweiphasenzustände und läßt die Mehrphasen-Gleichgewichte und deren kritische Phänomene relativ unbeachtet. Es sind jedoch v. a. auch diese Erscheinungen, die charakteristisch für Gemische mit mehr als zwei Komponenten sind. Die Existenz oder das Fehlen z. B. von Vierphasen-Gleichgewichten kann dazu führen, daß die Kombination binärer Randsysteme gleichen Typs nach van Konynenburg und Scott zu unterschiedlichen ternären Typen führt, wie dies in Tabelle 2.2 bereits bei den ternären Typen IV und VI der Fall ist. Dadurch wird die ohnehin große Zahl an Kategorien zusätzlich

erhöht.

Tabelle 2.2: Einteilung ternärer Gemische anhand der binären Subsysteme nach Bluma [7]

Kombination binärer Subsysteme	Ternärer Typ
I-I-I	I
I-I-II	II
I-I-III	III
I-II-II	-
I-II-III	V
I-III-III	IV, VI
II-II-II	VIII
II-II-III	-
II-III-III	-
III-III-III	VII

Kapitel 3

Hochdruck-Phasengleichgewichte

3.1 Experimente

3.1.1 Untersuchte Stoffsysteme

Den bisher in der Literatur veröffentlichten Arbeiten an ternären Systemen aus nahemkritischem Kohlendioxid, Wasser und den Alkoholen 1-Propanol (z. B. [5, 20]), 2-Propanol (z. B. [5, 76]) bzw. 1-Butanol [77, 78] ist zu entnehmen, daß fluide Gemische dieses Typs Mehrphasen-Gleichgewichtssphänomene und kritische Zustände zeigen, wie sie in Abschnitt 2.2 beschrieben sind. Für diese Systeme konnte im Bereich des kritischen Punktes von Kohlendioxid die Lage von kritischen Linien und der Vierphasenlinie im p,T -Diagramm ermittelt und mittels kubischer Zustandsgleichungen modelliert werden. Um das sich daraus ergebende Bild zu ergänzen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Experimente mit zwei unterschiedlichen Zielsetzungen durchgeführt.

Zunächst sollte an einem weiteren Vertreter aus der homologen Reihe der n -Alkohole untersucht werden, ob sich das Phasengleichgewichts-Verhalten der erwähnten Gemische hinsichtlich der Mehrphasen-Gleichgewichte systematisieren läßt. Hierzu wurde 1-Hexanol gewählt, da sowohl Messwerte für das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht zwischen 1-Hexanol und Wasser vorhanden sind [19, 68] als auch das binäre Subsystem aus 1-Hexanol und Kohlendioxid bereits experimentell untersucht wurde [13, 41, 54]. Diese Daten werden zur Modellierung des Phasenverhaltens benötigt. Die vorliegende Datenbasis bzgl. letzterem Binärgemisch beschränkt sich jedoch auf die Messung kritischer Entmischungspunkte bzw. Flüssig-Flüssig-Dampf-Dreiphasengleichgewichte, weshalb neben der Bestimmung des ternären Phasengleichgewichtsverhaltens zusätzlich detailliertere Messungen für dieses binäre System notwendig waren.

Das zweite Ziel, welches mit diesen Untersuchungen verfolgt wurde, war eine systematische Untersuchung der thermodynamisch interessanten Vierphasen-Gleichgewichtslinien in ternären Gemischen dieser Klasse. Hierzu wurden die aus der Literatur vorliegenden Ergebnisse um Messungen an den Systemen Kohlendioxid-Wasser zusammen mit 1-Hexanol, 1-Oktanol und 2-Butanol erweitert. Zusätzliche Experimente

mit 2-Propanol dienten dazu, die Zuverlässigkeit der Messungen durch Vergleich mit den Literaturdaten zu prüfen.

Die Reinheiten der in den Experimenten verwendeten Reinstoffe kann man Tabelle 3.1 entnehmen. Hierbei ist zu bemerken, daß 1-Hexanol nur in einer Qualitätsstufe zu Synthesezwecken zu beziehen war. Um die für die Kalibrierungen und Messungen nötigen Reinheiten zu erhalten, wurde das Produkt, welches als hauptsächliche Verunreinigung Wasser enthielt, mittels einer Laboranlage destilliert und durch Zugabe eines Molekularsiebes getrocknet, wodurch gaschromatographische Reinheiten von > 99,5% (Flächenanteil) erzielt wurden.

Tabelle 3.1: Eingesetzte Chemikalien

Stoffname	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Kohlendioxid	CO ₂	> 99,95%	Fa. Messer-Griesheim
Wasser	H ₂ O	bidestilliert	Universität Stuttgart
2-Propanol	C ₃ H ₇ OH	> 99,9%	Fa. Merck
2-Butanol	C ₄ H ₉ OH	> 99,9%	Fa. Merck
1-Hexanol	C ₆ H ₁₃ OH	> 99,5%	Fa. Merck, Universität Stuttgart
1-Oktanol	C ₈ H ₁₇ OH	> 99,9%	Fa. Merck

3.1.2 Versuchsanlage

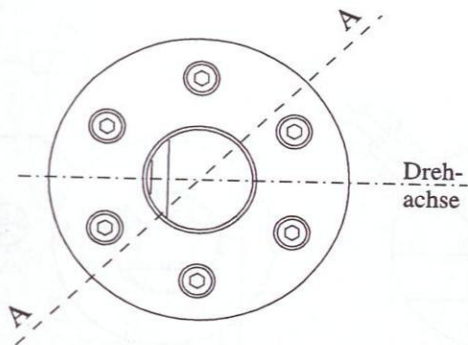
Zur Messung der Hochdruck-Phasengleichgewichte wurde eine Apparatur verwendet, die bereits von Winkler [78] eingesetzt und für die eigenen Messungen erweitert und angepaßt wurde. Das Kernstück der Anlage bildet eine zylindrische Hochdrucksichtzelle aus Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4571) mit ca. $V = 50 \text{ cm}^3$ Inhalt, die für Versuche bei Drücken bis $p = 50 \text{ MPa}$ und Temperaturen von $T = 393,15 \text{ K}$ ausgelegt wurde und stirnseitig mit zwei Schaugläsern aus thermisch vorgespanntem Borosilikatglas (Fa. Atro-Glas) versehen war. Verschlössen wurde der Autoklav durch zwei Flansche aus Edelstahl. Die Abdichtung nach außen erfolgte jeweils durch zwei PTFE-Ringe an den Kontaktflächen Glas-Metall und einen O-Ring aus FEP-ummanteltem Viton (Fa. Busak & Shamban) am Flansch. Zur Probenahme war der Autoklav mit acht radialen Bohrungen versehen, welche Kapillarleitungen mit einem Außendurchmesser von 1/16" aufnehmen konnten. Durch die um 90° versetzten Bohrungen war es möglich, Proben in verschiedenen Höhen der Zelle zu entnehmen. Außerdem war der Autoklav um die Querachse schwenkbar gelagert, um die Probenahmestellen in

der Höhe kontinuierlich bewegen und so mehrere Phasen vermessen zu können. Eine Zusammenbauzeichnung des Autoklavs ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Die Anlage war ursprünglich für Messungen nach der statisch-analytischen Methode konzipiert, die sich bereits bei anderen Untersuchungen zu Hochdruck-Phasengleichgewichten [10, 18, 64, 65, 78] bewährt hat, jedoch einige Probleme hinsichtlich der Probenahme mit sich bringt. Im Gegensatz zur dynamischen Methode wird dabei nach dem Befüllen des Autoklaven und Durchmischung mittels eines Rührers die Einstellung des Gleichgewichtes durch keinerlei weitere Einflüsse gestört. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustands erfolgte die Probenahme durch geeignete Befüllung eines kleinen Behälters mit der zu analysierenden Phase. Da die Versuche unter erhöhtem Druck durchgeführt wurden, konnte dies hier nur durch Entspannung gegen Umgebungsdruck erfolgen. Als Behälter diente dabei eine Probenahmeschleife, die aus einem kleinen Stück Kapillarleitung definierten Innenvolumens bestand und zwischen Autoklav und Entspannungsventil eingefügt wurde (Prinzipskizze siehe Abbildung 3.2). Durch den damit verbundenen Druckabfall im Autoklav ging jedoch der durch die statische Methode gewonnene Vorteil, das Phasengleichgewicht nicht durch Fluidbewegungen zu beeinflussen, wieder verloren. Durch Verwendung von Nadelventilen mit möglichst geringer und kontrollierter Entspannung in den Leitungen konnte dieser Effekt zwar gemindert werden, was jedoch zu geringer Flußrate in der Probenahmeverrichtung führte. Diese wiederum verschlechterte den Spülvorgang beim Wechsel zu einer anderen Phase, da v. a. bei Verwendung von Kapillarleitungen und polaren Flüssigkeiten bzw. solchen mit höherer Viskosität eine Adhäsion an der Leitungsoberfläche möglich ist. Dies kann, wie eigene Untersuchungen zeigten, bis zur Verstopfung der Probenahmeleitung und damit zu einer nötigen Neubefüllung des Autoklavs führen.

Bei der Zirkulationsmethode, welche eine Unterart der dynamisch-analytischen Methoden darstellt, erfolgt das Befüllen der Probenahmeschleife nicht durch Entspannen des Autoklaveninhaltes gegen den Umgebungsdruck sondern durch Zwangsförderung des Fluids mit Hilfe einer Pumpe und Rückführung in den Autoklav (siehe Abbildung 3.3). Durch Variation der Flußrate der Förderpumpe kann sowohl ein Mischungseffekt als auch eine möglichst geringe Störung des Phasengleichgewichts erreicht werden. Höhere Durchflüsse führen weiterhin zu einem Spüleffekt in der Probeschleife. Eine dabei verursachte kurzzeitige Störung des Phasengleichgewichts kann in Kauf genommen werden, da die Zusammensetzung und der Druck im Behälter nicht geändert werden und sich nach dem Spülvorgang das vorher vorhandene Gleichgewicht wieder einstellt.

Ein Schema der verwendeten Anlage nach einer Umstrukturierung für Messungen nach der Zirkulationsmethode zeigt Abbildung 3.4. Der Hochdrucksichtautoklav (B1) wurde von einem Plexiglasgehäuse (Schraffur) umgeben, in welchem erwärmte Luft



Schnitt A-A

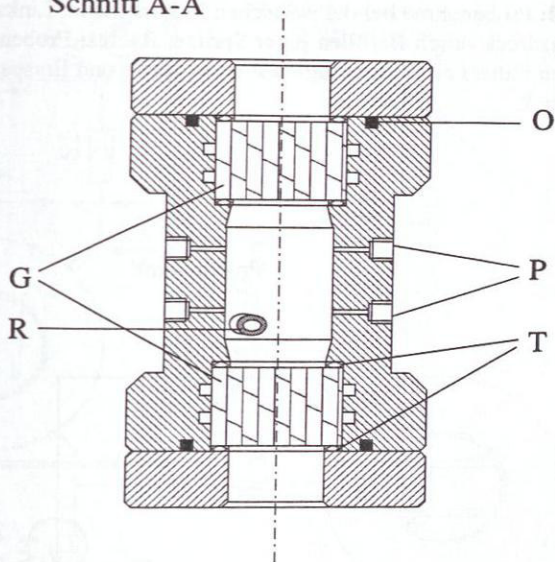


Abbildung 3.1: Schnitt durch die verwendete Hochdrucksichtzelle; G = Schaugläser aus Borosilikat, R = Röhrchen zur Aufnahme des Thermometers, O = O-Ring aus FEP-ummanteltem Viton, P = Bohrungen zur Probenahme, T = PTFE-Ringe

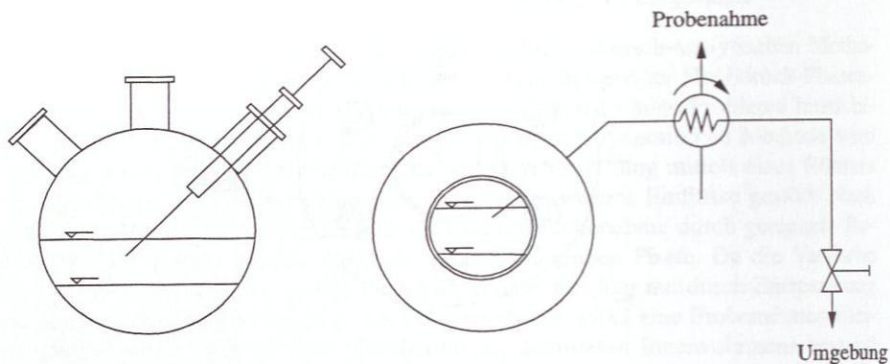


Abbildung 3.2: Probenahme bei der statischen Meßmethode. Links: Beprobung bei Umgebungsdruck durch Befüllen einer Spritze. Rechts: Probenahme bei erhöhten Drücken mittels einer eingefügten Probeschleife und Entspannung gegen Umgebungsdruck.

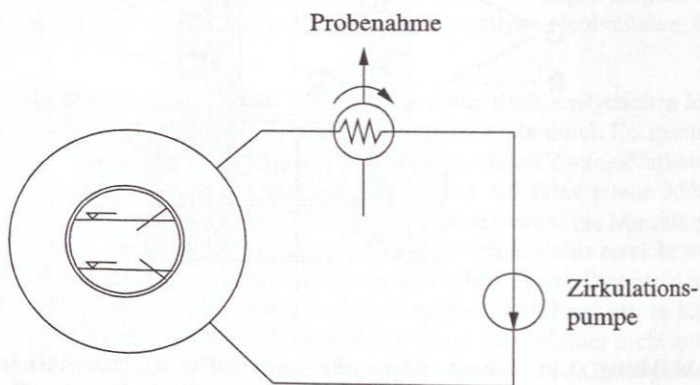


Abbildung 3.3: Probenahme bei der Zirkulationsmethode

zirkulierte. Dieses Luftbad war ein Teil der Temperaturregelung der Anlage. Zur Durchmischung der Proben vor der Bildung des Phasengleichgewichts diente ein handelsüblicher Magnetrührer, der im Fließbild nicht eingezeichnet ist. Der Anschluß zur Versorgung mit den Ausgangsstoffen und zur Probenahme erfolgte mittels Kapillarleitungen der Fa. Alltech (OD¹ = 1/16", ID² = 0,03") in Edelstahlausführung. Das Kohlendioxid wurde aus der Flüssigphase einer Vorratsflasche über einen Zweikammer-Membranverdichter (P1) entnommen, der Gegendrücke von über $p = 100$ MPa ermöglicht. Da durch die Zufuhr von Kohlendioxid auch der Systemdruck eingestellt wurde, war vor dem Autoklav das Hochdruckventil V1 (Fa. Swiss Nova, 100 MPa) zwischengeschaltet, welches eine manuelle Steuerung der zugeführten Menge und damit des Drucks im Behälter B1 ermöglicht. Die Flüssigkeiten wurden in den beiden Glaskolben B2 und B3 vorgelegt und über das 6-Wege-Ventil V5 (Fa. Rheodyne, Typ 7036) durch die Einkolben-HPLC-Pumpe P2 (minipump, Fa. Thermo Separation Products) dem Meßautoklaven zugeführt. Da beim Nachfüllen der Anlage im Betrieb das Fluid in der Leitung zwischen dem Ventil V2 und der Pumpe P2 auf Umgebungsdruck entspannt werden mußte und dadurch das gelöste Kohlendioxid ausgaste, mußte eine Entlüftungsmöglichkeit auf der Saugseite der Pumpe vorgesehen werden. Diese wurde durch das Einschleifen einer manuell betätigten Injektionspritze über das Umschaltventil V4 (Fa. Rheodyne, Typ 7060) realisiert.

Die Probenahme erfolgte über die beiden in Abbildung 3.1 mit den Ziffern 2 und 3 gekennzeichneten Kreisläufe. Die spezifisch leichtere Phase wurde von der Einkolben-HPLC-Pumpe P3 (minipump, Fa. Thermo Separation Products) durch das Umschaltventil V7 (Fa. Rheodyne, Typ 7060) welches mit einer Probeschleife mit $V = 5 \mu\text{l}$ Innenvolumen ausgestattet war, geleitet und schließlich dem unteren Teil des Autoklavs wieder zugeführt (Kreislauf 2). Die Zufuhr im unteren Teil ermöglichte eine Überwachung der Funktionsfähigkeit und eine bessere Steuerung der Flußrate der Zirkulationspumpe. Das Umschaltventil V3 (Fa. Rheodyne, Typ 7060) diente dazu, die Pumpe P3 temporär aus dem Kreislauf entfernen zu können, da aufgrund der niedrigeren Dichte des zu fördernden Mediums häufiger kleine Lecks an der Kolbendichtung der Pumpe zu beobachten waren.

Die schwereren Phasen wurden über den Kreislauf Nr. 3 durch das Umschaltventil V6 (Fa. Rheodyne, Typ 7410) entnommen. Dieses Ventil war mit einer kleineren Probeschleife von nur $V = 1 \mu\text{l}$ Innenvolumen versehen, um durch die höhere Dichte dieser Phasen die nachfolgende GC-Analytik nicht durch zu große Probenmengen zu übersteuern. Da bei den verwendeten Rührern (PTFE-ummantelte zylindrische Rührstäbe) und den Teflon-Dichtringen ein leichter Abrieb zu beobachten war, wurde zur Vermeidung von Feststoffpartikeln im Analysensystem eine Filterscheibe aus Sintermetall (S2) vorgesehen.

¹) Outer Diameter = Außendurchmesser

²) Inner Diameter = Innendurchmesser

Der Inhalt der Probeschleifen der Umschaltventile V6 und V7 konnte über den angeschlossenen Heliumkreislauf (Kreislauf Nr. 1) schließlich über einen Direktinjektor der gaschromatographischen Analyse zugeführt werden.

Bei der Umrüstung der Anlage wurde darauf geachtet, den größtmöglichen Teil der Peripherie zur Probenahme innerhalb des temperaturgeregelten Plexiglasbehälters zu lassen, um auch dort ein Abkühlen unter Systemtemperatur zu vermeiden. Bei der Analyse der spezifisch schwereren Phasen wurde eine Auskondensation auf der Strecke zwischen dem Umschaltventil und dem Gaschromatographen beobachtet, welche zur Verfälschung nachfolgender Messungen führt. Um dies zu verhindern, wurde eine gezielte Begleitheizung mittels Heizschnüren (Fa. Horst) installiert, mit deren Hilfe die Proben über die Temperatur des höchstsiedenden Reinstoffs erhitzt wurden. Diese ist in Abbildung 3.1 aus Gründen der Übersichtlichkeit nur zwischen Plexiglasgehäuse und Gaschromatograph eingezeichnet, reichte jedoch tatsächlich bis zum Ventil V6. Ebenso wurde das Ventil V6 beheizt, da es durch die Entspannung der Probe auf Umgebungsdruck aufgrund des vorhandenen Wassers zur Eisbildung kommen kann.

Die Temperaturregelung des Autoklavs B1 erfolgte über eine Regelung der Luftbadtemperatur im Plexiglasgehäuse. Dazu wurde ein handelsüblicher PID-Regler der Firma Honeywell (Typ UDC 3000) verwendet. Als Meßglied diente ein PT100-Widerstandsthermometer (Fa. Telemeter). Der Regler steuerte über einen Leistungsthyristor (Fa. Honeywell, TLS 420-110/1) eine elektrische Heizpatrone an, welche den Luftstrom in das Gehäuse erwärmte. Die Reglerparameter wurden bei einer Temperatur von $T = 313,15 \text{ K}$ optimiert und führten bei dem thermisch sehr trägen Autoklaven zu beobachtbaren stationären Temperaturschwankungen von $\Delta T = \pm 0,01 \text{ K}$. Dieser Wert liegt innerhalb der Meßgenauigkeit des für die Messung der Behältertemperatur verwendeten Temperaturfühlers.

3.1.3 Messwerterfassung

Die Messwerte wurden auf elektronischem Weg über einen PC erfaßt. Dabei stand für die Aufnahme von Druck und Temperatur eine auf der Plattform Visual Designer (Fa. Intelligent Instrumentation) entwickelte Software zur Verfügung, während für die Konzentrationsmessung auf das kommerzielle Produkt Borwin (Fa. JMBS Developments) zurückgegriffen wurde. Ein Schema der Meßkette ist aus Abbildung 3.5 zu entnehmen.

Temperaturmessung

Für die Temperaturmessung in der Meßzelle wurde ein Platin-Widerstandsthermometer (Fa. Telemeter) des Typs PT100 in Vierleitertechnik verwendet. Um Temperaturgra-

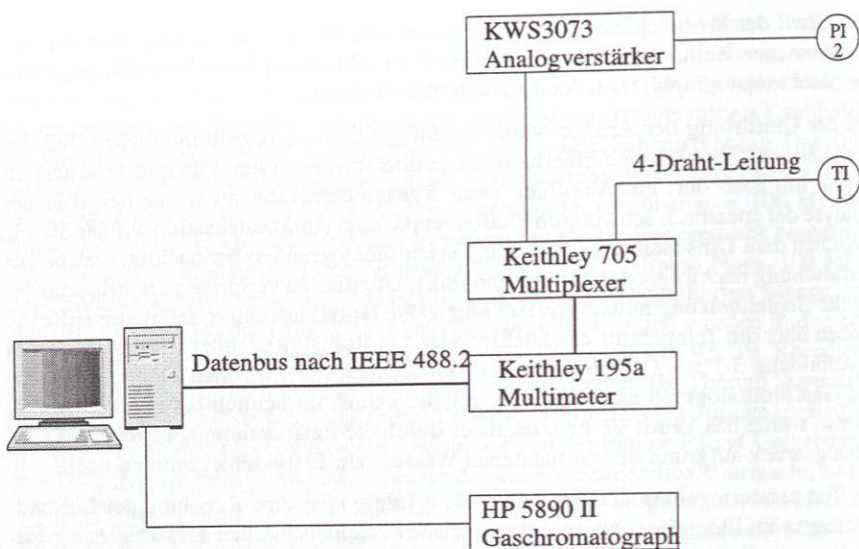


Abbildung 3.5: Schema der Meßkette.

dienten zwischen der zu messenden Systemtemperatur und dem Fühler zu verhindern, war im Hochdrucksichtautoklav ein Röhrchen (R) eingebaut, welches den Abstand zwischen Fluid und Thermometer bis zur Wanddicke dieses Röhrchens verminderte. Die Erfassung der Widerstandswerte erfolgte über eine Meßkette aus Meßstellenumschalter (Fa. Keithley Instruments, Typ 705), Multimeter (Fa. Keithley Instruments, Typ 195a) und PC. Zur Verbindung zwischen Multimeter und PC diente ein Bussystem nach der Norm IEEE 488.2.

Um Fehler in der Temperaturmessung durch Produktionsfehler und Alterungsprozesse des Widerstandselementes und durch die Signalübertragung zu vermeiden, wurde die gesamte Meßkette mit einem hochgenauen Quarzthermometer über den gesamten Meßbereich kalibriert. An die gemessenen Werte wurde eine lineare Funktion angepaßt und in der Meßsoftware abgebildet. Aus der im Anhang A.1.2 wiedergegebenen Kalibrierkurve läßt sich entnehmen, daß der maximal zu erwartende Fehler bei $\Delta T = \pm 0,04$ K liegt. Zusammen mit der beobachteten Temperaturschwankung, welche aus der Temperaturregelung des Luftbades resultiert, ergibt sich für die eingestellte Systemtemperatur eine Ungenauigkeit von $\Delta T = \pm 0,05$ K.

Druckmessung

Zur Druckmessung diente ein induktiver Absolutdruckaufnehmer (Meßbereich: 0-20 MPa). Dieser war über eine 1/16"-Kapillarleitung direkt mit einer Probenahmeöffnung am Autoklaven verbunden und außerhalb des temperaturgeregelten Plexiglasgehäuses schwingungsfrei gelagert. Das Meßsignal im Bereich von 0-10 mV wurde über einen Analogverstärker (Fa. Hottinger-Baldwin, Typ KWS3073) in den Bereich von 0-5 V verstärkt und ebenfalls über die Anordnung aus Meßstellenumschalter und Multimeter an den PC geleitet.

Wie im Falle der Temperaturmessung wurde auch der Druckaufnehmer kalibriert. Dazu wurde eine Druckwaage eingesetzt. Aus der Kalibrierkurve in Abbildung A.2 ergibt sich eine Meßgenauigkeit von $\Delta p = \pm 0,01$ MPa. Zusammen mit dem vom Hersteller vorgegebenen systematischen Fehlern aufgrund von Hysterese und Temperaturdrift ergibt sich bei den aufgenommen Druckwerten eine Unsicherheit von $\Delta p = \pm 0,015$ MPa.

Konzentrationsmessung

Die Zusammensetzung der einzelnen Phasen wurde gaschromatographisch bestimmt. Zur Auftrennung der Proben, die wie oben beschrieben durch einen Trägergasstrom aus Helium über einen Direktinjektor in den Gaschromatographen (Fa. Hewlett Packard, Typ 5890 II) gespült wurden, diente eine Kapillarsäule, deren Daten im Anhang (Tabelle A.1) zusammengefaßt sind. Der Gaschromatograph wurde im Splitmodus betrieben, wobei zur Vermeidung einer Überladung der Säule bereits nach der Injektion ein Teil der Proben über eine Trennvorrichtung ausgeschleust wurde. Das Splitverhältnis betrug bei allen Messungen 1:100. Die Messung der enthaltenen Stoffmengen erfolgte über einen Wärmeleitdetektor. Die Einstellungen der Heliumströme sowie der Temperaturen und des verwendeten Temperaturprogramms können Tabelle A.3 bzw. Tabelle A.2 im Anhang entnommen werden.

Da die zu analysierenden Gemische unter erhöhtem Druck vorlagen und daher ohne Benutzung einer Spritze direkt in den GC injiziert werden mußten, konnte für die Kalibrierung der Konzentrationsmessung nicht auf eine der üblichen Methoden (z. B. Methode des internen oder externen Standards) [24] zurückgegriffen werden. Außerdem besaßen die unter Umgebungsbedingungen flüssigen Komponenten der untersuchten Systeme teilweise Mischungslücken in den binären Gemischen, wodurch die Kalibrierung zusätzlich erschwert wurde. Prinzipiell wäre es möglich, aufgrund der für einen idealen Wärmeleitdetektor gültigen Beziehung zwischen der vorhandenen Stoffmenge N_k der Komponente k und der gemessenen Fläche A_k aus dem Chromatogramm

$$N_k = R_k A_k \quad (3.1)$$

mit dem stoffspezifischen Responsefaktor R_k die gaschromatographische Anordnung für Reinstoffe zu kalibrieren [57]. Jedoch zeigte sich im Laufe der Messungen, daß aufgrund von Schwankungen im Splitverhältnis des Trägergasstroms und Schwierigkeiten bei der exakten Zudosierung von Probenmengen während der Kalibrierung zu große Streuungen und Ungenauigkeiten in den Meßwerten entstehen.

Daher wurde in dieser Arbeit auf die mengen- und splitunabhängige Kalibrierung der binären Teilgemische zurückgegriffen. Dabei lassen sich die Verhältnisse der Molenbrüche der beiden Komponenten mit dem gemessenen Flächenverhältnis über einen gemischspezifischen Proportionalitätsfaktor r_{kl} durch die Gleichung

$$\frac{x_k}{x_l} = r_{kl} \frac{A_k}{A_l} \quad (3.2)$$

verbinden [57]. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten eines ternären Systems können dann durch

$$x_1 = \frac{\bar{A}_1}{\bar{A}_1 + r_{21}\bar{A}_2 + r_{31}\bar{A}_3} \quad (3.3)$$

mit dem prozentualen Flächenanteil

$$\bar{A}_k := \frac{A_k}{\sum_{l=1}^K A_l} \quad (3.4)$$

ermittelt werden.

Um dieses Verfahren hier jedoch anwenden zu können, war es nötig, einphasige Gemische für die Kalibrierung einzusetzen. Dazu mußte in den vorliegenden Fällen aufgrund der bereits erwähnten Mischungslücken auf ein gemeinsames Lösungsmittel (Index LM) zurückgegriffen werden, welches mit allen Komponenten bei Umgebungsbedingungen über den gesamten Konzentrationsbereich vollständig mischbar ist. Die Proportionalitätsfaktoren errechnen sich dann mit Hilfe von (3.2) aus den beiden ermittelten Faktoren r_{kLM} und r_{lLM} zu

$$r_{kl} = \frac{r_{kLM}}{r_{lLM}} \quad (3.5)$$

In dieser Arbeit wurde als Lösungsmittel Aceton verwendet. In Abbildung 3.6 ist als Beispiel für die durchgeführten Kalibrierungen das Diagramm des binären Gemisches 1-Hexanol-Aceton dargestellt. Die Tabelle A.4 im Anhang A.1.2 enthält alle auf diese Weise ermittelten Proportionalitätsfaktoren.

Die bei Umgebungsbedingungen flüssigen Kalibrieransätze wurden mittels einer Mikroliterspritze (Fa. Hamilton, Modell 7001 KH, 1 μ l) eingespritzt. Für Kohlendioxid

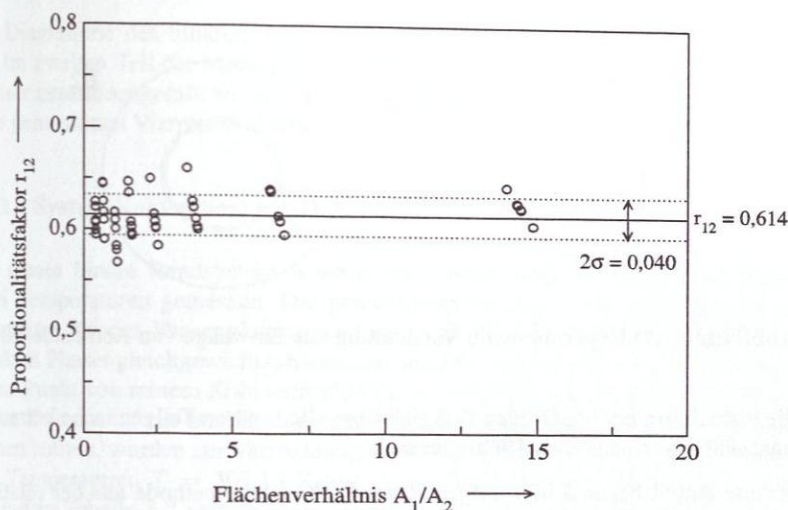


Abbildung 3.6: Bestimmung des Proportionalitätsfaktors $r_{12} = (x_1 A_2) / (x_2 A_1)$ für das Gemisch 1-Hexanol(1)–Aceton(2) aus der Kalibrierung des Wärmeleitdetektors.

wurde der Autoklav zur Injektion benutzt, wobei durch eine spezielle Konstruktion die Einwaage exakter Mengen des Gases ermöglicht wurde (Abbildung 3.7). Das Kohlendioxid strömte dabei aus dem vorher gewogenen Probenzylinder B1 über die Ventile V1 und V2 in den Autoklaven B2. Der Autoklav und die Zuleitungen wurden zuvor evakuiert. Nach dem Druckausgleich wurde das Ventil V2 geschlossen und der Zylinder in ein Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff getaucht, so daß der Inhalt der Kapillarleitung in den Behälter überkondensiert. Damit konnte das Totvolumen in den Leitungen und damit der Fehler während der Kalibrierung minimiert werden. Nach dem Schließen von V1 und dem Öffnen von V3 zum Druckausgleich wurde der Probenzylinder mit Ventil V1 abgetrennt und erneut gewogen. Das Zudosieren von Aceton erfolgte mit Hilfe einer isokratischen HPLC-Dosierpumpe (Fa. Waters, Typ 600e), deren Flußraten vorher zusätzlich durch manuelles Auslitern kalibriert wurden.

Eine Abschätzung der Unsicherheit bei der Konzentrationsmessung war aufgrund der vielen Einflußparameter auf diese Größe nur schwer möglich. Einem Vorschlag von Wendland [76] folgend, wurde hier die Unsicherheit auf zwei statistische Parameter zurückgeführt: die relative Standardabweichung bei der Regression des Proportionalitätsfaktors r_{kl} sowie ein Maß für die statischen Schwankungen bei den Probenahmen.

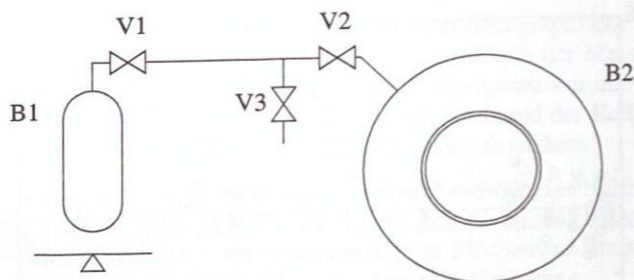


Abbildung 3.7: Experimentelle Vorrichtung zur Einwaage von Kohlendioxid

Für die erste dieser beiden Größen ließ sich über alle binären Teilgemische betrachtet ein maximaler Wert von etwa 4% angeben.

Der zweite Anteil bestand hier aufgrund der Probenahmemethode aus der relativen Maximalabweichung der Meßwerte für einen Meßpunkt. Es wurden für jede Phase solange Proben entnommen, bis ein stationärer Wert für die gemessenen Flächenverhältnisse beobachtet wurde, um Verfälschungen durch Reste aus vorhergehenden Proben in den Probeschleifen zu vermeiden. Die letzten drei bis fünf Meßwerte (je nach Schwankungsbreite) wurden dann zur Konzentrationsbestimmung herangezogen. Diese geringe Anzahl an Werten eignet sich kaum für statistische Auswertungen, wie sie z. B. zur Berechnung einer Standardabweichung nötig sind. Für diese Maximalabweichung konnte für große Molanteile ein Wert von etwa 0,5% ermittelt werden. Für kleine Molanteile beträgt der absolute Fehler im Molanteil hier etwa $\Delta x = 0,005$ mol/mol.

Für die Aufnahme und Integration der Chromatogramme wurde auf eine Software zurückgegriffen, die es ermöglicht, den Signalverlauf einer Messung elektronisch zu speichern und nachzubearbeiten. Mit Hilfe der Zoomfunktion dieses Programmes war es möglich, Beginn und Ende der einzelnen Peaks exakt zu bestimmen und somit Fehler bei der Integration des Chromatogramms auszuschließen.

Insgesamt kann somit für die relative Unsicherheit in der Konzentrationsmessung ein Wert in der Größenordnung von $\pm 4,5\%$ abgeschätzt werden.

3.2 Versuchsergebnisse

In den folgenden beiden Abschnitten werden die Ergebnisse der durchgeführten Messungen zusammengestellt. Dabei werden zunächst die aufgenommenen isothermen

p, x -Diagramme des binären Randsystems Kohlendioxid-1-Hexanol vorgestellt, bevor im zweiten Teil die Meßdaten zum ternären Gemisch Kohlendioxid-1-Hexanol-Wasser zusammengefaßt werden. Den Abschluß bilden die für unterschiedliche Alkohole gemessenen Vierphasenlinien.

3.2.1 System Kohlendioxid-1-Hexanol

Für dieses binäre Randsystem wurden die Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte für zwei Temperaturen gemessen. Die gewonnenen Daten dienen zur Bestimmung der Parameter für das Phasengleichgewichtsmodell. Die für diese Arbeit interessanten ternären Phasengleichgewichtsphänomene sind in Temperaturbereichen um den kritischen Punkt von reinem Kohlendioxid ($T_{kr} = 304,13$ K) zu erwarten. Da die gewonnenen Daten u. a. zur Bestimmung der Parameter des Phasengleichgewichtsmodells dienen sollten, wurden zur Vermeidung zu starker Extrapolationen die Messungen bei den Temperaturen $T = 303,15$ K und $T = 313,15$ K durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 vertafelt. Da die zu Anfang bei moderaten Drücken gemessenen Dampfphasen Kohlendioxidkonzentrationen von nahezu konstant $x_{CO_2} = 0,995$ mol/mol aufwiesen, wurde im Folgenden auf eine Messung dieser Phase verzichtet. Zum einen sind in diesem Bereich die Ergebnisse aufgrund der während der Experimente beobachteten statistischen Meßunsicherheit von $\Delta x = \pm 0,005$ mol/mol wenig aussagekräftig, zum anderen können aus diesen Daten kaum Informationen zur angestrebten Bestimmung der Gemischparameter für die Modellierung des Phasenverhaltens erwartet werden.

Betrachtet man zunächst den Verlauf bei $T = 303,15$ K, Abbildung 3.8, so fällt auf, daß das Gemisch bei dieser Temperatur und dem Druck von $p = 7,15$ MPa einen Flüssig-Flüssig-Dampf-Dreiphasenzerfall zeigt, der auch durch die Messungen von Lam et al. [41] bestätigt wird. Der Druck von $p = 7,15$ MPa weicht geringfügig von dem Literaturwert von $p = 6,858$ MPa ab, wurde jedoch durch Reproduktion der Messungen bestätigt. Während das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht sich bei höheren Drücken dem Dampfdruck $p = 7,21$ MPa bei $T = 303,15$ K von reinem Kohlendioxid nähert, endet das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht bei $p = 7,956$ MPa in einem kritischen Punkt. Scheidgen [54] gibt für diesen Druck einen Wert von $p = 6,97$ MPa an, was angesichts des bestätigten eigenen Wertes und der Lage der Kurve unterhalb der Dreiphasenlinie als zu niedrig erscheint. Der Punkt konnte mehrmals reproduziert werden und zeigte die für kritische Phänomene typische Opaleszenzerscheinung, die in diesem Fall sogar bis zur völligen Schwarzfärbung des Autoklaveninhalts reichte.

Die Konzentrationsangaben für die zweite Flüssigphase bei Drücken oberhalb des Dreiphasen-Gleichgewichts sind in der Nähe des kritischen Punktes mit einem erhöhten Unsicherheitsfaktor behaftet. Aufgrund von Fluktuationen in den einzelnen

Tabelle 3.2: Gemessene Phasengleichgewichte im System Kohlendioxid-1-Hexanol

T K	p MPa	x_{CO_2} mol/mol			Phasengleichgewicht
		Flüssigphase (1)	Flüssigphase (2)	Dampfphase	
303,15	0,576	n.b.		0,9840	L ₁ V
	0,772	0,0508		n.b.	
	0,994	n.b.		0,9936	
	1,352	0,1008		n.b.	
	2,113	0,1421		n.b.	
	2,575	0,1954		n.b.	
	3,034	0,2409		n.b.	
	4,218	0,3385		n.b.	
	5,023	0,3958		n.b.	
	6,025	0,5172		n.b.	
	6,517	0,5942		n.b.	
	7,131	0,7181	0,9695	0,9904	L ₁ L ₂ V
	7,517	0,7363	0,9251	n.b.	L ₁ L ₂
	7,736	0,7528	0,9239	n.b.	
7,956	0,82			L ₁ =L ₂	
313,15	0,533	0,0279		0,9858	L ₁ V
	1,004	0,0647		0,9949	
	2,216	0,142		n.b.	
	3,005	0,1878		n.b.	
	4,253	0,276		n.b.	
	4,975	0,3354		n.b.	
	5,975	0,4187		n.b.	
	6,417	0,4458		n.b.	
	6,903	0,4737		n.b.	
	7,601	0,546		n.b.	
	8,157	0,6071		0,989	
	8,594	0,6607		0,9854	
	9,268	0,7188	0,9455		L ₁ L ₂
	9,816	0,872			L ₁ =L ₂

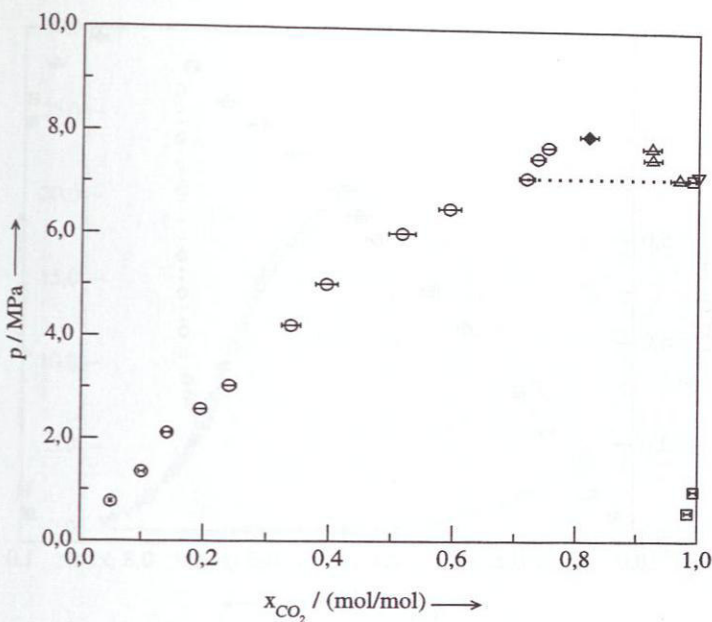


Abbildung 3.8: p,x -Diagramm für das Gemisch Kohlendioxid-1-Hexanol bei $T = 303,15 \text{ K}$: o Flüssigphase L_1 , □ Dampfphase V , △ Flüssigphase L_2 , ▽ Dampfdruck Kohlendioxid, ◆ Kritischer Punkt $L_1 = L_2$, ... Dreiphasen-Gleichgewicht L_1L_2V .

Gleichgewichtsphasen, welche im Bereich kritischer Punkte zu beobachten sind, waren starke Schwankungen in den einzelnen Meßwerten zu registrieren. In diesem Bereich ist daher eine absolute Meßunsicherheit von $\Delta x = \pm 0,015 \text{ mol/mol}$ zu berücksichtigen.

Der OKEP der Dreiphasenlinie dieses Zweistoffgemischs wird von Lam [41] mit $T = 312,93 \text{ K}$ und $p = 8,407 \text{ MPa}$ angegeben, weshalb folgerichtig im p,x -Diagramm bei $T = 313,15 \text{ K}$, Abbildung 3.9, kein Dreiphasenzerfall mehr erkennbar ist. Der kritische Druck für die Flüssig-Flüssig-Entmischung wurde bei $p = 9,81 \text{ MPa}$ reproduzierbar gemessen.

Eine Zusammenfassung der verfügbaren Daten in einem p,T -Diagramm ergibt das in Abbildung 3.10 dargestellte Bild. Das Gemisch aus 1-Hexanol und Kohlendioxid zeigt ein Phasenverhalten, welches dem Typ III der Klassifizierung nach van Konynenburg

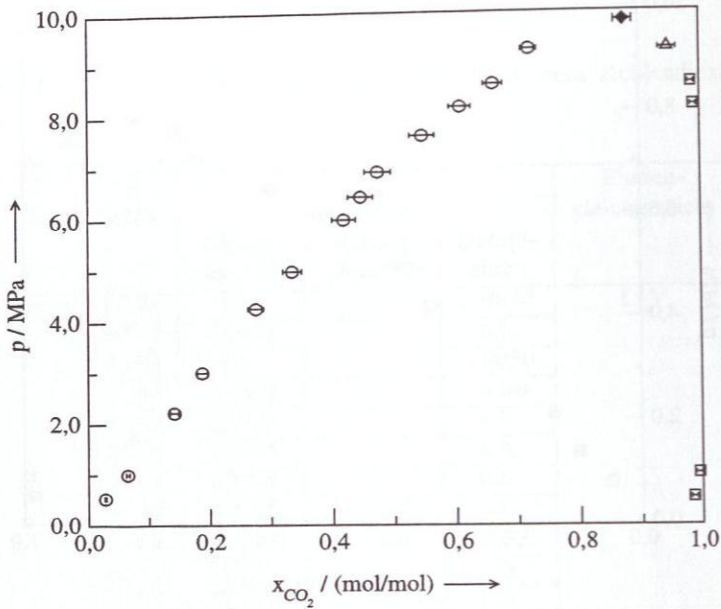


Abbildung 3.9: p,x -Diagramm für das Gemisch Kohlendioxid-1-Hexanol bei $T = 313,15 \text{ K}$: \circ Flüssigphase L_1 , \square Dampfphase V , \triangle Flüssigphase L_2 , \blacklozenge Kritischer Punkt $L_1 = L_2$.

und Scott [39] entspricht. Die Vergrößerung des p,T -Diagramms (Abbildung 3.11) zeigt den Verlauf der kritischen Entmischungslinie $L_2 = V$ im Bereich des kritischen Punktes von Kohlendioxid exakter aufgelöst. Die Spitze in dem von Scheidgen [54] angegebenen Kurvenverlauf, welche unterhalb der vermessenen Dreiphasenlinie liegt, deutet dabei auf einen systematischen Meßfehler hin und stützt die eigenen Meßwerte.

3.2.2 System Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol

Ziel der Untersuchungen an diesem Stoffsystem war es, einen Überblick über das Phasenverhalten dieses Gemisches im nahekritischen Bereich von Kohlendioxid zu erhalten. Dieser Zustandsbereich zeichnet sich durch die in Abschnitt 2.2 vorgestellten Mehrphasen-Gleichgewichte aus, welche charakteristisch für das Gemisch sind.

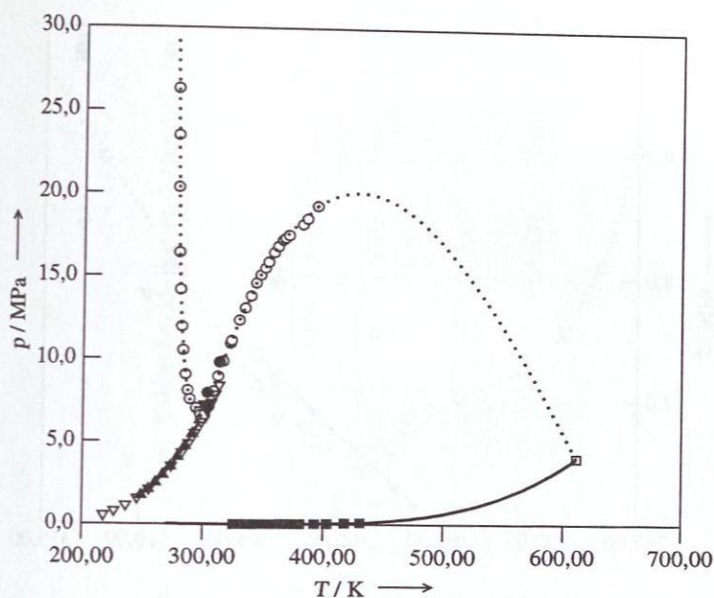


Abbildung 3.10: p,T -Diagramm für das Gemisch Kohlendioxid-1-Hexanol:
 ○ Flüssigphase L_1 , ▲ LV (Kohlendioxid) nach [2], ■ LV (1-Hexanol) nach [34],
 □ $L = V$ (1-Hexanol) nach [56], ○ $L_2 = V$ nach [54], ● $L_2 = V$ (diese Arbeit),
 ▼ L_1L_2V (diese Arbeit), ▽ L_1L_2V nach [41].

Zudem sollten die Messungen dazu dienen, Daten zur Verifizierung des vorgestellten Rechenmodells von Abschnitt 2.1 bereitzustellen.

In früheren Arbeiten [5, 76, 78] hatte es sich bereits als sinnvoll erwiesen, das Phasenverhalten längs ausgewählter Isothermen der Mehrphasen-Gleichgewichte zu verfolgen und charakteristische Punkte wie z. B. den zur entsprechenden Temperatur gehörenden Vierphasendruck zu ermitteln. Für dieses System wurden dazu die beiden Isothermen für $T = 303,15$ K und $T = 313,15$ K gewählt, welche in Bezug auf reines Kohlendioxid jeweils eine unterkritische und eine überkritische Isotherme darstellen. Außerdem wurden systematische Messungen zur Bestimmung der Vierphasenlinie durchgeführt.

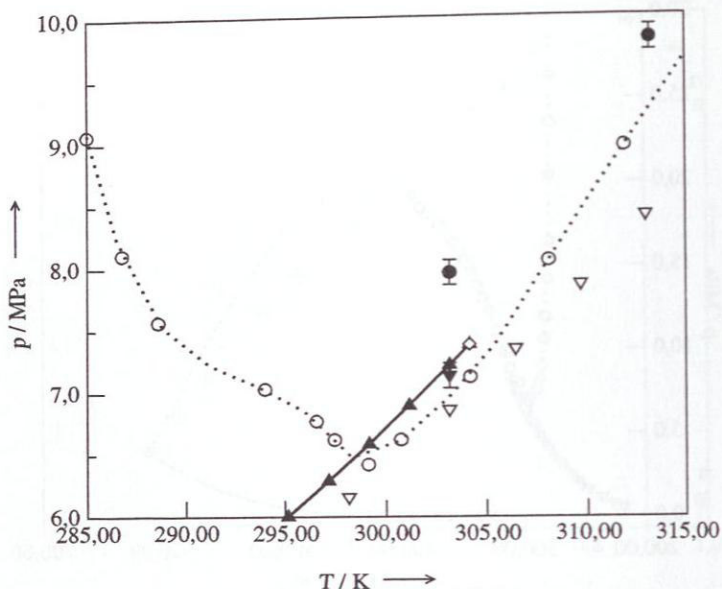


Abbildung 3.11: p,T -Diagramm für das Gemisch Kohlendioxid-1-Hexanol (Vergrößerung des Bereichs um den kritischen Punkt von Kohlendioxid): \circ Flüssigphase L_1 , \blacktriangle LV (Kohlendioxid) nach [2], \diamond $L = V$ (Kohlendioxid) nach [2], \circ $L_2 = V$ nach [54], \bullet $L_2 = V$ (diese Arbeit), \blacktriangledown L_1L_2V (diese Arbeit), \triangledown L_1L_2V nach [41].

Dreiphasen-Gleichgewichte

Zunächst wurde das Dreiphasen-Gleichgewicht des Systems Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol vermessen, welches sich erwartungsgemäß aus den Mischungslücken der binären Randsysteme ergibt und aufgrund der großen Ausdehnung in der Gibbsschen Phasenebene experimentell leicht zugänglich ist. Bei sukzessiver Druckerhöhung durch Zugabe von Kohlendioxid stellte sich bei einer Temperatur von $T = 303,15$ K der in Abbildung 3.12 dargestellte Verlauf ein. Die Meßwerte sind in Tabelle 3.3 vertafelt.

Im Druckbereich oberhalb von $p = 6,9$ MPa, siehe in Tabelle 3.3 bei $p = 7,22$ MPa, bildet sich statt der dampfförmigen eine kohlendioxidreiche flüssige Phase L_3 : bei diesem Druck ist das im nächsten Abschnitt näher erläuterte Vierphasen-Gleichgewicht erreicht und der Charakter der Phase wechselt.

Tabelle 3.3: Meßwerte der Dreiphasen-Gleichgewichte im System Kohlendioxid–Wasser–1-Hexanol bei $T = 303,15 \text{ K}$.

p MPa	Phase	x_{CO_2}	$x_{C_6H_{13}OH}$ mol/mol	x_{H_2O}	Phase	x_{CO_2}	$x_{C_6H_{13}OH}$ mol/mol	x_{H_2O}	Phase	x_{CO_2}	$x_{C_6H_{13}OH}$ mol/mol	x_{H_2O}
5,17	L_1	0,014	0,001	0,985	L_2	0,303	0,460	0,237	V	0,956	0,031	0,014
5,90		0,016	0,001	0,983		0,350	0,448	0,203		0,955	0,030	0,015
6,17		0,016	0,001	0,983		0,373	0,424	0,203		0,974	0,015	0,011
7,22		0,018	0,001	0,981		0,494	0,355	0,152	L_3	0,953	0,035	0,012
8,15		0,020	0,001	0,980		0,544	0,319	0,137		0,941	0,043	0,016
9,53		0,022	0,001	0,977		0,638	0,252	0,110		0,920	0,056	0,024
10,10		0,022	0,001	0,978	$L_2 = L_3$	0,872	0,078	0,050	$L_2 = L_3$			

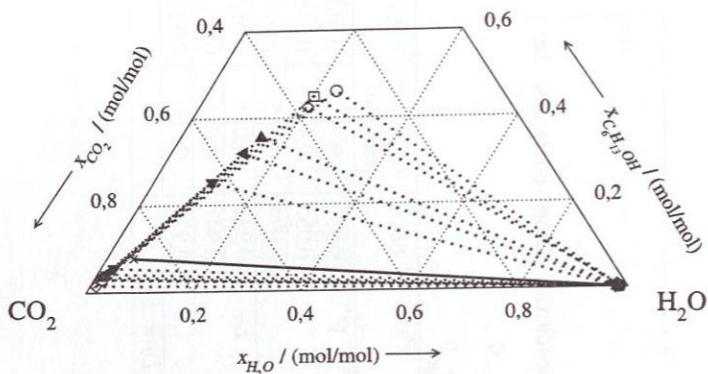


Abbildung 3.12: Dreiphasen-Gleichgewichte im ternären System Kohlendioxid–Wasser–1-Hexanol bei $T = 303,15$ K (diese Arbeit):
 \circ $p = 5,17$ MPa, \square $p = 5,90$ MPa, \diamond $p = 6,17$ MPa, \blacktriangle $p = 7,22$ MPa,
 \blacktriangleleft $p = 8,15$ MPa, \blacktriangledown $p = 9,53$ MPa, \times $p = 10,10$ MPa (kritischer Punkt).

Wie am Verlauf der Zusammensetzung von Phase L_2 zu erkennen ist, nimmt die hexanolreiche Phase mit steigendem Druck immer mehr Kohlendioxid auf. Die dampf-ähnliche Phase V bzw. L_3 löst im Gegensatz hierzu einen mit dem Druck steigenden Anteil an Hexanol, bis schließlich bei $p = 10,10$ MPa am kritischen Dreiphasendruck die beiden Phasen identisch werden. Die Zusammensetzung der wasserreichen Phase ergibt sich aus den niedrigen Werten für die Löslichkeit von Kohlendioxid und 1-Hexanol in Wasser. Diese geringe Löslichkeit setzt sich im ternären Gemisch fort und wird auch vom Druck kaum beeinflusst (Tabelle 3.3).

Im Gegensatz zu den Messungen bei $T = 303,15$ K konnte längs der Isothermen für $T = 313,15$ K kein Vierphasen-Gleichgewicht gefunden werden, wie im nächsten Abschnitt erläutert wird. Dadurch ändert sich die Bezeichnung für die dampf-ähnliche Phase V in der Tabelle 3.4 nicht. Prinzipiell wird jedoch auch für diese Temperatur der gleiche Verlauf der Phasenzusammensetzung beobachtet.

Weitere Dreiphasen-Gleichgewichte in diesem System konnten nicht vermessen werden. Wie sich in Abschnitt 3.3 zeigt, liegt der Grund hierfür darin, daß die Höhen der Dreiphasen-Dreiecke im Gibbsschen Phasendiagramm sehr gering sind, wodurch die exakte Einstellung der Gemischzusammensetzung, v. a. der Kohlendioxid-Konzentration, mit der verwendeten Anlage nicht möglich war.

Der Druck am kritischen Entmischungspunkt $L_1L_2 = L_3$ bzw. $L_1L_2 = V$ steigt mit zunehmender Temperatur an, was sich im p,T -Diagramm durch eine ansteigende

Tabelle 3.4: Meßwerte der Dreiphasen-Gleichgewichte im System Kohlendioxid–Wasser–1-Hexanol bei $T = 313,15$ K. Angegeben sind die Molenbrüche der einzelnen Phasen.

p MPa	Phase	x_{CO_2}	$x_{C_6H_{13}OH}$ mol/mol	x_{H_2O}	Phase	x_{CO_2}	$x_{C_6H_{13}OH}$ mol/mol	x_{H_2O}	Phase	x_{CO_2}	$x_{C_6H_{13}OH}$ mol/mol	x_{H_2O}
5,32	L_1	0,014	0,001	0,985	L_2	0,261	0,501	0,238	V	0,987	0,005	0,008
6,31		0,015	0,001	0,984		0,332	0,446	0,222		0,986	0,006	0,008
7,51		0,015	0,001	0,984		0,430	0,388	0,182		0,989	0,005	0,006
8,35		0,022	0,001	0,977		0,523	0,324	0,153		0,938	0,044	0,018
9,62		0,021	0,001	0,978		0,695	0,184	0,121		0,905	0,067	0,028
10,63		0,018	0,001	0,981		0,753	0,159	0,088		0,883	0,082	0,035
11,20		n.b.	n.b.	n.b.	$L_2 = V$	0,831	0,115	0,054	$L_2 = V$			

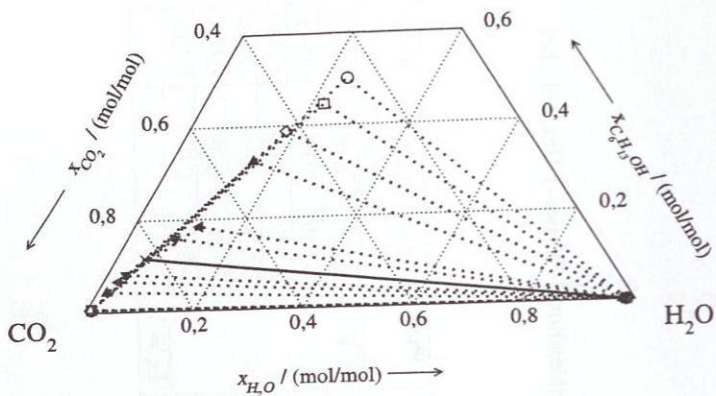


Abbildung 3.13: Dreiphasen-Gleichgewichte im ternären System Kohlendioxid–Wasser–1-Hexanol bei $T = 313,15$ K (diese Arbeit):
 \circ $p = 5,32$ MPa, \square $p = 6,31$ MPa, \diamond $p = 7,51$ MPa, \blacktriangle $p = 8,35$ MPa,
 \blacktriangleleft $p = 9,62$ MPa, \blacktriangledown $p = 10,63$ MPa, \times $p = 11,20$ MPa (kritischer Punkt).

kritische Dreiphasenlinie für dieses Gleichgewicht äußert.

Vierphasen-Gleichgewichte

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, besitzt das ternäre Gemisch Kohlendioxid–Wasser–1-Hexanol bei einer Temperatur von $T = 303,15$ K einen Vierphasenzerfall. Dies ließ sich aus früheren Untersuchungen über Kohlendioxid–Wasser mit 1-Propanol [5], 2-Propanol [5, 76] bzw. 1-Butanol [78] als dritter Komponente zwar erwarten, jedoch liegt im Unterschied zu diesen Systemen, wie Abbildung 3.14 zeigt, die Phase L_3 hier innerhalb des Dreiecks, welches von den Phasen L_1 , L_2 und V aufgespannt wird. Dieses zunächst unerwartete Ergebnis deutet darauf hin, daß hier zum ersten Mal ein System experimentell untersucht worden ist, welches dem zweiten von Gibbs theoretisch beschriebenen Mechanismus (siehe Abbildung 2.18) entspricht, wonach sich am Vierphasendruck aus einem vorhandenen Dreiphasen-Gleichgewicht ein Vierphasen-Gleichgewicht bildet, welches bei Drucksteigerung in drei separate Dreiphasen-Gleichgewichte zerfällt. Leider konnte von den zu erwartenden drei Dreiphasen-Gleichgewichten bei Drücken oberhalb des Vierphasendruckes nur das weiter oben vorgestellte $L_1L_2L_3$ -Gleichgewicht experimentell bestimmt werden. Diese Meßergebnisse zum Vierphasen-Gleichgewicht werden sowohl durch die weiter unten vorgestellten Simulationsergebnisse als auch durch die Daten der binären

Randsysteme gestützt. Sowohl im System Kohlendioxid–Wasser [76] als auch im System Kohlendioxid–1-Hexanol existiert oberhalb des ternären Vierphasendrucks von $p = 6,91$ MPa bei $T = 303,15$ K ein binärer Dreiphasenzerfall, welcher aus Kontinuitätsgründen [78] auch im ternären System vorhanden sein muß. Die Zusammensetzungen der binären Dreiphasen-Gleichgewichte legen die Vermutung nahe, daß diese durch Abnahme der jeweiligen dritten Komponente bei steigendem Druck aus den beiden Gleichgewichten L_1L_3V bzw. L_2L_3V entstehen. Auch dies wird durch die Berechnungen (siehe Abschnitt 3.3) bestätigt.

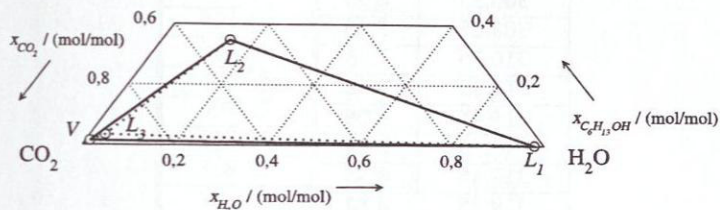


Abbildung 3.14: Vierphasen-Gleichgewicht $L_1L_2L_3V$ im System Kohlendioxid–Wasser–1-Hexanol bei $T = 303,15$ K und $p = 6,91$ MPa.

Bei den Messungen längs der Isotherme für $T = 313,15$ K konnte in diesem System kein Vierphasen-Gleichgewicht beobachtet werden, da diese Temperatur bereits, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, oberhalb des OKEP liegt.

3.2.3 Vierphasenlinien

Da den Vierphasenlinien ternärer Systeme, wie in Abschnitt 2.2.4 ausgeführt, eine wichtige thermodynamische Bedeutung zukommt, wurden in dieser Arbeit die Vierphasenlinien des Systems Kohlendioxid–Wasser–1-Hexanol detailliert untersucht und außerdem auch diejenigen von Gemischen mit weiteren Alkoholen, Kohlendioxid und Wasser bestimmt. Die Messwerte von Druck p und Temperatur T für die Alkohole Isopropanol, 1-Hexanol und 1-Oktanol sind in den Tabellen 3.5-3.7 zusammengefaßt. Für das ebenfalls experimentell untersuchte 2-Butanol konnte im ternären Gemisch mit Kohlendioxid und Wasser keine Vierphasenlinie gefunden werden. Die Messungen zu Isopropanol dienten in erster Linie dazu, die eigene Versuchsauswertung durch Vergleich mit vorhandenen Literaturwerten [76] zu verifizieren.

Wie sich aus der Darstellung der Meßwerte in Abbildung 3.15 entnehmen läßt, werden die Literaturwerte des Systems mit Isopropanol einschließlich des OKEP und

Tabelle 3.5: Experimentelle Daten für Druck p und Temperatur T für Vierphasen-Gleichgewichte im System Kohlendioxid–Wasser–Isopropanol

Temperatur T/K	Druck p/MPa	Bemerkung	
303,12	6,41	UKEP	
304,95	6,73		
306,35	6,93		
308,25	7,20		
310,35	7,48		
312,35	7,78		
314,45	8,08		
315,55	8,24		
317,45	8,55		
319,25	8,82		
319,45	8,85		
321,15	9,13		OKEP

Tabelle 3.6: Experimentelle Daten für Druck p und Temperatur T für Vierphasen-Gleichgewichte im System Kohlendioxid–Wasser–1-Hexanol

Temperatur T/K	Druck p/MPa	Bemerkung
295,05	5,78	
295,95	5,90	
297,05	6,03	
298,05	6,16	
300,05	6,44	
302,05	6,74	
304,15	7,04	
306,15	7,34	
308,15	7,65	
310,15	7,98	
310,25	8,00	
311,25	8,16	

Tabelle 3.7: Experimentelle Daten für Druck p und Temperatur T für Vierphasen-Gleichgewichte im System Kohlendioxid-Wasser-1-Oktanol

Temperatur T/K	Druck p/MPa	Bemerkung
295,65	5,92	
297,15	6,12	
299,25	6,40	
301,15	6,67	
303,25	6,97	
305,25	7,28	
307,25	7,61	
308,25	7,77	
308,85	7,86	
309,00	7,91	

des UKEP sehr gut wiedergegeben. Jedoch konnten auch bei Drücken unterhalb des UKEP noch Vierphasen-Gleichgewichte beobachtet werden. Ob es sich hierbei um metastabile Gleichgewichte handelt, konnte durch die Experimente nicht endgültig geklärt werden.

Die gemessenen Vierphasenlinien für die Systeme mit 1-Alkanolen zeigen alle einen eindeutig parallelen Verlauf und besitzen alle einen OKEP. Während die Linie für 1-Butanol nach unten zusätzlich durch einen UKEP begrenzt wird, konnte ein solcher für die beiden Systeme mit 1-Hexanol bzw. mit 1-Oktanol nicht gefunden werden. Da die Anlage jedoch nur Messungen bis Raumtemperatur zuließ, kann die Existenz eines UKEP unterhalb der Raumtemperatur nicht ausgeschlossen werden.

Verfolgt man den Verlauf der Kurven für die einzelnen 1-Alkanole, läßt sich die Tendenz feststellen, daß sowohl der Druck p als auch die Temperatur T mit steigender Molmasse des Alkohols sinken. Diese Tendenz ist in der Abbildung 3.16 dargestellt. Mit Hilfe der eingezeichneten Kurven lassen sich obere kritische Endpunkte für Gemische mit anderen 1-Alkanolen interpolieren und somit die Lage der Vierphasenlinie abschätzen. Die Datenbasis der kritischen Endpunkte ist zu klein, um eine mathematische Funktion für diese Kurven angeben zu können. Es läßt sich jedoch ein logarithmischer Zusammenhang aus den gegebenen Werten vermuten.

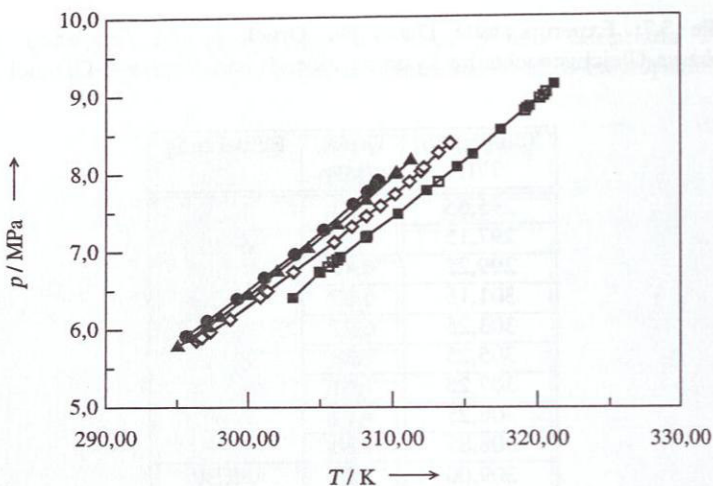


Abbildung 3.15: Vierphasenlinien von ternären Systemen des Typs Kohlendioxid–Wasser–Alkohol im p,T -Diagramm: ■ Isopropanol (diese Arbeit), □ Isopropanol nach [76], ◇ 1-Butanol nach [78], ▲ 1-Hexanol (diese Arbeit), ● 1-Oktanol (diese Arbeit), Linien: Interpolation.

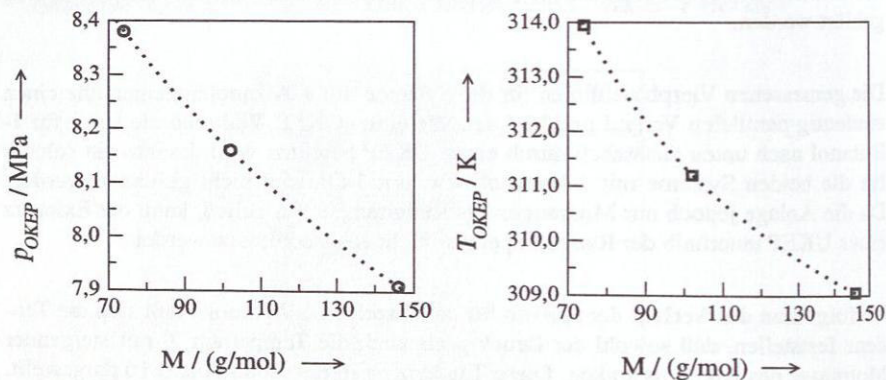


Abbildung 3.16: Druck p_{OKEP} und Temperatur T_{OKEP} am oberen kritischen Endpunkt der Vierphasenlinie für Gemische des Typs Kohlendioxid–Wasser–Alkanol in Abhängigkeit der Molmasse des Alkanols.

3.3 Modellierung und Simulation

Die experimentell ermittelten Daten des binären Gemisches Kohlendioxid-1-Hexanol wurden zusammen mit Literaturwerten für die restlichen binären Randgemische dazu genutzt, die fehlenden Parameter des in Abschnitt 2.1 vorgestellten Stoffdatenmodells zu bestimmen. Mit Hilfe dieses nur auf binären Daten beruhenden Modells wurde schließlich das Phasenverhalten des ternären Systems bestimmt. In diesem Abschnitt werden die aus den Simulationen erhaltenen Werte mit den Meßwerten verglichen.

3.3.1 Ermittlung der Modellparameter

Für die Berechnungen zum System Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol wurde das in Abschnitt 2.1 vorgestellte Gleichungssystem nach Redlich-Kwong-Soave zur Bestimmung der Phasengleichgewichte verwendet. Hierfür sind neben den beiden Reinstoffparametern für den jeweiligen Energieparameter $a(T)$ für jedes binäre Teilgemisch drei Gemischparameter aufgrund der Mischungsregeln nach Huron und Vidal nötig. Die in dieser Arbeit verwendeten Parameter sind in Anhang B vertafelt.

Die Reinstoffparameter für Wasser bzw. Kohlendioxid und die Parameter für das Gemisch dieser beiden Komponenten wurden dabei aus [78] entnommen. Die Reinstoffparameter für 1-Hexanol wurden an die Daten der Dampfdruckkurve [34] angepaßt. In den folgenden Abschnitten werden die Parameter der anderen binären Randgemische bestimmt.

Wasser-1-Hexanol

Für dieses Gemisch sind in der Literatur sowohl Werte für Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte als auch für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte vorhanden, welche sich prinzipiell zur Anpassung der Parameter eignen. Da jedoch bei den Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten nur die Löslichkeit von 1-Hexanol in Wasser angegeben ist [21, 28] und diese zusätzlich erwartungsgemäß gering und nur schwach temperaturabhängig ist, macht eine Anpassung an diese Daten wenig Sinn. Deshalb wurde hier auf die Daten des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts zurückgegriffen.

Es lagen zwei isotherme Datensätze von Filippov [19] bzw. Tunik [68] bei den Temperaturen $T = 294,15$ K und $T = 313,15$ K vor. Aufgrund der in dieser Arbeit untersuchten Isothermen von $T = 303,15$ K und $T = 313,15$ K wurde zur Anpassung nur der Datensatz für $T = 313,15$ K gewählt. Als Zielfunktion diente folgende Beziehung:

$$\sum \left(x_{H_2O, mess}^{(L)} - x_{H_2O, rech}^{(L)} \right)^2 + \sum \left(x_{H_2O, mess}^{(V)} - x_{H_2O, rech}^{(V)} \right)^2 = \min. \quad (3.6)$$

Dabei wurde ein Parametersatz (vgl. Tabelle B.2 und Tabelle B.3) gefunden, welcher eine maximale Abweichung in der Konzentration von $x_{H_2O} = 0,025$ mol/mol aufwies. Da in dem System ein Dreiphasenzerfall zu beobachten ist, wurde in einem zweiten Schritt versucht, zusätzlich die Differenz zwischen gemessenen und berechneten Werten des Dreiphasendrucks zu minimieren. Dies führte zu einer größeren Abweichung in den Molenbrüchen, welche jedoch noch akzeptabel waren. Abbildung 3.17 zeigt den Vergleich zwischen den berechneten Phasengleichgewichten mit den Literaturdaten. Der Dreiphasendruck wird mit einer absoluten Genauigkeit von $\Delta p_{3PhGG} = 0,1$ kPa wiedergegeben (relative Abweichung 1,4%). Jedoch muß man aufgrund des flachen Verlaufs der Flüssigkeitszusammensetzung in der Nähe des Dreiphasenzerfalls eine größere Abweichung in der Konzentration in diesem Bereich in Kauf nehmen. Die Dampfkonzentrationen und der Bereich hoher Hexanolkonzentrationen werden hingegen sehr gut wiedergegeben.

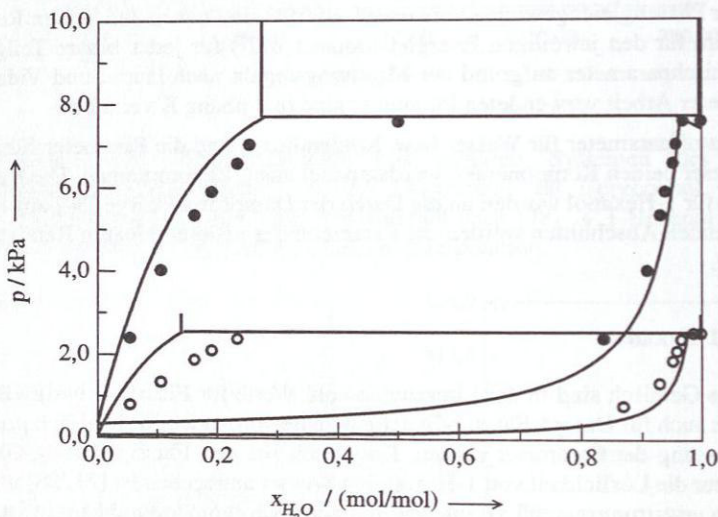


Abbildung 3.17: p, x -Diagramm des binären Systems Wasser-1-Hexanol. Vergleich von Literaturdaten und Simulationswerten: \circ $T = 294,15$ K nach [19], \bullet $T = 313,15$ K nach [68], Linien: Simulation.

Mit diesem Parametersatz wurde schließlich die Isotherme für $T = 294,15$ K berechnet und mit den Literaturwerten verglichen. Wie Abbildung 3.17 zeigt, können hier die gleichen Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Daten wie oben beobachtet werden. Es bleibt jedoch festzuhalten, daß es sich hier um eine reine Vor-

hersage handelt und der topologische Verlauf der Phasengleichgewichte hervorragend beschrieben wird, worin auch das Ziel der Simulationen lag.

Kohlendioxid-1-Hexanol

Zur Anpassung der Parameter für dieses binäre Gemisch mußte auf die eigenen Meßdaten zurückgegriffen werden. Die Parameter wurden an beide isothermen Datensätze angepaßt. Jedoch blieben dabei die Daten für die Dampfphase unberücksichtigt, da diese im unteren Druckbereich praktisch aus reinem Kohlendioxid besteht und die Daten keinen nennenswerten Beitrag für die Parameter liefern. Als Zielfunktion wurde ebenfalls Gleichung (3.6) verwendet.

Wie der Vergleich der Meßdaten mit den Simulationsergebnissen in Abbildung 3.18 zeigt, konnten mit dem daraus resultierenden Parametersatz (vgl. Tabelle B.2 und Tabelle B.3) Abweichungen im Molanteil von maximal $\Delta x_{CO_2} \leq 0,015$ mol/mol erreicht werden. Nur beim kritischen Punkt ergaben sich größere Abweichungen. Dies liegt jedoch daran, daß bei der Berechnung von kritischen Punkten mit Hilfe kubischer Zustandsgleichungen generell große Ungenauigkeiten zu erwarten sind.

Eine Darstellung des Phasenverhaltens in der p, T -Zustandsebene (Abbildung 3.19) zeigt, daß der Typ III dieses Gemisches richtig vorhergesagt wird. Die Dreiphasenlinie deckt sich sehr gut mit dem eigenen Meßwert bzw. den Literaturdaten von Lam [41]. Der kritische Endpunkt dieser Linie wird mit $T_{kr} = 308,25$ K (Literaturangabe: $T_{kr} = 312,93$ K) etwas unterschätzt. Im Bereich der kritischen Linie $L_1 = L_2$ sind größere Abweichungen von den eigenen Meßwerten zu erkennen, die auf das verwendete Stoffdatenmodell zurückzuführen sind. Die leicht konkav gekrümmte Linie läßt in diesem Bereich jedoch die Charakteristik eines Typ III-Gemisches erkennen.

3.3.2 Fortsetzungsmethode

Für das Auffinden von Mehrphasenzerfällen im ternären System wurde auf einen Algorithmus zurückgegriffen, der sich bereits in anderen Arbeiten als erfolgreich erwies [76, 78]. Diese Methode wird hier kurz skizziert.

Zunächst wurden dabei die Zweiphasen-Gleichgewichte der binären Randgemische in Form von isothermen p, x -Diagrammen berechnet. Bei Vorgabe des Druckes war die berechnete Zusammensetzung der beiden Phasen relativ unempfindlich gegenüber den Startwerten. Es genügte ein experimentell bestimmtes Phasengleichgewicht als Startwert, um durch sukzessive Änderung des Druckes unter Verwendung der jeweils vorher bestimmten Ergebnisse Tau- und Siedelinien bestimmen zu können. Ausgehend von diesen binären Phasengleichgewichten wurden schließlich durch fortlaufende Addition der jeweils dritten Komponente Zweiphasen-Gleichgewichte im ternären

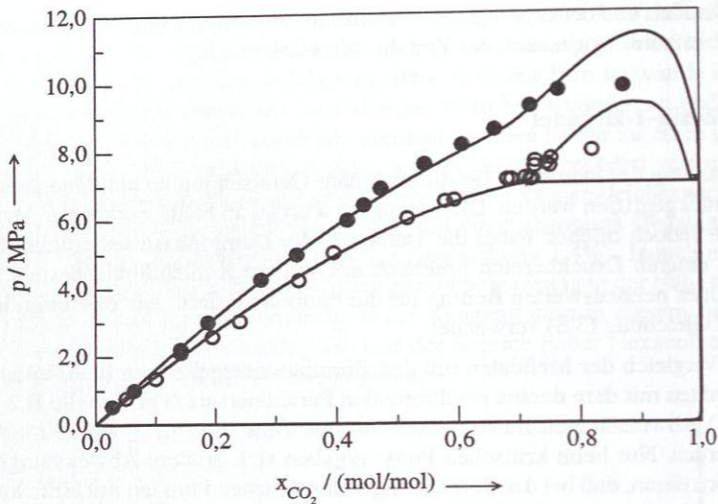


Abbildung 3.18: p, x -Diagramm des binären Systems Kohlendioxid-1-Hexanol. Vergleich zwischen Meßwerten und Simulationsergebnissen: \circ $T = 303,15$ K (diese Arbeit), \bullet $T = 313,15$ K (diese Arbeit), Linien: Simulation.

Gebiet bestimmt. Zusätzlich konnte mit dem in Abschnitt 2.1.2 erwähnten Stabilitätskriterium das Gleichgewicht auf globale Stabilität überprüft werden. Erreichte man während dieser Berechnung ein Mehrphasen-Gleichgewicht, so äußerte sich dies in zweierlei Informationen. Zum einen zeigte der Verlauf der die Zweiphasengebiete begrenzenden Binodalkurven eine charakteristische Schleife auf (siehe Abbildung 3.20), zum anderen ergab die parallel durchgeführte Stabilitätsanalyse für dieses Gebiet instabile Zweiphasen-Gleichgewichte. Da jedoch die Phasengleichgewichte sowohl am Anfang als auch am Ende der Schleife als stabil ausgewiesen wurden, mußten diese zusammen ein Mehrphasen-Gleichgewicht bilden. Solche Punkte wurden dann als Startwerte für den Mehrphasen-Algorithmus genutzt.

3.3.3 Ergebnisse

Mit Hilfe der in Anhang B vertafelten Modellparameter läßt sich nun die Topologie des Phasenverhaltens für das ternäre Gemisch Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol nachbilden und mit den vorhandenen Meßwerten vergleichen. Die Ergebnisse für die Isothermen $T = 303,15$ K und $T = 313,15$ K werden in diesem Abschnitt im

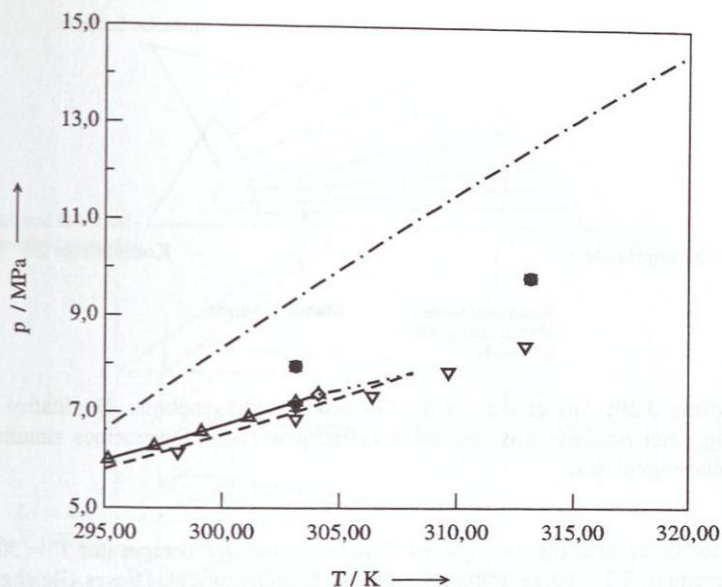


Abbildung 3.19: Darstellung des Phasenverhaltens des Gemisches Kohlendioxid-1-Hexanol in der p,T -Ebene im Bereich des kritischen Punktes von Kohlendioxid. Vergleich von Meßwerten (Symbole) und berechneten Werten (Linien): Δ LV_{CO_2} nach [2], $-$ LV_{CO_2} (diese Arbeit), \diamond $L = V_{CO_2}$ nach [2], \blacksquare $L_1 = L_2$ (diese Arbeit), $\cdot - \cdot - \cdot$ $L_1 = L_2$ (diese Arbeit), $- \cdot \cdot -$ $L_1 = V$ (diese Arbeit), ∇ L_1L_2V nach [41], \blacktriangledown L_1L_2V (diese Arbeit), $- - -$ (diese Arbeit).

Gibbsschen Phasendreieck dargestellt. Dem schließt sich eine Darstellung in der p,T -Zustandsebene an, welche mit Hilfe der Simulationsergebnisse erstellt wurde.

Isotherme $T = 303,15$ K

Einen Überblick über das Phasenverhalten längs dieser Isothermen erhält man aus der Prismendarstellung in Abbildung 3.21. Da sich das Gebiet mit den wichtigsten Mehrphasen-Gleichgewichten in einem sehr engen Bereich nahe des reinen Kohlendioxid befindet, ist diese Darstellung qualitativ und gibt nur die Topologie wieder. Die exakten Werte aus Simulation und Messung werden in den Vergrößerungen der einzelnen Gibbsschen Phasendreiecke der noch folgenden Abbildungen wiedergegeben.

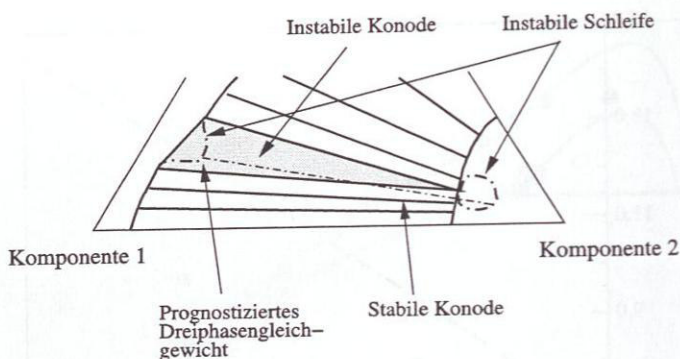


Abbildung 3.20: Ausschnitt aus der Gibbsschen Phasenebene. Qualitative Darstellung einer Schleife mit instabilen Gleichgewichten längs eines simulierten Zweiphasengebietes.

Wichtigstes Phänomen dieses ternären Gemisches bei der Temperatur $T = 303,15$ K ist das bereits in 3.2.2 vorgestellte Vierphasen-Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht, welches experimentell bei $p_{4PhGG}^{exp} = 6,91$ MPa ermittelt wurde, wird durch die Simulation mit einem Druck von $p_{4PhGG}^{sim} = 6,98$ MPa bestätigt. Eine Gegenüberstellung von Meßwerten und den Ergebnissen der Simulation zeigt Abbildung 3.22. Darin ist eine Abweichung zwischen Messwerten und Rechenergebnissen für die Kohlendioxidkonzentration erkennbar, die im Allgemeinen zu groß berechnet werden. Diese Verschiebung läßt sich bei allen Berechnungen beobachten. Die Lage des Vierphasendreiecks wird jedoch unter Beachtung der Tatsache, daß keinerlei Information über das ternäre Gemisch in die Bestimmung der Modellparameter eingeflossen ist, gut wiedergegeben. Ein noch wichtigeres Ergebnis zeigt sich in der Lage der Phase L_3 , welche auch bei den Berechnungen innerhalb des von den übrigen Phasen aufgespannten Dreiecks liegt. Dies läßt sich in der Vergrößerung der Kohlendioxiddecke des Gibbsschen Phasendiagramms (siehe Abbildung 3.23) erkennen. Die Berechnungen stützen somit die Aussage, daß es sich bei den Vierphasenzerfällen in diesem Gemisch um den zweiten von Gibbs [1] erwähnten, bisher aber noch nicht beobachteten Typ handelt.

Der Veränderung der Konzentrationen des Dreiphasen-Gleichgewichts L_1L_2V mit dem Druck (Abbildung 3.21, Druck p_1) unterhalb von p_{4PhGG} kann Abbildung 3.24 entnommen werden. In Diagrammen diesen Typs wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auch im Folgenden auf die Darstellung der Binodalgebiete verzichtet. Wiederum läßt sich die qualitativ gute Wiedergabe des Verlaufs und die Verschiebung in der Kohlendioxid-Konzentration zwischen Messung und Simulation — vor allem in der Phase L_2 — erkennen.

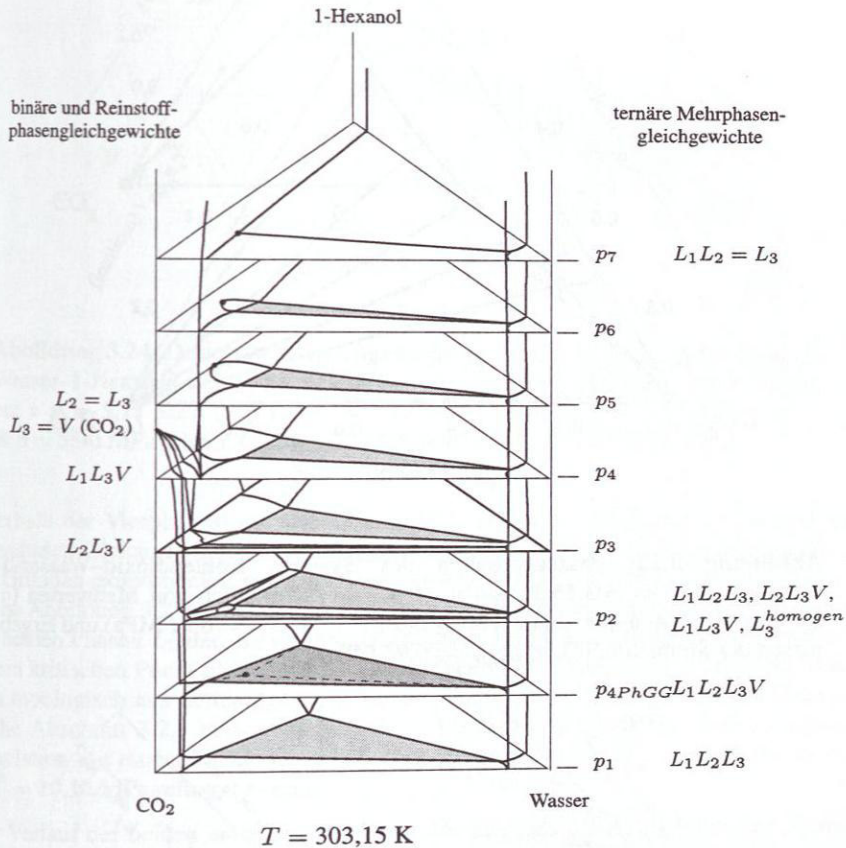


Abbildung 3.21: Phasengleichgewichte im ternären System Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol bei $T = 303,15 \text{ K}$. Qualitative Darstellung im p, x_1, x_2 -Prisma. Zugunsten der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung von Konoden in den Binodalgebieten verzichtet.

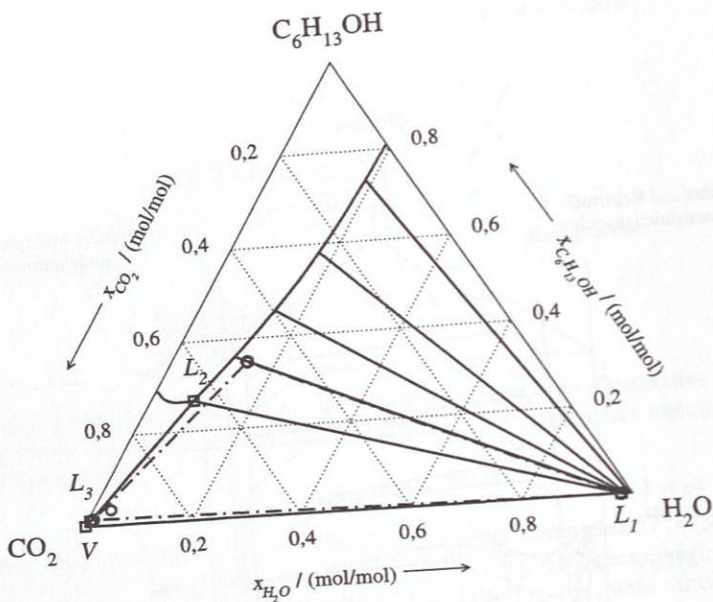


Abbildung 3.22: Phasenverhalten des Systems Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol bei $T = 303,15 \text{ K}$ und $p = p_{4PhGG}$: Vergleich von Meßwerten (o) für das Vierphasen-Gleichgewicht $L_1L_2L_3V$ ($p_{4PhGG}^{exp} = 6,91 \text{ MPa}$) und Ergebnissen der Simulation (\square , $p_{4PhGG}^{sim} = 6,98 \text{ MPa}$).

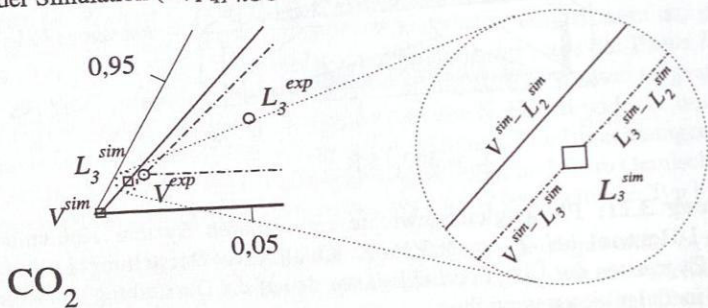


Abbildung 3.23: Phasenverhalten des Systems Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol bei $T = 303,15 \text{ K}$ und $p = p_{4PhGG}$: Vergrößerung der Kohlendioxid-Ecke.

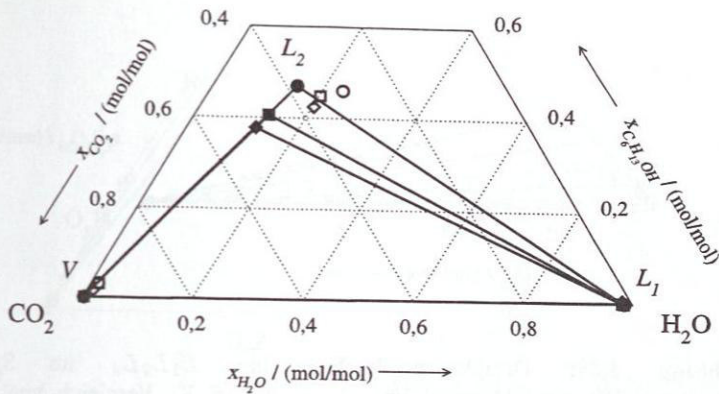


Abbildung 3.24: Dreiphasen-Gleichgewichte $L_1 L_2 V$ im System Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol bei $T = 303,15$ K. Vergleich von Messung und Simulation: \circ $p = 5,17$ MPa (exp.), \bullet $p = 5,17$ MPa (sim.), \square $p = 5,90$ MPa (exp.), \blacksquare $p = 5,90$ MPa (sim.), \diamond $p = 6,17$ MPa (exp.), \blacklozenge $p = 6,17$ MPa (sim.).

Oberhalb der Vierphasenlinie (Abbildung 3.21, Druck p_2) existieren drei getrennte Dreiphasen-Gleichgewichte ($L_1 L_2 L_3$, $L_2 L_3 V$, $L_1 L_3 V$), von denen aus den genannten Gründen experimentell nur das Gleichgewicht $L_1 L_2 L_3$ untersucht werden konnte (siehe Abbildung 3.25). Sowohl Experiment als auch Simulation lassen erkennen, daß die beiden Phasen L_2 und L_3 sich mit steigendem Druck annähern und schließlich in einem kritischen Punkt gleich werden (Abbildung 3.21, Druck p_7). Dieser entwickelt sich topologisch aus demjenigen des binären Randgemisches Kohlendioxid-Wasser (siehe Abschnitt 3.2.1 und Abbildung 3.21, Druck p_5 bzw. p_6) und gibt durch die Simulation mit einem Druck von $p_7^{sim} = 10,00$ MPa den experimentellen Wert von $p_7^{exp} = 10,10$ MPa sehr gut wieder.

Der Verlauf der beiden anderen Dreiphasen-Gleichgewichte wurde durch die Simulation bestätigt. Da sich die Ergebnisse für das Gleichgewicht $L_1 L_3 V$ graphisch nur schwer darstellen lassen,³⁾ wird hier nur der Zerfall $L_2 L_3 V$ gezeigt (Abbildung 3.26), welcher im binären Randgemisch Kohlendioxid-1-Hexanol endet (Abbildung 3.21, Druck p_3).

Schließlich konnte auch die besondere Eigenschaft des ternären Gemisches, die Existenz eines homogenen Gebietes, welches von Drei- bzw. Zweiphasengebieten umgeben ist, durch die Simulation bestätigt werden. Die hier beschriebene Bildung ei-

³⁾Die Höhe dieses Dreiphasendreiecks ist sehr klein gegenüber der Länge der Grundlinie.

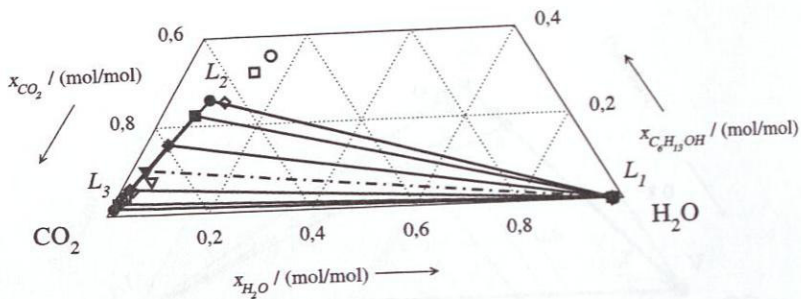


Abbildung 3.25: Dreiphasen-Gleichgewichte $L_1L_2L_3$ im System Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol bei $T = 303,15$ K. Vergleich von Messung und Simulation: \circ $p = 7,22$ MPa (exp.), \bullet $p = 7,22$ MPa (sim.), \square $p = 8,15$ MPa (exp.), \blacksquare $p = 8,15$ MPa (sim.), \diamond $p = 9,53$ MPa (exp.), \blacklozenge $p = 9,53$ MPa (sim.), ∇ $p = 10,10$ MPa ($L_1L_2 = L_3$, exp.), \blacktriangledown $p = 10,00$ MPa ($L_1L_2 = L_3$, sim.).

ner homogenen Phase aus einem Dreiphasen-Gleichgewicht bei einem thermodynamischen Freiheitsgrad von 1 lässt sich mit derjenigen eines Heteroazeotrops in binären Gemischen vergleichen. Abbildung 3.27 zeigt diese homogene Region, wie sie durch die Simulationen bei $p = 7,0$ MPa bestimmt wurde.

Isotherme $T = 313,15$ K

Während das Phasenverhalten des hier untersuchten ternären Systems längs der Isothermen für $T = 303,15$ K den bisher experimentell nicht beobachteten komplizierten Verlauf zeigt, findet man bei $T = 313,15$ K wieder gewöhnlichere Phasenzersfälle. Wie in Abbildung 3.28 qualitativ zu sehen ist, weist das Gemisch bei dieser Temperatur keinen Vierphasenzersfall mehr auf, da die kritische Temperatur bei $T_{OKEP} = 311,25$ K liegt (siehe Tabelle 3.6). Vielmehr ist längs der gesamten Isotherme nur das eine Dreiphasen-Gleichgewicht L_1L_2V zu erkennen, für welches stellvertretend für weitere Drücke in Abbildung 3.29 ein Gibbssches Phasendreieck dargestellt ist, wie es sich für $p = 5,32$ MPa aus den Simulationen ergibt.

Der Übergang zum Gleichgewicht des Typs $L_1L_2L_3$, der bei $T = 303,15$ K diskontinuierlich beim Vierphasendruck stattfindet, ist hier kontinuierlich. Die Simulationen folgen auch hier den experimentellen Ergebnissen. Abbildung 3.30 stellt die Simulationsergebnisse für die Dreiphasen-Gleichgewichte bei unterschiedlichen Drücken den Messwerten (siehe Tabelle 3.4) gegenüber. Der Verlauf der Konzentration entspricht

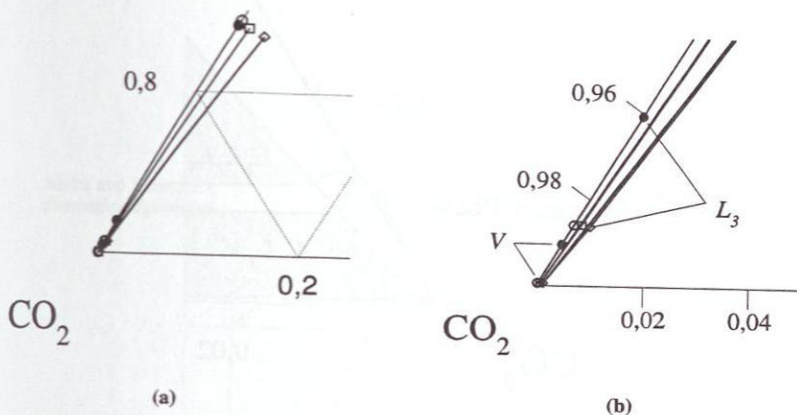


Abbildung 3.26: Dreiphasen-Gleichgewichte L_2L_3V (a) im System Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol bei $T = 303,15$ K. Vergleich von Messung und Simulation: \diamond $p = 6,987$ MPa (sim.), \square $p = 6,997$ MPa (sim.), \circ $p = 7,007$ MPa (sim.), \bullet $p = 7,131$ MPa (exp.). Die rechte Teilabbildung (b) enthält eine Vergrößerung der Kohlendioxidecke mit den Phasen L_3 und V .

dem bei $T = 303,15$ K, wobei die Differenz zwischen dem berechneten und gemessenen kritischen Druck $p_4^{sim} - p_4^{exp}$ hier 2,7 MPa beträgt.

p,T -Zustandsebene

Während bisher gemessene und berechnete Phasenzusammensetzungen verglichen wurden, soll nun entsprechend dem Ziel der Arbeit die Topologie der Phasengleichgewichte des ternären Systems bestimmt und mit bereits vermessenen Systemen aus der Klasse Kohlendioxid-Wasser- n -Alkanol verglichen werden. Dies läßt sich am besten in der p,T -Zustandsebene verwirklichen. Das binäre Subsystem Kohlendioxid-1-Hexanol wurde bereits an anderer Stelle (Abschnitt 3.3.1) vorgestellt, weshalb hier v. a. die Eigenschaften der ternären Gemische erörtert werden sollen.

Die wichtigsten Phasengleichgewichte für die Darstellung im p,T -Diagramm sind die mit einem Freiheitsgrad von $Z_f = 1$ bzw. $Z_f = 0$, da diese charakteristische Linien bzw. Punkte darstellen. Wie man aus Tabelle 2.1 entnehmen kann, sind dies bei ternären Systemen kritische Linien von Dreiphasen-Gleichgewichten, Vierphasenlinien

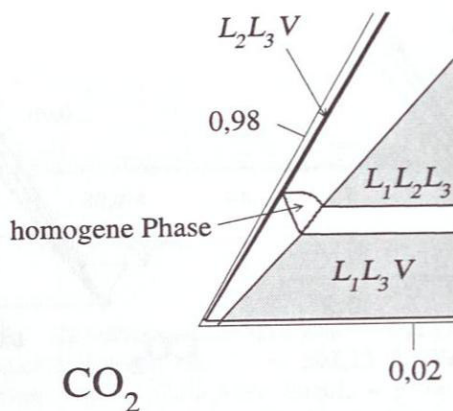


Abbildung 3.27: Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid–Wasser-1-Hexanol bei $T = 303,15 \text{ K}$ und $p = 7,0 \text{ MPa}$ im Bereich hoher Konzentrationen von Kohlendioxid.

bzw. deren kritische Endpunkte. In dem untersuchten Gemisch konnten im betrachteten Temperaturbereich drei kritische Linien von Dreiphasen-Gleichgewichten durch Simulation bestimmt werden. Zwei dieser drei Linien betreffen Phasengleichgewichte, welche experimentell nicht zugänglich waren. Dabei handelt es sich um die Linien für $L_2L_3 = V$ und $L_1L_3 = V$ (siehe Abbildung 3.21). Für die dritte, welche den Gleichgewichten $L_1L_2 = L_3$ entspricht, konnten experimentelle Punkte bei den Temperaturen $T = 303,15 \text{ K}$ und $T = 313,15 \text{ K}$ ermittelt werden (siehe Tabelle 3.3 und Tabelle 3.4). Eine Gegenüberstellung dieser Werte im Diagramm macht jedoch wenig Sinn, da man aus zwei Meßpunkten kaum Aussagen über den möglichen Verlauf dieser Linie machen kann und daher kein Vergleich mit der berechneten Linie möglich ist.

Zur Vierphasenlinie und deren oberem kritischen Endpunkt *OKEP* existieren jedoch mehrere Meßpunkte (siehe Tabelle 3.6), so daß ein Vergleich mit den Simulationswerten lohnt. Abbildung 3.31 zeigt, daß es mit dem verwendeten Stoffmodell und Parametern der binären Phasengleichgewichte möglich ist, die Vierphasen-Gleichgewichte nicht nur zu berechnen, sondern auch den Verlauf der Linie gut wiederzugeben. Am *OKEP* ergeben sich Abweichungen von $\Delta T \approx 2,0 \text{ K}$ und $\Delta p \approx 0,3 \text{ MPa}$, welche auf grundlegende Schwächen des verwendeten Modells mit kubischen Zustandsgleichungen bei kritischen Phänomenen zurückzuführen sind.

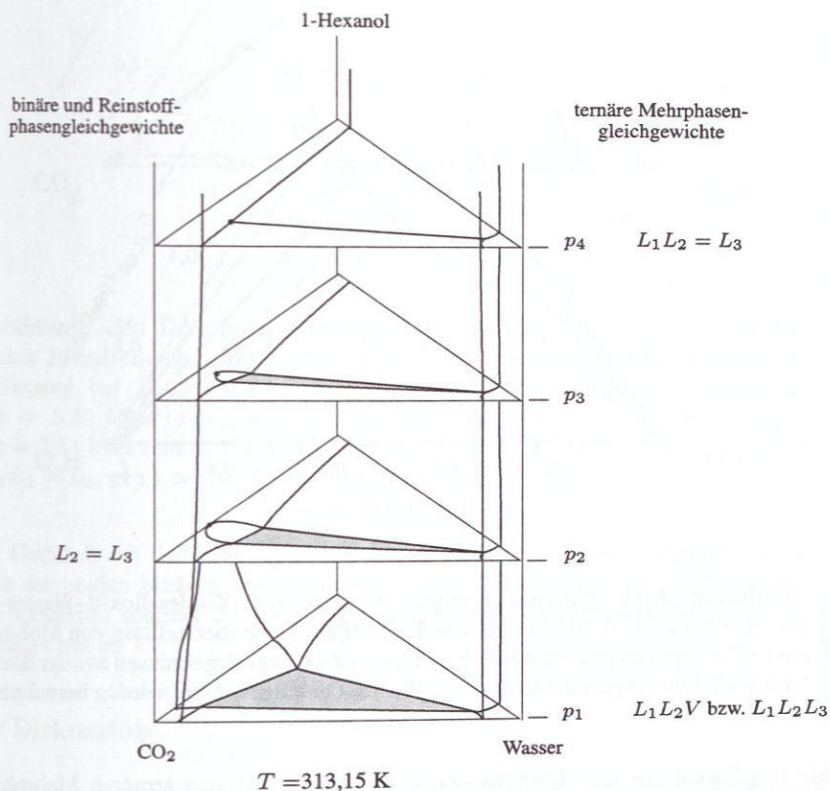


Abbildung 3.28: Charakteristische Phasengleichgewichte im ternären System Kohlendioxid–Wasser–1-Hexanol bei $T = 313,15 \text{ K}$. Qualitative Darstellung im p, x_1, x_2 -Prisma. Zugunsten der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung von Konoden in den Binodalgebieten verzichtet.

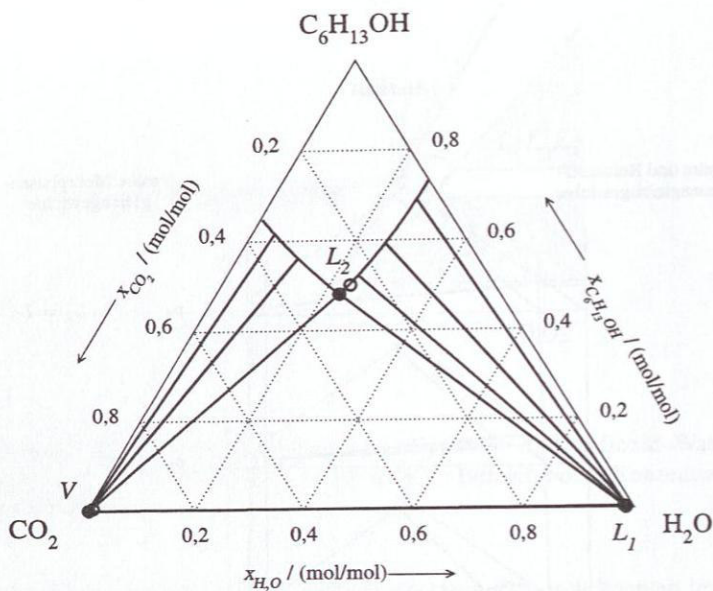


Abbildung 3.29: Phasendiagramm des Systems Kohlendioxid–Wasser–1-Hexanol bei $T = 313,15 \text{ K}$ und $p = 5,32 \text{ MPa}$: Gegenüberstellung von Meßwerten (\circ) für das Dreiphasen-Gleichgewicht L_1L_2V und Ergebnissen aus der Simulation (\bullet). Die eingezeichneten Zweiphasen-Gleichgewichte wurden berechnet.

Die Ergebnisse aus den Simulationen der charakteristischen ternären Mehrphasenphänomene und die der binären Randsysteme sind in der Umgebung des untersuchten Temperaturbereichs in Abbildung 3.32 dargestellt. Während das Diagramm nach oben hin durch die bereits erwähnte kritischen Entmischungslinie $L_1L_2 = L_3$ der ternären Systems begrenzt wird, gibt die Vergrößerung des Bereichs um den kritischen Punkt von reinem Kohlendioxid den Verlauf der beiden anderen kritischen Dreiphasenlinien wieder (Abbildung 3.32b). Aufgrund der topologischen Ähnlichkeit der beiden binären Randsysteme Kohlendioxid–Wasser und Kohlendioxid–1-Hexanol — beide sind Gemische vom Typ III mit Dreiphasenlinien, wobei die Konzentrationen des jeweiligen Dampf-Flüssigkeitsgemischs sehr nahe bei reinem Kohlendioxid liegen — ergibt sich auch ein relativ ähnlicher Verlauf der kritischen Dreiphasenlinien im ter-

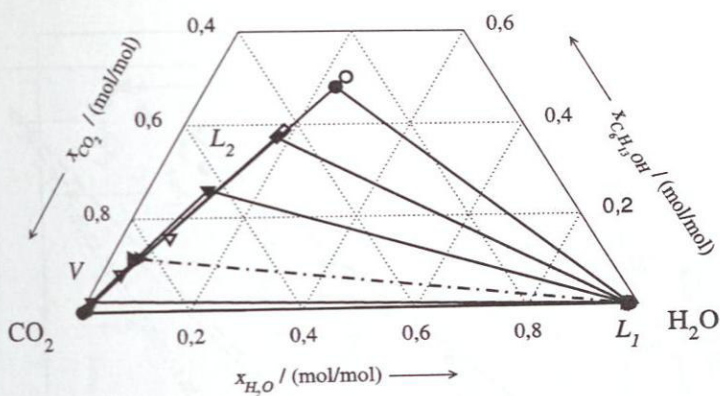


Abbildung 3.30: Dreiphasen-Gleichgewichte L_1L_2V bzw. $L_1L_2L_3$ und kritischer Entmischungspunkt $L_1L_2 = L_3$ im System Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol bei $T = 313,15$ K. Vergleich von Messung und Simulation: \circ $p = 5,32$ MPa (exp.), \bullet $p = 5,32$ MPa (sim.), \diamond $p = 7,51$ MPa (exp.), \blacklozenge $p = 7,51$ MPa (sim.), ∇ $p = 10,63$ MPa, \blacktriangledown $p = 10,63$ MPa, \triangleright $p = 11,20$ MPa ($L_1L_2 = L_3$, exp.), \blacktriangleright $p = 13,94$ MPa ($L_1L_2 = L_3$, sim.).

nären Gemisch mit der jeweiligen anderen Komponente. Diese verbinden die Endpunkte der beiden binären Dreiphasenlinien mit dem OKEP der Vierphasenlinie. Diese wiederum schließt das Gebiet der charakteristischen Mehrphasenphänomene nach unten hin ab.

3.4 Diskussion

Betrachtet man das hier experimentell untersuchte Dreistoffsystem aus Kohlendioxid, Wasser und 1-Hexanol mit den bereits bekannten Systemen 1-Propanol [5], 2-Propanol [5, 76] bzw. 1-Butanol [78], so erkennt man, daß das ternäre Phasenverhalten weitgehend durch das binäre Subsystem Kohlendioxid bestimmt wird. Das ist dadurch zu erklären, daß die charakteristischen Mehrphasen-Gleichgewichte in der Nähe des reinen Kohlendioxids liegen, so daß sich Veränderungen im Subsystem Wasser-Alkanol kaum auf das Phasengleichgewicht auswirken.

In der Reihe der n-Alkanole mit Kohlendioxid ist 1-Hexanol der erste Vertreter, welcher ein Phasenverhalten vom Typ III zeigt, während die niedrigeren Alkanole Vertreter des Typs II sind [41]. Die zuletzt genannten zeigen im ternären Gemisch mit

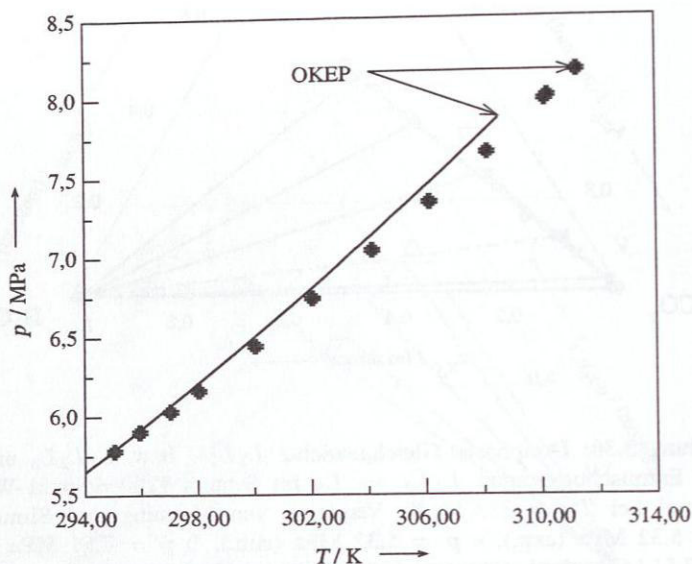
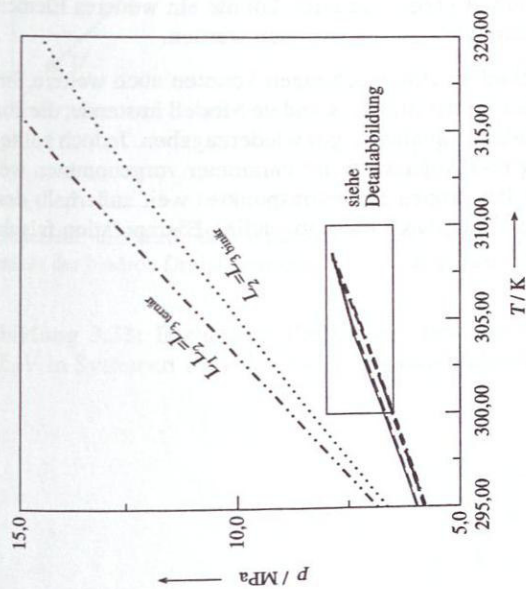


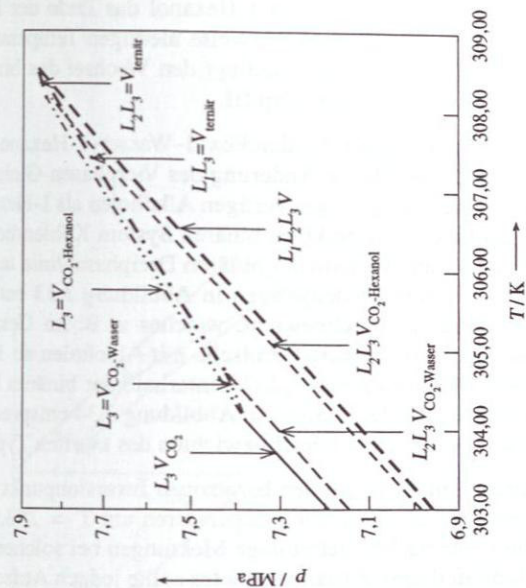
Abbildung 3.31: Vergleich der Meßwerte (●) der Vierphasenlinie im System Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol mit den Werten aus der Simulation (—).

Wasser ein weitaus komplizierteres Phasenverhalten in der Nähe der Vierphasenlinie als Gemische mit 1-Hexanol. Man findet mehrere kritische Dreiphasenlinien bis hin zum Auftreten von trikritischen Punkten an deren Schnittstellen. Die Ähnlichkeit der Systeme Kohlendioxid-1-Hexanol und Kohlendioxid-Wasser mit annähernd gleichen oberen kritischen Endpunkten der Dreiphasenlinien zeigt Abbildung 3.32.

Das binäre Dreiphasen-Gleichgewicht im Subsystem Kohlendioxid-n-Alkanol besitzt entscheidenden Einfluß auf das beobachtete Vierphasen-Gleichgewicht des ternären Systems mit Wasser. Im Gegensatz zu den Systemen mit niedrigeren Alkoholen, welche einen oberen kritischen Endpunkt der Dreiphasenlinie des Typs $LL = V$ besitzen, endet diese Linie beginnend mit 1-Hexanol in einem Punkt des Typs $L = LV$. Zieht man die Untersuchungen von Lam et. al [41] heran, so hängt dies mit dem Auftreten eines sog. barotropen Inversionspunktes entlang der Dreiphasenlinie zusammen, der in diesem binären Gemisch in der Reihe der n-Alkanole zum ersten Mal auftritt. An diesem Punkt besitzen die beiden Flüssigphasen gleiche Dichte trotz unterschiedlicher Zusammensetzung. Dies bedeutet, daß sich die Schichtung der beiden Flüssigphasen im Dreiphasenzerfall ab diesem Punkt ändert. Den Ausführungen von Lam



(a) Übersicht



(b) Detaildarstellung im Bereich des kritischen Punktes von Kohlendioxid

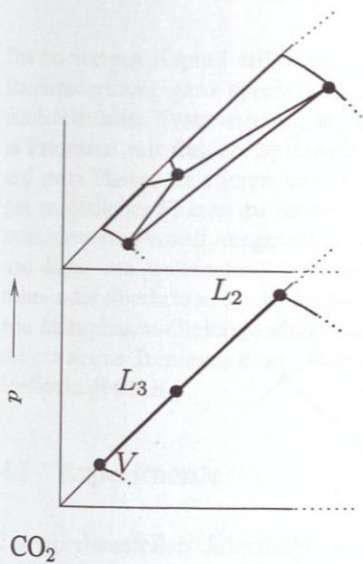
Abbildung 3.32: Charakteristischen Linien für das Phasenverhalten des Systems Kohlendioxid–Wasser–1-Hexanol im p,T -Zustandsdiagramm. Abgebildet sind die Ergebnisse der Simulationen im Temperaturbereich von $T = 295,00\text{ K}$ bis $T = 320,00\text{ K}$.

folgend wird durch die Existenz dieses Punktes ab 1-Hexanol das Ende der Dreiphasenlinie durch einen Punkt $LL = V$ bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen verhindert. Diese nun verlängerte Dreiphasenlinie bedingt den Wechsel des binären System Kohlendioxid–1-Alkanol vom Typ II zum Typ III.

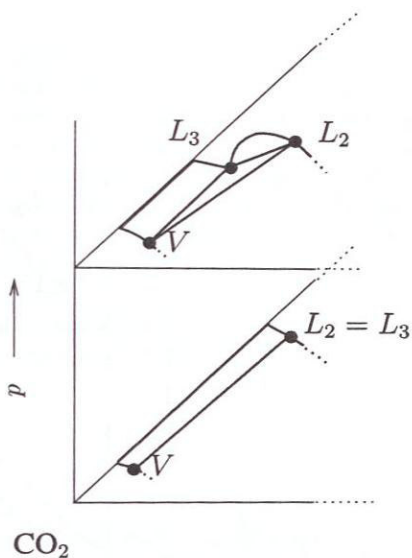
Der experimentelle Befund im Dreistoffsystem Kohlendioxid–Wasser–1-Hexanol legt den Verdacht nahe, daß hierin der Grund für die Änderung des Vierphasen-Gleichgewichtes $L_1L_2L_3V$ liegt. In Gemischen mit geringerwertigen Alkoholen als 1-Hexanol, also Gemischen ohne barotropen Inversionspunkt im binären System Kohlendioxid–1-Alkanol, beobachtet man bei Drücken oberhalb der binären Dreiphasenlinie ternäre Dreiphasen-Gleichgewichte L_2L_3V , welche denjenigen in Abbildung 3.33 entsprechen. Diese münden in ein Vierphasen-Gleichgewicht, welches z. B. im Gemisch Kohlendioxid–Wasser–1-Butanol auftritt. Ternäre Gemische mit Alkoholen ab 1-Hexanol zeigen jedoch Dreiphasen-Gleichgewichte L_2L_3V unterhalb der binären Dreiphasenlinie Kohlendioxid–1-Alkanol, die demjenigen in Abbildung 3.34 entsprechen. Sie enden bei sinkendem Druck in Vierphasen-Gleichgewichten des zweiten Typs.

Das Phasenverhalten der ternären Gemische um den barotropen Inversionpunkt wurde bisher nicht detailliert untersucht, da dieser bei Temperaturen um $T = 283,00$ K bis $T = 284,00$ K liegt und die benutzte Versuchsanlage Messungen bei solchen Bedingungen nicht zuließ. Ein Studium dieses Zustandsgebietes sollte jedoch Aufschluß über den geschilderten Sachverhalt geben. Dadurch könnte ein weiteres Element zur systematischen Einteilung ternärer Gemische gewonnen werden.

Hilfreich bei diesen experimentellen Untersuchungen könnten auch weitere Simulationen sein. Wie sich gezeigt hat, ist das hier verwendete Modell imstande, die komplizierten Mehrphasen-Gleichgewichte qualitativ gut wiederzugeben. Jedoch sollte hierzu zunächst eine Überprüfung und Anpassung der Parameter vorgenommen werden, da der Temperaturbereich des barotropen Inversionspunktes weit außerhalb des hier untersuchten Bereichs liegt und man durch die notwendige Extrapolation falsche Ergebnisse erhalten würde.



(a) Temperatur unterhalb des kritischen Endpunktes der binären Dreiphasenlinie



(b) Temperatur oberhalb des kritischen Endpunktes der binären Dreiphasenlinie

Abbildung 3.33: Isothermer Verlauf des ternären Dreiphasen-Gleichgewichts L_2L_3V in Systemen vom Typ Kohlendioxid-Wasser-1-Butanol.

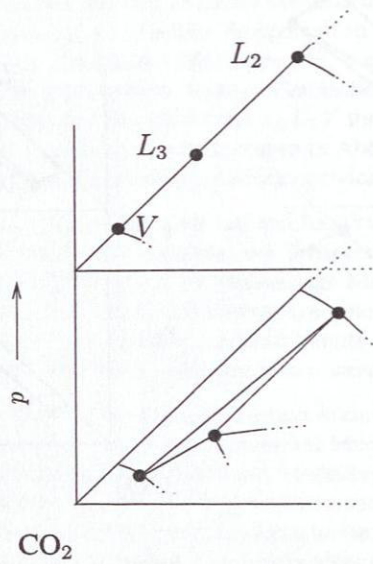


Abbildung 3.34: Isothermer Verlauf des ternären Dreiphasen-Gleichgewichts L_2L_3V in Systemen vom Typ Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol.

Kapitel 4

Hochdruckextraktion

Die im vorigen Kapitel erörterten fluiden Mehrphasen-Gleichgewichte stellen keine Randerscheinung ganz spezieller Gemische dar, sondern treten in vielen auch technisch relevanten Systemen auf. In der Praxis wird jedoch meistens angenommen, daß in Prozessen mit fluiden Systemen wie z. B. der Flüssig-Flüssig-Extraktion maximal zwei Phasen existieren und in Kontakt zueinander treten. Um die Auswirkungen zusätzlicher Phasen zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit mit der Hochdruckextraktion ein Prozeß ausgewählt, welcher in der Hochdrucktechnik eingesetzt wird und damit von praktischem Interesse ist. Als Lösungsmittel wird dort hauptsächlich nahe- oder überkritisches Kohlendioxid verwendet. Es ist daher mit dem Auftreten von Mehrphasen-Gleichgewichten zu rechnen. Als Beispiel wurde in dieser Arbeit die extraktive Trennung eines Aceton-Wassergemisches mittels überkritischem Kohlendioxid gewählt.

4.1 Experimente

Zur experimentellen Untersuchung wurde am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr¹⁾ eine Versuchsanlage aufgebaut, die es erlaubte, den Prozeß zu beobachten und auch quantitative Aussagen zu gewinnen.

4.1.1 Versuchsanlage

Den Kern der Anlage (siehe Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2) bildete eine Kolonne mit fünf nicht agitierten, gleichmäßig über die Höhe verteilten Siebböden (siehe Abbildung 4.3). Temperiert wurde die Extraktionskolonne über einen Doppelmantel, welcher von einer Temperierflüssigkeit durchströmt wurde. Zur Beobachtung und zur Kontrolle des Prozesses und der Phasengrenzen auf den Böden waren Schaugläser über die gesamte Kolonnenhöhe vorhanden. Um die Phasengrenzen besser beurteilen zu können, wurde eine Füllhöhenkala angebracht. Damit war es möglich, die

¹⁾ An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. W. Leitner und seinen Mitarbeitern für die Unterstützung beim Aufbau der Anlage bedanken.

Stationarität des Prozesses zu beobachten. Darüberhinaus verfügte die Kolonne zur Überwachung der Temperatur über kalibrierte Thermoelemente sowohl im Mantel als auch im Innenraum. Diese sind im Schaubild (Abbildung 4.1) als Meßstellen 7 und 8 dargestellt. Die Kolonne war für Drücke bis zu 50 MPa geeignet.

Im Feedstrang durchlief das zu trennende Gemisch zuerst eine (nicht dargestellte) Entgasung im Ultraschallbad. Die daran anschließende Pumpe P1 brachte das Gemisch auf den Versuchsdruck und erlaubte die Einstellung des Feedstroms. Hierzu wurde eine HPLC-Kolbenpumpe P 402 der Fa. Latek für Volumenströme von $\dot{V} = 0,4$ bis 50 ml/min bei Drücken bis zu $p = 20$ MPa eingesetzt. Die Pulsation der Pumpe wurde zugleich zur Agitation des Kolonneninhalts genutzt. Vor dem Eintritt in die Kolonne wurde das Gemisch durch einen Wärmeübertrager W1 auf die Versuchstemperatur gebracht.

Das Lösungsmittel Kohlendioxid wurde durch einen Kompressor (V1) leicht über den Versuchsdruck angehoben. Der nachgeschaltete, über einen Doppelmantel beheizte, Pufferbehälter B1 diente dabei zur thermischen Vorkonditionierung des Kohlendioxids nach der Verdichtung und dämpfte zugleich die Druckstöße des Kompressors. Im Wärmeübertrager W2 wurde schließlich das Lösungsmittel auf die Versuchstemperatur temperiert und über das Drosselventil V11 der Lösungsmittelstrom und der Druck in der Kolonne reguliert. Eine Entkoppelung dieser beiden Prozeßparameter war mit dieser Versuchsanlage nicht möglich.

Das Raffinat verließ die Kolonne über das Drosselventil V13. Dieses wurde mit einem elektrischen Heizband umwickelt, welches über einen Zweipunktregler ein Einfrieren des Ventils verhindern sollte. Die Gefahr des Einfrierens entsteht dabei durch die Entspannung des stark wasserhaltigen Raffinats auf Umgebungsdruck. Der flüssige Teil des Raffinats wurde in einem Behälter aufgefangen, der durch die Entspannung gasförmige Lösungsmittelanteile entwich in die Umgebung.

Der Extraktstrom wurde aus der Kolonne durch eine isolierte Leitung in den elektrisch beheizten und mit einer Druckanzeige versehenen Behälter B2 geführt. Dieser war mit einem Schauglas ausgerüstet und diente zum einen zur Beruhigung des Extraktes und zum anderen zur Kontrolle, ob der Extraktstrom ein- oder zweiphasig ist. Dieser Behälter war mit einem Auslaßventil V14 versehen, mit dem man eine sich eventuell anhäufende zweite Phase entnehmen konnte. Dieses Ventil war normalerweise während des Versuchs geschlossen. Der eigentliche Extraktstrom wurde schließlich über das beheizte Ventil V12 zur Entspannung gedrosselt. Zur Unterstützung der Heizung an Ventil V12 wurde die daran anschließende Leitung mit Infrarotstrahlern beheizt. Eine Anordnung aus drei in Reihe geschalteten Kühlfallen diente dazu, das Extrakt vom gasförmigen Lösungsmittel abzuschneiden und ein Entweichen der flüssigen Phase zu vermeiden. Jede Kühlfalle bestand aus einer Kühlwendel mit direkt daran angeschlossenem Absetzbehälter. In Abbildung 4.1 ist dies durch eine Kombination aus

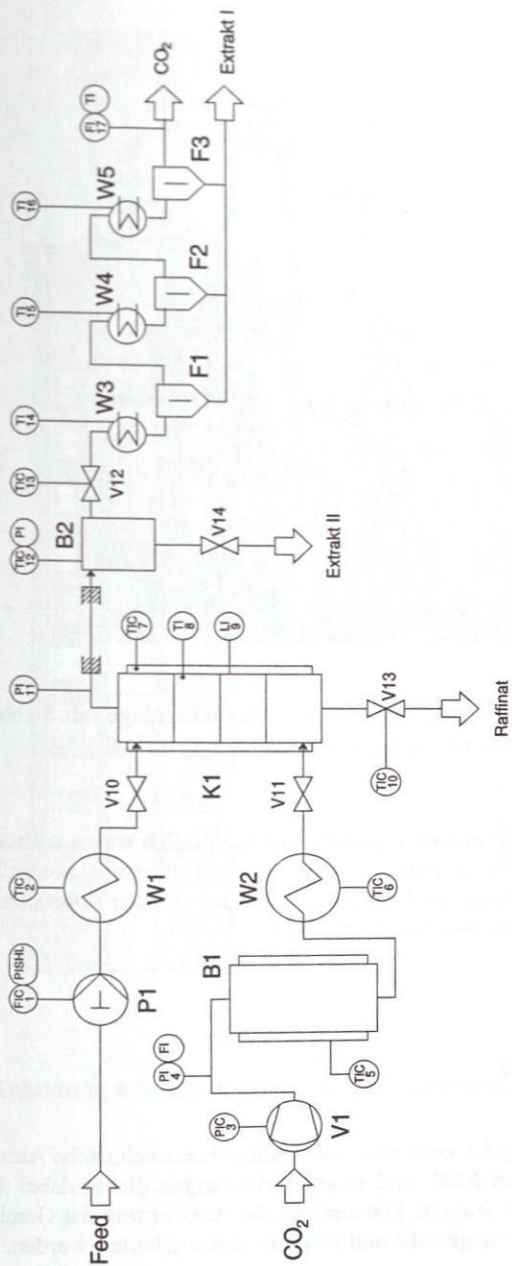


Abbildung 4.1: Fließbild der Versuchsanlage zur Hochdruckextraktion. B1 Pufferbehälter für vorkonditioniertes Kohlendioxid, B2 Beruhigungsbehälter Extrakt, F1-F3 Flüssigkeitsabscheider, K1 Siebdenkolonne, P1 HPLC-Kolbenpumpe, V1 Membranverdichter, V10-V14 Regelventile, W1-W2 Thermostatierbehälter, W3-W5 Kühlfalle

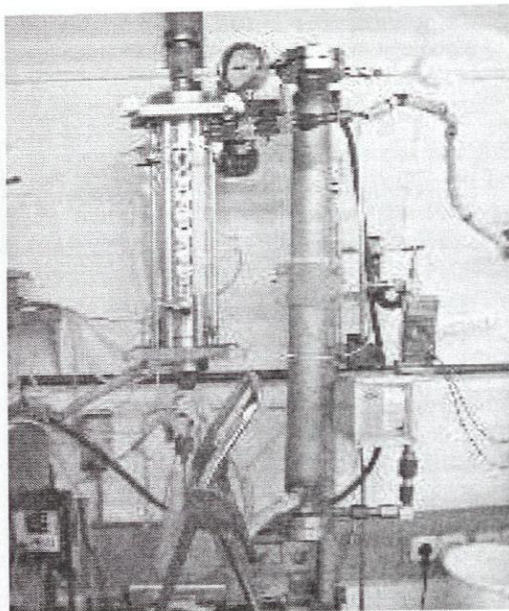


Abbildung 4.2: Blick auf das Kernstück der Versuchsanlage mit Siebbodenkolonne K1 (links) und Kohlendioxid-Pufferbehälter B1 (rechts)

Wärmeübertrager und Abscheider dargestellt. Die Kühlfallen waren vollständig in ein Kühlbad aus Aceton und Trockeneis getaucht, dessen Temperatur kontrolliert wurde (Meßstellen 14-16). Die Menge und die Temperatur des aus den Kühlfallen austretenden Gasstroms wurden gemessen (Meßstelle 17).

4.1.2 Meßwerterfassung

Das Fließbild in Abbildung 4.1 zeigt eine aufwendige messtechnische Ausrüstung der Anlage. Der Großteil dieser Meß- und Regeleinrichtungen diente dabei der Einstellung und Überwachung der Anlage. Die analytische Auswertung der Gemischzusammensetzung ist darin nicht dargestellt und soll hier näher erläutert werden.

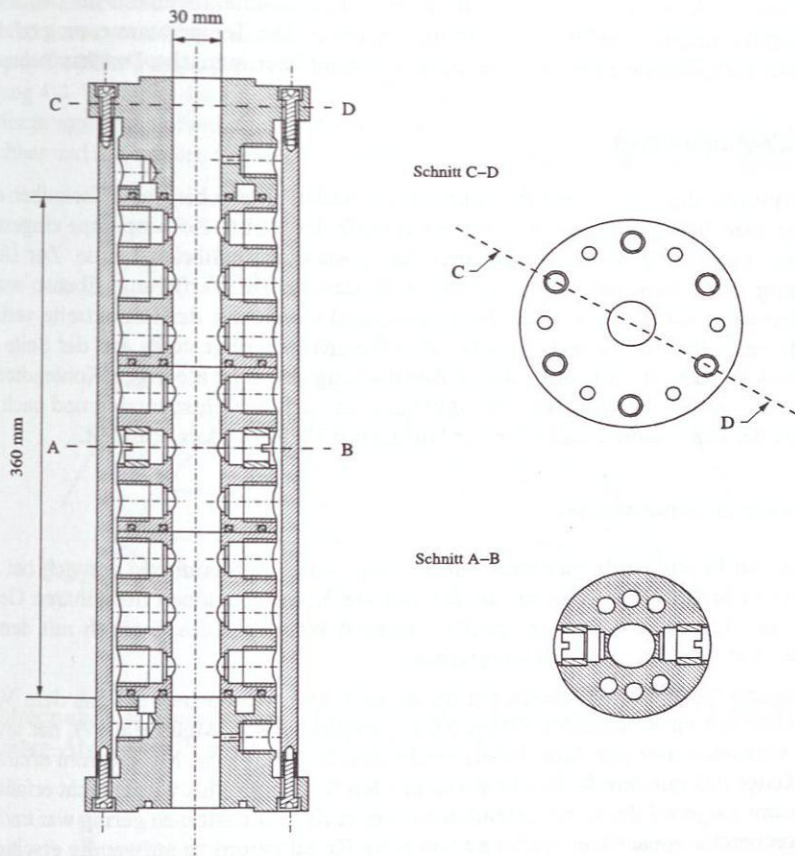


Abbildung 4.3: Schnitt durch die Hochdruckextraktionskolonne.

Druck- und Temperaturmessungen

Die Versuche wurden hauptsächlich im Hinblick auf eine qualitative Untersuchung von Auswirkungen eines Mehrphasenzerfalls auf den Prozeß der Hochdruckextraktion geplant. Aus diesem Grund wurde bei den Meßwertaufnehmern für Druck und Temperatur auf eine exakte Kalibrierung verzichtet. Die Temperaturmessung erfolgte über NiCr-Ni-Thermoelemente, die Druckmessung über induktive Druckaufnehmer.

Durchflußmessungen

Zur Kontrolle der Edukt- und Produktströme wurden unterschiedliche Techniken eingesetzt. Der flüssige Feedstrom konnte mit Hilfe der HPLC-Kolbenpumpe eingestellt werden, welche vor den Experimenten durch Auslitern kalibriert wurde. Zur Überwachung des Lösemittelstromes stand ein Rotameter zur Verfügung. Ebenso wurde der Kohlendioxidstrom, welcher die Extraktionskolonne auf der Extraktseite verließ, mittels eines für Kohlendioxid kalibrierten Rotameters eingestellt. Auf der Seite des Raffinats wurde auf eine aufwendige Bestimmung des sehr niedrigen Kohlendioxidstromes verzichtet und nur der Flüssigkeitsstrom nach der Entspannung und nach Erreichen des stationären Zustandes mit Hilfe eines Meßzylinders ermittelt.

Konzentrationsmessungen

Das in den Produktströmen enthaltene Lösungsmittel Kohlendioxid entwich bei den Versuchen praktisch vollständig, so daß nur die Konzentrationen des binären Gemisches aus Aceton und Wasser ermittelt werden konnten. Dies geschah mit dem in Kapitel 3 erwähnten Gaschromatographen.

Die Konzentration an Kohlendioxid im Extraktstrom wurde indirekt aus dem Volumenstrom des entweichenden Gases (siehe Abbildung 4.1, Meßstelle 17), der jeweiligen Versuchsdauer und dem daraus ermittelten Massen- bzw. Molenstrom ermittelt. Die Menge des mit dem Raffinat entweichenden Kohlendioxids wurde nicht erfaßt, da der Strom aufgrund der zu erwartenden niedrigen Konzentration zu gering war und ein entsprechender apparativer Aufwand wie beim Extraktstrom zu aufwendig erschien.

4.1.3 System Kohlendioxid-Wasser-Aceton

In drei Versuchen unter isobar-isothermen Bedingungen²⁾ wurde ein Zustand gewählt, in dem das ternäre Gemisch aus Feed und Lösungsmittel einen Dreiphasenzerfall aufweist.

²⁾ dies entspricht den üblichen, in der Technik gewählten Prozeßbedingungen

Das Phasenverhalten dieses ternären Systems wurde bereits in mehreren Arbeiten [64, 65, 75] eingehend untersucht, und es liegen sowohl Meßdaten als auch ein Parametersatz (siehe Tabelle B.1-B.3) für das Stoffdatenmodell aus Kapitel 2 vor. Würde man die Extraktion von Aceton aus einem wäßrigen Gemisch mittels Kohlendioxid bei einem Druck und einer Temperatur durchführen, bei denen nur Zweiphasenzerfälle vorkommen, so müßte man eine Prozeßtemperatur $T = 313,15 \text{ K}$ und einen Druck von $p > 8,1 \text{ MPa}$ wählen [76]. Dies zeigt auch das Gibbs'sche Phasendiagramm in Abbildung 4.4. Während das binäre Randsystem Kohlendioxid-Wasser eine ausgedehnte Mischungslücke aufweist, sind die anderen Komponenten gegenseitig vollständig mischbar und das ternäre System weist lediglich ein ausgedehntes Binodalgebiet auf.

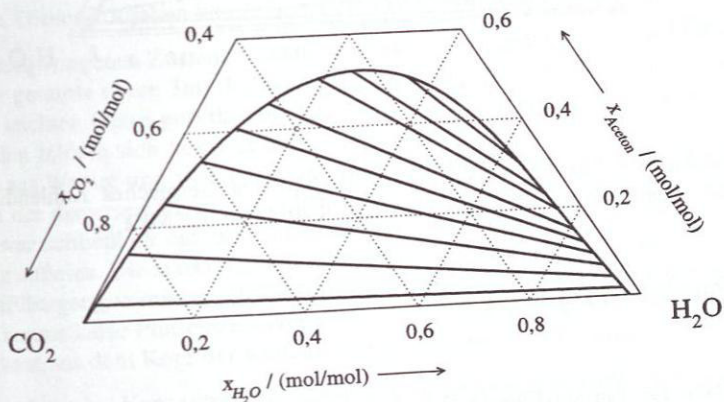


Abbildung 4.4: Berechnetes Phasenverhalten des Gemisches Kohlendioxid-Wasser-Aceton bei $T = 313,15 \text{ K}$ und $p = 8,5 \text{ MPa}$

Damit Mehrphasen-Gleichgewichte auftreten, wurde angenommen, daß in der Kolonne der Druck aufgrund von Undichtigkeiten unter die angegebenen Werte sinkt. Das Dreistoffsystem zeigt nun einen Dreiphasenzerfall vom Typ L_1L_2V , wie in Abbildung 4.5 dargestellt. Dieses Dreiphasen-Gleichgewicht entsteht bei Absenken des Druckes aus einer kritischen Konode $L_1L_2 = V$ analog dem Verhalten des Systems Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol an der kritischen Dreiphasenlinie $L_1L_2 = L_3$, Kapitel 3. In den Versuchen wurde ein Druck von $p = 7,5 \text{ MPa}$ bei der Temperatur $T = 313,15 \text{ K}$ gewählt.

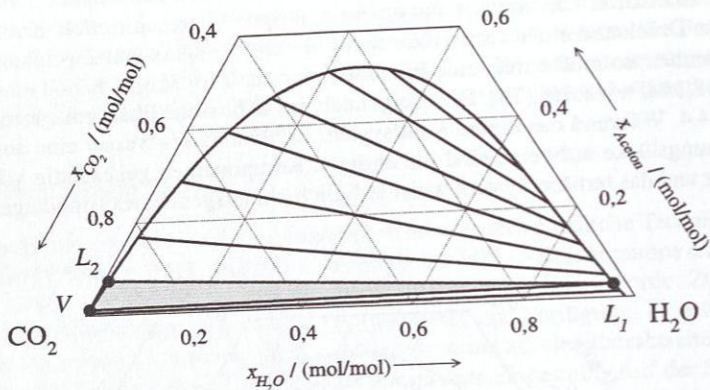


Abbildung 4.5: Berechnetes Phasenverhalten des Gemisches Kohlendioxid-Wasser-Aceton, simuliert bei $T = 313,15 \text{ K}$ und $p = 7,5 \text{ MPa}$

4.2 Versuchsergebnisse

Im Vergleich zur Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Zweiphasen-Gleichgewichten muß sich ein Mehrphasenzerfall durch Einschränkungen in der Prozeßführung bemerkbar machen. Dies wird durch Wahl der kontinuierlichen und der dispersen Phase innerhalb der Kolonne erkennbar, da man so die Auswirkung des möglichen Dreiphasenzerfalls auf den Prozeß untersuchen kann. Somit gliedern sich die Versuche in zwei Gruppen, je nach Wahl der kontinuierlichen Phase. Es ist $\rho^{(V)} < \rho^{(L_2)} < \rho^{(L_1)}$ und somit die Phase L_2 (Abbildung 4.5) die spezifisch leichtere, die Phase L_1 die spezifisch schwerere flüssige Phase.

Allen Versuchen gemeinsam war die Feedvorlage mit $x_{Aceton} = 0,06 \text{ mol/mol}$, die eine stark verdünnte, wäßrige Lösung von Aceton darstellt. Damit und mit dem Verhältnis von Feed- zu Lösungsmittelstrom $\dot{N}^{(Feed)} / \dot{N}^{(LM)}$ sollte erreicht werden, daß der Mischungspunkt dieser beiden Phasen innerhalb des Dreiphasen-Gleichgewichtes zu liegen kommt, um ein Auftreten dieses Mehrphasenzerfalles in der Kolonne zu erzwingen.

Spezifisch leichteste Phase kontinuierlich

Der Versuch 1 wurde mit der spezifisch leichtesten als kontinuierlicher Phase, bestehend aus Wasser mit wenig Aceton (Tabelle A.5) durchgeführt. Hierzu wurde die Anlage zunächst mit dem nahekritischen Lösungsmittel unter den Versuchsbedingungen $p = 7,5 \text{ MPa}$ und $T = 313,15 \text{ K}$ befüllt und der Lösemittelstrom über das Ventil V11 und das Rotameter (Meßstelle 4) grob voreingestellt. Schließlich wurde durch Öffnen des Ventils V10 der Feedstrom mit der Dosierpumpe P1 zugeführt. Die Werte für Feed- und Lösemittelstrom sowie deren Zusammensetzung können der Tabelle A.5 in Anhang A.2 entnommen werden. Die sich auf den Siebböden einstellenden Phasengrenzen wurden durch Regulierung der Ventilstellung von V12 und V13 schließlich auf konstanter Höhe gehalten, bis sich ein eingeschwungener Zustand in der Anlage einstellte. Dieses Vorgehen wurde bei allen Versuchen angewandt.

Im eingeschwungenen Zustand konnte bei diesem Versuch folgendes beobachtet werden: Der gesamte obere Teil der Kolonne, bestehend aus den ersten drei Böden, war von der leichten Phase gefüllt, bestehend aus Kohlendioxid und wenig Aceton. Auf den Böden bildete sich keine zusammenhängende Schicht der schweren Phase, bestehend aus Wasser und wenig Aceton. Die kontinuierliche leichte Phase wurde von Tropfen der dispersen Phase von oben nach unten durchströmt. Auf dem untersten Boden war schließlich ein Bereich erkennbar (Abbildung 4.6), welcher eine starke Trübung aufwies. Die starke Agitation in diesem Bereich der Kolonne läßt einen guten Stoffübergang vermuten. In Behälter B2, welcher als zusätzlicher Absetzbehälter diente, konnte keine Phasentrennung beobachtet werden, so daß ein Mitriß einer dichteren Phase aus dem Kopf der Kolonne ausgeschlossen werden konnte.

Die Resultate der Konzentrationsmessungen in Extrakt und Raffinat können Tabelle A.5 entnommen werden. Der Vergleich mit dem Dreiphasen-Gleichgewicht bei den Versuchsbedingungen zeigt, daß die Extraktphase am Kopf der Kolonne der kohlendioxidreichsten Phase V des Dreiphasen-Gleichgewichtes L_1L_2V entspricht, während die Raffinatphase acetonärmer als die Phase L_1 ist. Daraus läßt sich ableiten, daß in der Kolonne mehr als nur eine (Drei-)Phasenstufe verwirklicht ist. Da auf den oberen drei Böden keinerlei Phasengrenzen zu beobachten waren und nur die mittlere Phase am untersten Boden starke Agitation erkennen ließ, waren nur die Stufen auf diesem kurzen Teil der Kolonne wirksam, während der überwiegende Rest der Kolonne für den Extraktionsprozeß unwirksam war und keine Trennwirkung mehr zeigte.

Spezifisch schwerste Phase kontinuierlich

Für diesen Fall wurden zwei Experimente mit unterschiedlichem Stoffmengenstrom-Verhältnis $\dot{N}^{(Feed)}/\dot{N}^{(LM)}$ (Tabelle A.6 und Tabelle A.7) durchgeführt. Bei beiden

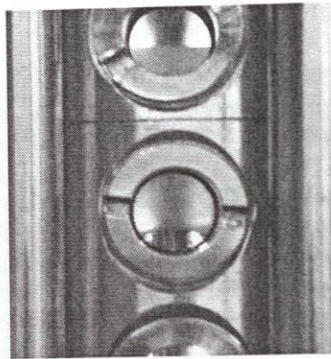


Abbildung 4.6: Blick auf den untersten Boden der Extraktionskolonne. Erkennbar sind zwei Phasengrenzen, welche die drei koexistierenden Phasen des Dreiphasen-Gleichgewichtes repräsentieren. Die mittlere Phase erscheint durch zahlreiche feine Blasen bzw. Tropfen getrübt.

wurde zu Beginn die Kolonne mit Wasser geflutet. Daraufhin wurde der Kohlendioxidstrom wiederum über das Rotameter (Meßstelle 4) eingestellt und schließlich der Feedstrom zudosiert und ein stationärer Zustand eingeregelt.

Während der Anfahrphase des einen Versuchs bildete sich im Absetzbehälter B2 (Abbildung 4.1) eine Phasengrenze, die bis zum Erreichen des eingeschwungenen Zustands der Anlage nach oben wanderte, bis schließlich nur noch die spezifisch schwerere Phase vorhanden war. Innerhalb der Kolonne bildeten sich an den Siebböden Blasen der dispergierten, leichten Phase. Da die Extraktphase acetonreicher als die L_2 -Phase und die Raffinatphase acetonärmer als L_1 ist, muß innerhalb der Kolonne das Dreiphasen-Gleichgewicht durchlaufen worden sein.

Im folgenden Versuch wurde der Feedstrom erhöht, so daß sich der Mischungspunkt von Feed und Lösungsmittel weiter in Richtung der Kohlendioxid-Ecke verschob. Bei gleichem Anfahrvorgang ließ sich im stationären Zustand eine kaum bewegliche Phasengrenze im Absetzbehälter B2 erkennen, was darauf hindeutet, daß das Extrakt nun zweiphasig vorlag. Die Messungen bestätigten dies, denn das spezifisch leichtere Extrakt entsprach der Phase V des Dreiphasenzerfalls. Die Konzentration der Raffinatphase lag wiederum im acetonärmeren Binodalgebiet des Gibbsschen Phasendreiecks.

Diskussion

Im Normalbetrieb der Kolonne stellte sich der in Abbildung 4.7 dargestellte Zustand ein. In diesem Fall ist die Kolonne mit der spezifisch schweren Phase geflutet und die leichte Phase wird dispergiert. Verfolgt man den Verlauf der dispersen Phase auf ihrem Weg in Richtung Kolonnenkopf, so wird durch kontinuierlichen Stoffübergang ein Gebiet erreicht, in dem sich ein Dreiphasenzerfall einstellt. Die Dichte der neu gebildeten Phase (hier L_2) liegt bei dem hier betrachteten Stoffsystem zwischen derjenigen der beiden bereits vorhandenen Phasen. Diese ist somit spezifisch leichter als die kontinuierliche Phase L_1 und wird in der Kolonne ebenfalls zusammen mit der Phase V aufsteigen. Es wird sich ein Gebiet ausbilden, in dem die disperse Phase zwei unterschiedliche Konzentrationen aufweist. Oberhalb dieses Gebietes existieren nur noch Blasen der Zusammensetzung L_2 , und der Extraktionsprozeß in diesem Bereich entspricht einer üblichen Zweiphasenextraktion.

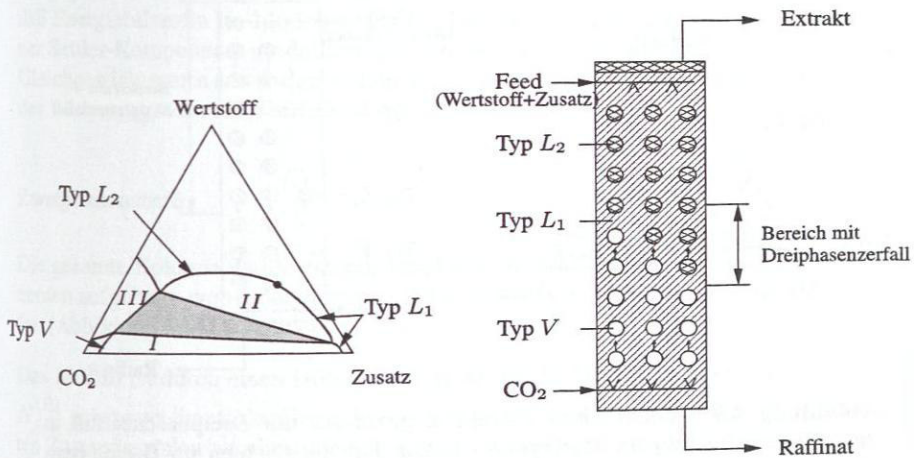


Abbildung 4.7: Verlauf eines Extraktionsprozesses mit Dreiphasenzerfall in der Kolonne (rechts) im abgebildeten Stoffsystem (links). Für die Dichten im Dreiphasen-Gleichgewicht gilt im Beispiel: $\rho^{(V)} < \rho^{(L_2)} < \rho^{(L_1)}$. Somit steigt sowohl die Phase V als auch die Phase L_2 in der spezifisch schwersten, kontinuierlichen Phase vom Typ L_1 nach oben.

Wählt man, wie in einem der Versuche, die spezifisch leichte Phase V als kontinuierliche Phase, so müßte, um die gleiche Trennung zu erreichen, im Gebiet des Dreiphasenzerfalls die neu gebildete Phase L_2 als kontinuierliche Phase anfallen und als Schicht oberhalb der Phase V liegen. Aufgrund der größeren Dichte ist diese Schicht

tung jedoch unmöglich. Jeder Tropfen der neu gebildeten Phase würde in der Kolonne sofort wieder mit der schwereren dispersen Phase nach unten fallen (Abbildung 4.8). Das Binodalgebiet *II* des Gibbsschen Phasendiagrammes würde in der Kolonne nie erreicht und somit könnte keine weitere extractive Auftrennung mehr in Richtung Kolonnenkopf erfolgen. Im Experiment entspricht dieses Gebiet dem in Abbildung 4.6 erkennbaren diffusen Kolonnenbereich. Eine Kolonne, die ursprünglich bei Drücken oberhalb eines kritischen Dreiphasendrucks und dieser kontinuierlichen Phase richtig eingestellt war und den Extraktbereich im Binodalgebiet *II* erreicht hat, kann ihre Trennwirkung bei leichtem Druckabfall unterhalb des kritischen Dreiphasendrucks aufgrund der geschilderten Verhältnisse schlagartig verlieren.

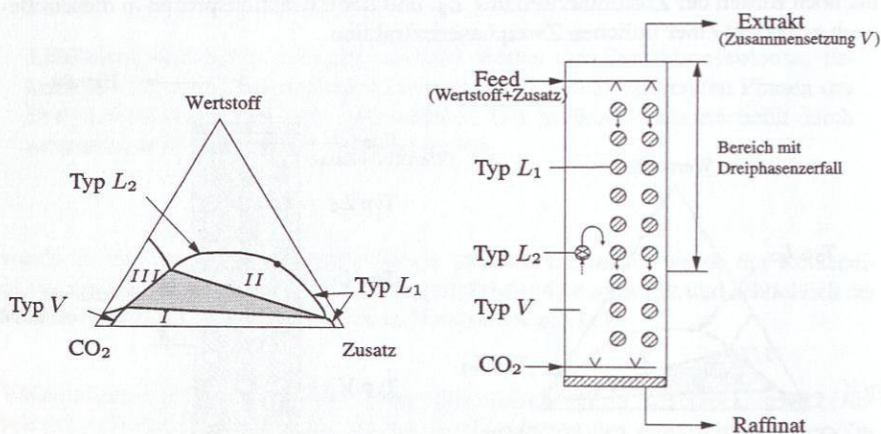


Abbildung 4.8: Verlauf eines Extraktionsprozesses mit Dreiphasenzerfall in der Kolonne (rechts) im Stoffsystem (links). Für die Dichten in Dreiphasengleichgewicht gilt im Beispiel: $\rho^{(V)} < \rho^{(L_2)} < \rho^{(L_1)}$. Als kontinuierliche Phase wurde die spezifisch leichteste Phase vom Typ V gewählt. Jeder im Bereich des Dreiphasenzerfalls aus der kontinuierlichen Phase gebildete Tropfen vom Typ *L₂* kehrt die Flußrichtung um und fällt wieder nach unten.

Quintessenz dieser Betrachtung ist, daß bei möglichem Auftreten einer dritten Gleichgewichtsphase in einer Trennkolonne bereits bei Auslegung des Prozesses darauf zu achten ist, welche der Phasen man als kontinuierlich vorlegt. Diese Entscheidung kann nicht frei getroffen werden. Sie ist kritisch für die Funktion des Prozesses.

4.3 Modellierung und Simulation

Da die in der Praxis verwendeten Simulationswerkzeuge für Extraktionsprozesse lediglich Kolonnen mit Zweiphasen-Gleichgewichten berücksichtigen, wurde ein stationäres Modell für den Dreiphasenzerfall in einer Extraktionskolonne entwickelt. Dieses Modell wurde dann in das Simulationspaket DIVA [35, 40, 44, 45] implementiert. Die Beschreibung dieses Modells und die damit durchgeführten Simulationen zu den oben beschriebenen Experimenten erfolgt in den folgenden Abschnitten.

4.3.1 Stufenmodell

Das Modell beruht auf Gleichgewichtsstufen unter Berücksichtigung eines Bodenwirkungsgrades nach Murphree. Die Extraktion wurde als isobar-isotherm betrachtet, so daß Energiebilanzen im Modell entfallen. Jede Stufe wurde aus einer Mixer- und einer Setzler-Komponente modelliert. Um den Wirkungsgrad auch auf eine Dreiphasen-Gleichgewichtsstufe anwenden zu können, war eine Verallgemeinerung der Definition des Wirkungsgrades erforderlich.

Zweiphasenstufe

Die gesamte Kolonne wurde entsprechend dem Konzept von DIVA aus Einzelkomponenten aufgebaut, wobei der weitaus größte Teil der Anlagenteile aus Zweiphasenstufen (Abbildung 4.9) besteht.

Das Modell ist durch einen isobar-isothermen Flash der beiden Zuströme $\dot{N}_{j+1}^{(E)}$ und $\dot{N}_{j-1}^{(R)}$ gekennzeichnet. Zur Ermittlung der sich daraus ergebenden $2K + 2$ unbekannt Zustandsgrößen wurde aus numerischen Gründen der von Rachford und Rice angegebene Flash-Algorithmus verwendet. Dieser erlaubt im Gegensatz zur einfachen simultanen Lösung der Komponenten-Mengenbilanzen ungenauere Startwerte für die Phasenzusammensetzungen und erwies sich bei den durchgeführten Simulationen als numerisch stabiler.

Zunächst werden dabei im Mixer-Teil des Modells aus den bekannten Zuströmen der Gesamtstrom $\dot{N}_j^{(M)}$ und die zugehörigen Gesamtmolanteile $z_{k,j}$ ermittelt. Mit deren Hilfe kann die zentrale Gleichung des Algorithmus

$$\sum_{k=1}^K \frac{z_{k,j} (1 - K_{k,j})}{1 + \Psi_j (K_{k,j} - 1)} = 0 \quad (4.1)$$

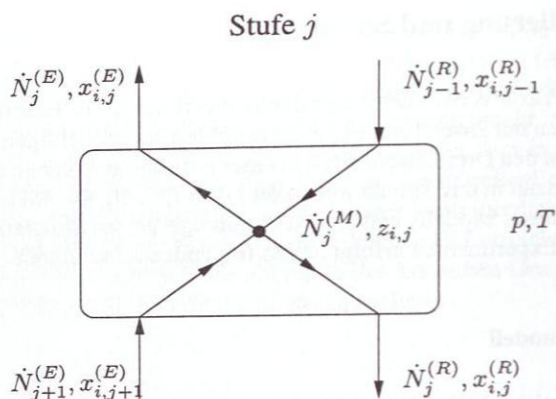


Abbildung 4.9: Modell einer Zweiphasenstufe in der Hochdruckextraktionskolonne

für die Phasenanteile

$$\Psi_j := \frac{\dot{N}_j^{(E)}}{\dot{N}_j^{(M)}} \quad (4.2)$$

gelöst werden. Die Verteilungskoeffizienten $K_{k,j}$ ergeben sich aus den Fugazitätskoeffizienten $\varphi_{k,j}^{(E)}$ und $\varphi_{k,j}^{(R)}$

$$K_{k,j} = \frac{x_{k,j}^{(E)}}{x_{k,j}^{(R)}} = \frac{\varphi_{k,j}^{(R)}}{\varphi_{k,j}^{(E)}}, \quad (4.3)$$

die mit Hilfe von Startwerten für die Zusammensetzungen aus dem in Kapitel 2 vorgestellten Stoffdatenmodell berechnet werden. Mit dem Phasenanteil ergeben sich nach Rachford und Rice neue Werte für die Zusammensetzung von Extrakt- und Raffinatphase

$$x_{k,j}^{(R)} = \frac{z_{k,j}}{1 + \Psi_j (K_{k,j} - 1)} \quad (4.4)$$

$$x_{k,j}^{(E)} = K_{k,j} x_{k,j}^{(R)}, \quad (4.5)$$

welche schließlich wieder zur iterativen Bestimmung der neuen Phasenanteile benutzt werden.

Aus der iterativ gefundenen Lösung für die Phasenanteile Ψ_j lassen sich dann die

Ströme für Extrakt und Raffinat berechnen:

$$\dot{N}_j^{(E)} = \Psi_j \dot{N}_j^{(M)} \quad (4.6)$$

$$\dot{N}_j^{(R)} = (1 - \Psi_j) \dot{N}_j^{(M)}. \quad (4.7)$$

Dreiphasenstufe

Zur Berechnung einer Dreiphasenstufe wurde auf Basis von Abbildung 4.10 ein Modell implementiert, welches als Erweiterung des Algorithmus nach Rachford und Rice betrachtet werden kann. Eine exakte Beschreibung des Verfahrens findet man z. B. bei Dohrn [16].

Stufe j

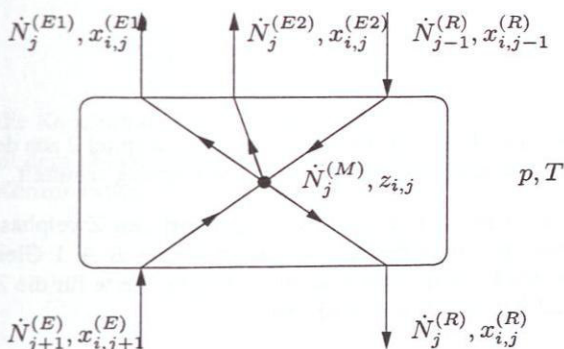


Abbildung 4.10: Modell einer Dreiphasenstufe in der Hochdruckextraktionskolonne

Für den isobar-isothermen Dreiphasenflash werden in diesem erweiterten Algorithmus zwei Phasenanteile

$$\Psi_j^{(1)} := \frac{\dot{N}_j^{(E1)}}{\dot{N}_j^{(M)}} \quad (4.8)$$

und

$$\Psi_j^{(2)} := \frac{\dot{N}_j^{(E2)}}{\dot{N}_j^{(M)}} \quad (4.9)$$

definiert. Beide werden analog zum oben geschilderten Modell (4.1) durch die Gleichungen

$$\sum_{k=1}^K \frac{z_{k,j} K_{k,j}^{(2)} (1 - K_{k,j}^{(1)})}{K_{k,j}^{(1)} K_{k,j}^{(2)} + \Psi_j^{(1)} K_{k,j}^{(2)} (1 - K_{k,j}^{(1)}) + \Psi_j^{(2)} K_{k,j}^{(1)} (1 - K_{k,j}^{(2)})} = 0 \quad (4.10)$$

$$\sum_{k=1}^K \frac{z_{k,j} K_{k,j}^{(1)} (1 - K_{k,j}^{(2)})}{K_{k,j}^{(1)} K_{k,j}^{(2)} + \Psi_j^{(1)} K_{k,j}^{(2)} (1 - K_{k,j}^{(1)}) + \Psi_j^{(2)} K_{k,j}^{(1)} (1 - K_{k,j}^{(2)})} = 0 \quad (4.11)$$

bestimmt. Die darin vorkommenden Verteilungskoeffizienten

$$K_{k,j}^{(1)} = \frac{x_{k,j}^{(E1)}}{x_{k,j}^{(R)}} = \frac{\varphi_{k,j}^{(R)}}{\varphi_{k,j}^{(E1)}} \quad (4.12)$$

und

$$K_{k,j}^{(2)} = \frac{x_{k,j}^{(E2)}}{x_{k,j}^{(R)}} = \frac{\varphi_{k,j}^{(R)}}{\varphi_{k,j}^{(E2)}} \quad (4.13)$$

werden wieder mit Hilfe des Stoffdatenmodells aus Kapitel 2 aus den Fugazitätskoeffizienten für die Startwerte der Phasenzusammensetzung ermittelt.

Die weitere Vorgehensweise gleicht derjenigen bei den Zweiphasenstufen mit dem Unterschied, daß der Komponentenzahl entsprechend $K + 1$ Gleichungen mehr zu lösen sind. Aus den Phasenteilen lassen sich neue Werte für die Zusammensetzung von Extrakt- und Raffinatphasen bestimmen:

$$x_{k,j}^{(E1)} = \frac{z_{k,j} K_{k,j}^{(2)}}{(1 - \Psi_j^{(1)} - \Psi_j^{(2)}) K_{k,j}^{(1)} K_{k,j}^{(2)} + \Psi_j^{(1)} K_{k,j}^{(2)} + \Psi_j^{(2)} K_{k,j}^{(1)}} \quad (4.14)$$

$$x_{k,j}^{(E2)} = \frac{z_{k,j} K_{k,j}^{(1)}}{(1 - \Psi_j^{(1)} - \Psi_j^{(2)}) K_{k,j}^{(1)} K_{k,j}^{(2)} + \Psi_j^{(1)} K_{k,j}^{(2)} + \Psi_j^{(2)} K_{k,j}^{(1)}} \quad (4.15)$$

$$x_{k,j}^{(R)} = \frac{z_{k,j} K_{k,j}^{(1)} K_{k,j}^{(2)}}{(1 - \Psi_j^{(1)} - \Psi_j^{(2)}) K_{k,j}^{(1)} K_{k,j}^{(2)} + \Psi_j^{(1)} K_{k,j}^{(2)} + \Psi_j^{(2)} K_{k,j}^{(1)}} \quad (4.16)$$

Mit diesen wird eine neue Iteration gestartet, bis die Phasenteile und damit die Phasenzusammensetzungen ermittelt sind. Die Extrakt- und Raffinatströme ergeben sich

schließlich aus

$$\dot{N}_j^{(E1)} = \Psi_j^{(1)} \dot{N}_j^{(M)} \quad (4.17)$$

$$\dot{N}_j^{(E1)} = \Psi_j^{(2)} \dot{N}_j^{(M)} \quad (4.18)$$

$$\dot{N}_j^{(R)} = \left(1 - \Psi_j^{(1)} - \Psi_j^{(2)}\right) \dot{N}_j^{(M)}. \quad (4.19)$$

Stufenwirkungsgrad

Dem Stufenwirkungsgrad E liegt für eine Zweiphasenstufe nach Murphree [26, 66] die Vorstellung zugrunde, daß sich die aus einem realen Trennapparat austretenden Ströme aus zwei Teilströmen zusammensetzen (Abbildung 4.11). Einer dieser Teilströme passiert den Apparat ohne Stoffaustausch, der andere entsteht durch Stoffaustausch mit einem entsprechenden Teil des Gegenstroms bis zum Erreichen des Gleichgewichts. Der Stufenwirkungsgrad gibt dann das Verhältnis dieser beiden Teilströme wieder. Daraus ergibt sich z. B. für den Extrakstrom folgende Definition:

$$E_{k,j}^{(E)} := \frac{x_{k,j}^{(E)} - x_{k,j+1}^{(E)}}{x_{k,j}^{(E)*} - x_{k,j+1}^{(E)}}. \quad (4.20)$$

Dabei gibt $x_{k,j}^{(E)*}$ die Konzentration an, die der ablaufende Extrakstrom im Falle des Gleichgewichts mit dem ablaufenden Raffinatstrom erreichen würde, $x_{k,j}^{(E)}$ hingegen die real erreichte Konzentration.

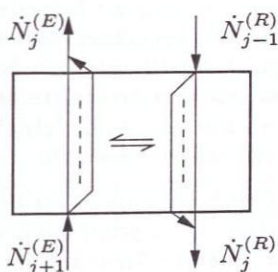


Abbildung 4.11: Schematische Erläuterung des Stufenwirkungsgrades nach Murphree

Aus dieser Definition wird klar, daß der Stufenwirkungsgrad nur für einen Strom frei vorgegeben werden kann, während er sich für den zweiten Strom aus den Mengenbilanzen der Stufe errechnen läßt. Im Modell wurde der Wirkungsgrad für den Extrakstrom vorgegeben, über die Mengenbilanzen der Wirkungsgrad für die Raffinatseite

errechnet und damit aus den Gleichgewichtskonzentrationen die nichtidealen Raffinatkonzentrationen ermittelt.

Diese Definition auf Basis von Teilströmen, welche im Stoffaustausch miteinander stehen, ermöglicht eine einfache Übertragung auf Dreiphasenstufen. Hierzu werden die beiden Ströme, die auf der gleichen Seite austreten (im Beispiel von Abbildung 4.10 die beiden Extraktphasen), wie ein Strom behandelt. Somit gibt der Wirkungsgrad in diesem Falle das Mischungsverhältnis dieses Pseudostroms von Gleichgewichtskonzentration und des nicht mit dem Gegenstrom in Kontakt getretenen Teils des Eingangstroms wieder.

Gesamtmodell

Das Modell der Hochdruckextraktionskolonne setzt sich aus einer der Bodenzahl einer realen Kolonne entsprechenden Anzahl an Zweiphasenstufen und einer evtl. zu berücksichtigenden Dreiphasenstufe zusammen. Im Modell der Dreiphasenstufe ist innerhalb der Kolonne die Flußrichtung des dritten Stroms zu beachten. Diese hängt von der Wahl der kontinuierlichen und der dispersen Phase ab. Hierin liegt der wesentliche Unterschied zu herkömmlichen Modellen für Extraktionskolonnen mit reinem Zweiphasen-Gleichgewicht. Während Standardmodelle ohne Beachtung der Dichte der einzelnen Phasen eingesetzt werden können, variiert hier die Flußrichtung des dritten sich bildenden Stroms je nach Wahl der kontinuierlichen Phase und dem Dichteverhältnis zwischen der dritten Gleichgewichtsphase und der kontinuierlichen Phase. In dieser Arbeit wurden hierzu zwei separate Modelle für Dreiphasenstufen implementiert. Je nach hydrodynamischen Verhältnissen in der Kolonne konnte eine Stufe mit dem dritten Strom aufsteigend oder fallend in das Kolonnenmodell eingebaut werden. Um die Verknüpfung zwischen einer Drei- und einer Zweiphasenstufe im Modell handhaben zu können, wurden die beiden auf der gleichen Seite aus der Dreiphasenstufe austretenden Ströme zu einem Strom gemischt.

Weiterhin muß die Lage der Dreiphasenstufe in der Kolonne berücksichtigt werden. Eine Vorhersage dieses Parameters war a priori mit dem verwendeten Phasengleichgewichtsmodell nicht möglich. Über die Trennung einer Stufe in ein Teilmodell zur Bestimmung des Mischpunktes für diese Stufe und einen anschließenden isotherm-isobaren Flash läßt sich jedoch ein Kriterium finden, welches zwar nicht automatisierbar ist, jedoch bei der Suche nach der richtigen Lage der Dreiphasenstufe behilflich ist. Das Kriterium ist in Abbildung 4.12 erläutert. Das Dreiphasen-Gleichgewicht kann man sich für den dort dargestellten Fall aus zwei Anteilen zusammengesetzt denken: einem Teilgemisch aus den Phasen *I* und *III* und einem Strom der Zusammensetzung des Punktes *II*. Liegt der Mischpunkt *M* der simulierten Dreiphasenstufe innerhalb des Dreiphasendreiecks, Fall 1, so ergeben sich positive Anteile (und damit Abströme)

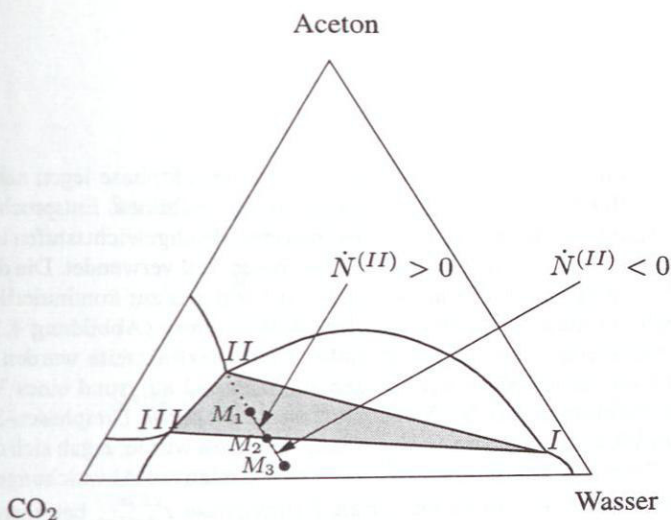


Abbildung 4.12: Lage des Gesamtmischpunktes der in eine Dreiphasenstufe eintretenden Ströme. Fall 1: Gesamtmischpunkt M_1 innerhalb des Dreiphasendreiecks \Rightarrow alle austretenden Ströme positiv; Fall 2: Gesamtmischpunkt M_2 auf einer Seite des Dreiphasendreiecks \Rightarrow Strom $\dot{N}^{(II)}$ ist null; Fall 3: Gesamtmischpunkt M_3 außerhalb des Dreiecks \Rightarrow Strom $\dot{N}^{(II)}$ ist negativ.

der drei Phasen $I-III$ entsprechend dem Hebelgesetz. Kommt der Mischpunkt auf der Konode $I-III$ zu liegen, Fall 2, so wird der Phasenanteil der dritten Phase (Strom $\dot{N}^{(II)}$) gerade zu null. Bei Lage des Punktes M außerhalb des Dreiecks schließlich ergibt sich ein negativer Wert für $\dot{N}^{(II)}$, Fall 3. Das Auftreten von negativen Werten für Extrakt- bzw. Raffinatströme aus der Dreiphasenstufe wurde bei den durchgeführten Simulationen ebenfalls beobachtet. In diesem Fall mußte man die Lage dieser Stufe innerhalb der Kolonne durch manuelles Ändern des Stufenindex verschieben.

4.3.2 Simulationen

Mit Hilfe des mathematischen Modells aus dem vorigen Abschnitt wurden die Experimente zur Extraktion von Aceton aus einer wäßrigen Lösung mittels Kohlendioxid (siehe Abschnitt 4.2) nachgebildet. Die Ergebnisse aus diesen Simulationen werden hier anhand der lösemittelfreien Konzentrationen

$$x_k^* = \frac{x_k}{x_{Aceton} + x_{Wasser}}, \quad k = Aceton, Wasser \quad (4.21)$$

beschrieben.

Spezifisch leichteste Phase kontinuierlich

Die Meßergebnisse aus diesem Versuch für die Extraktphase legen nahe, die oberste Stufe der Kolonne durch eine Dreiphasenstufe nachzubilden. Entsprechend wurde für die Simulation ein Modell mit zwei Zweiphasen-Gleichgewichtsstufen im unteren Teil der Kolonne und einer Dreiphasenstufe im oberen Teil verwendet. Die dritte Phase L_2 verläßt hier aufgrund der höheren Dichte im Vergleich zur kontinuierlichen Phase V die Dreiphasenstufe nach unten mit dem Raffinatstrom (Abbildung 4.13). Mit Hilfe des frei wählbaren Stufenwirkungsgrades für die Extraktseite wurden die Simulationsergebnisse an die Messungen angepaßt. Während aufgrund eines Vergleichs der Extraktkonzentration mit den Meßergebnissen die oberste Dreiphasen-Stufe als ideal mit einem Wirkungsgrad von $E^{(E)} = 1$ angenommen wurde, ergab sich der Wirkungsgrad der Zweiphasenstufen zu $E^{(E)} = 0,79$. Die relativen Abweichungen in der lösemittelfreien Acetonkonzentration für die Extraktphase $x_{Aceton}^{(E)*}$ betragen hierfür 2,8% (Tabelle A.5). Die Angabe einer relativen Abweichung für die Raffinatkonzentration war angesichts des geringen Absolutwertes nicht sinnvoll. Abbildung 4.14 zeigt den Verlauf der lösemittelfreien Konzentrationen. Daraus erkennt man die Anreicherung der Extraktphase mit Aceton von Stufe 3, unterster Boden, zu Stufe 1, Kopf der Kolonne, während die Konzentration in der Raffinatphase zur Stufe 3 hin abnimmt. Die Raffinatkonzentration der Stufe 1 entspricht der Mischung der beiden Ströme mit den Zusammensetzungen der Phasen L_1 und L_2 .

Spezifisch schwerste Phase kontinuierlich

Es soll hier nur das Ergebnis zu dem Versuch dargestellt werden, bei dem sowohl Extrakt als auch Raffinat mit Konzentrationen aus der Kolonne austraten, die Zweiphasen-Gleichgewichten entsprechen (Abschnitt 4.1.3). Aufgrund der Lage dieser beiden Phasen ist ein Dreiphasenzerfall innerhalb der Kolonne zu erwarten. Somit stellt sich bei diesem Versuch eine Dreiphasenstufe innerhalb und nicht am Rand der Kolonne ein.

Wie die Simulationsergebnisse zeigen, Abbildung 4.15, läßt sich auch dieser Fall mit dem verwendeten Modell abbilden. In Abbildung 4.15 ist das Ergebnis der Simulation mit einer vierstufigen Kolonne nach Abbildung 4.16 dargestellt, in welcher sämtliche Stufen mit einem Wirkungsgrad $E^{(E)} = 0,91$ berechnet wurden. Die Dreiphasenstufe ist in diesem Fall diejenige mit dem Index 2. Die Konzentrationen dieser Stufe entsprechen wiederum der Mischung der beiden oben aus der Dreiphasenstufe austretenden Ströme V und L_2 . Mit diesem Kolonnenmodell ließ sich eine minimale Abweichung in der lösemittelfreien Extraktkonzentration von $\Delta x_{Aceton}^{(E)*} = 2,4\%$ erzielen.

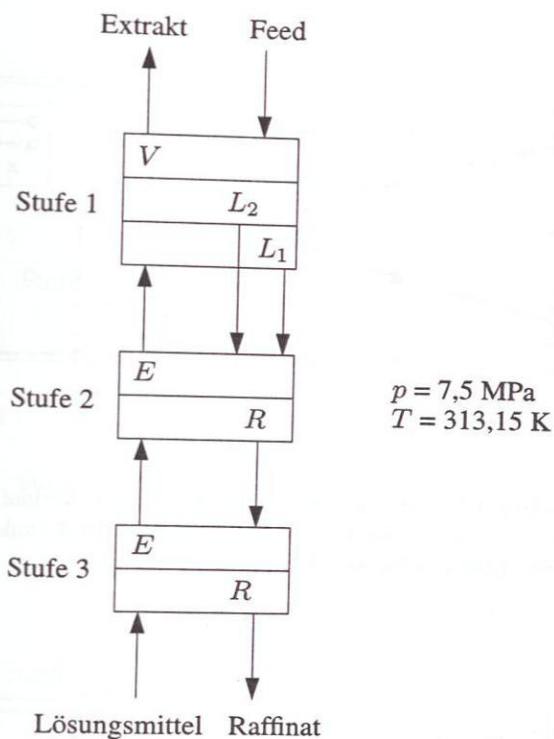


Abbildung 4.13: Kolonnenmodell für den Versuch 1. Die Phase L_2 verläßt die Dreiphasenstufe 1 aufgrund hydrodynamischer Verhältnisse mit den Raffinatstrom nach unten.

Diskussion

Ein Vergleich der Simulationen mit den Experimenten zeigt, daß man auch Trennprozesse mit Mehrphasenzerfällen durch einfache und praxisübliche mathematische Modelle abbilden kann. Jedoch ist es nicht möglich, das Auftreten einer Mehrphasenstufe und deren Lage während der Simulation mittels eines einfachen Kriteriums zu erkennen und von einem Zweiphasenmodell auf ein Mehrphasenmodell umzuschalten. Es muß vielmehr bereits zu Beginn der Simulation entschieden werden, ob ein Modell mit Mehrphasenstufe einzusetzen ist oder nicht. Dazu muß jedoch das Phasenverhalten des Gesamtgemisches unter den Bedingungen des Prozesses bekannt sein. Bei der Auslegung von Trennprozessen in kritischen Bereichen, wie sie z. B. bei der Extrakti-

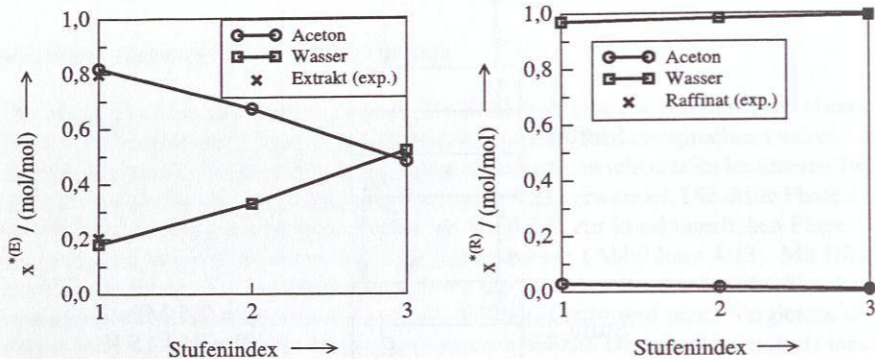


Abbildung 4.14: Simulationsergebnisse für den Verlauf der lösemittelfreien Konzentrationen x_k^* für Aceton und Wasser in der Extrakt- (links) bzw. Raffinatphase (rechts) in Versuch 1.

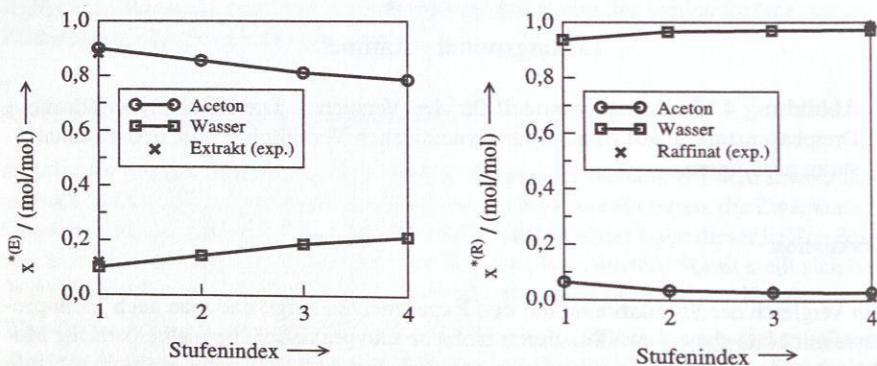
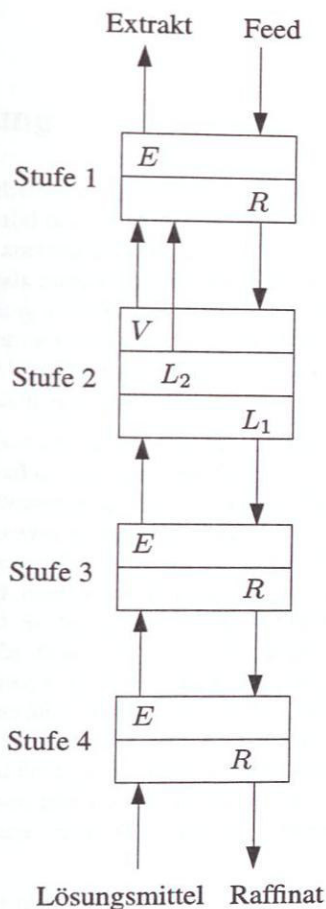


Abbildung 4.15: Simulationsergebnisse für den Verlauf der lösemittelfreien Konzentrationen x_k^* für Aceton und Wasser in der Extrakt- (links) bzw. Raffinatphase (rechts) in Versuch 2.



$p = 7,5 \text{ MPa}$
 $T = 313,15 \text{ K}$

Abbildung 4.16: Kolonnenmodell für den Versuch 2. Die Phase L_2 verläßt die Dreiphasenstufe 2 aufgrund hydrodynamischer Verhältnisse mit den Extraktstrom nach oben.

on mit nahe- oder überkritischen Gasen üblich sind, ist es somit unabdingbar, zunächst das Phasenverhalten vollständig zu kennen oder es zu berechnen.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Während das Phasenverhalten binärer fluider Gemische in der Vergangenheit eingehend untersucht wurde und dessen Klassifizierung nach dem Schema von van Konynenburg und Scott zum anerkannten Stand der Technik zählt, sind derartige Arbeiten für Gemische mit mehr als zwei Komponenten seltener in der Literatur zu finden. Da gerade mit der Entwicklung von Trennprozessen unter Verwendung überkritischer Gase ternäre und höhere fluide Gemische in einem Zustandsbereich eingesetzt werden, in welchem komplexe Mehrphasen-Gleichgewichte zu erwarten sind, ist es wichtig, die Grundlagen dieses Gebiets besser zu erforschen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich aufbauend auf frühere Untersuchungen [5, 76, 78] mit dem Phasenverhalten von ternären fluiden Systemen bestehend aus überkritischem Kohlendioxid, Wasser und einem Alkohol. Speziell das Verhalten im Gebiet um den kritischen Punkt von reinem Kohlendioxid wurde dabei eingehend betrachtet. Dort sind Mehrphasenphänomene zu erwarten, die aufgrund ihrer Eigenschaft, die Anzahl der thermodynamischen Freiheitsgrade des Systems zu reduzieren, für eine Klassifizierung und Systematisierung des Phasenverhaltens ternärer Gemische sehr gut geeignet sind. Zu diesen Phänomenen zählen vor allem die Vierphasenlinie, welche einen p, T -Datensatz darstellt, längs welchem ein ternäres Gemisch in vier Gleichgewichtsphasen zerfällt. Außerdem ist der bereits in einigen Gemischen des untersuchten Typs vorhergesagte und untersuchte trikritische Punkt von Interesse, da dort der Freiheitsgrad des Gemisches auf null reduziert ist. An solchen Punkten bilden drei Gleichgewichtsphasen gleichzeitig eine gemeinsame kritische Phase. Eine Auflistung weiterer charakteristischer Mehrphasen-Gleichgewichte findet sich im ersten Teil dieser Arbeit.

Im theoretischen Teil wurde auf der Basis von Stabilitätsbetrachtungen ein Gleichungssystem entwickelt, welches es erlaubt, trikritische Punkte in ternären Systemen direkt zu berechnen. Bisher wurden diese Punkte durch eine Extrapolation von Daten bestimmt, welche durch einfache kritische Phänomene bei gleichzeitigem Vorliegen von Dreiphasen-Gleichgewichten charakterisiert sind [5, 76, 78]. Für Vierphasen-Gleichgewichte ließen sich Druck, Temperatur und Entropie durch eine Clausius-Clapeyron-Gleichung entsprechenden Beziehung beschreiben.

Von den ternären Gemischen des Typs Kohlendioxid-Wasser-Alkohol wurden die

Vierphasenlinien der Gemische Kohlendioxid-Wasser mit 1-Hexanol und 1-Oktanol experimentell bestimmt. Die gemessenen Vierphasenlinien zeigten einen ähnlichen Verlauf wie die bereits aus der Literatur bekannten Linien für 1-Propanol, 1-Butanol und Isopropanol. Die Linien enden in einem oberen kritischen Endpunkt, dessen Druck und Temperatur als Funktion der Molmasse des Alkohols in der Arbeit angegeben sind.

Das Phasenverhalten des Gemisches Kohlendioxid-Wasser-1-Hexanol wurde eingehender untersucht. Zusätzlich zu den Meßwerten von Druck und Temperatur längs der Vierphasenlinie wurden die Zusammensetzungen der Phasen bestimmt und längs der Isothermen $T = 303,15$ K und $T = 313,15$ K diejenigen Dreiphasen-Gleichgewichte vermessen, aus denen sich das Vierphasen-Gleichgewicht zusammensetzt. Wie sich im Laufe der Untersuchungen zeigte, folgt die Bildung des Vierphasenzerfalls in diesem Gemisch einem Mechanismus, wie er bisher noch nicht beobachtet, jedoch bereits von Gibbs [1] aufgrund theoretischer Überlegungen gefolgert wurde.

Eine Bestätigung dieses neuen Typs von Vierphasen-Gleichgewichten fand sich in den parallel durchgeführten Simulationsrechnungen mittels eines auf der kubischen Zustandsgleichung von Redlich-Kwong-Soave und der Mischungsregel von Huron und Vidal basierenden Phasengleichgewichtsmodells. Die dazu benötigten Parameter wurden z. T. aus der Literatur entnommen bzw. für das binäre Gemisch Kohlendioxid-1-Hexanol an eigene Meßwerte des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts bei $T = 303,15$ K und $T = 313,15$ K angepaßt. Damit ließ sich für den Zustandsbereich am kritischen Punkt von Kohlendioxid das Phasenverhalten des ternären Gemischs berechnen. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse sollten Ausgangspunkt für weiterführende Arbeiten hinsichtlich einer möglichen Klassifizierung von ternären Gemischen sein.

Daß die Arbeiten nicht nur der Grundlagenforschung zugute kommen, sondern auch auf die Praxis eine nicht zu unterschätzende Auswirkung haben, zeigte die Untersuchung der Hochdruckextraktion einer wäßrigen Acetonlösung mittels überkritischem Kohlendioxid. Das Dreistoffgemisch bildet im Bereich des kritischen Punktes von Kohlendioxid einen Dreiphasenzerfall, dessen Einfluß auf den Trennprozeß an einer Hochdruckextraktionsanlage untersucht wurde. Dabei zeigte sich, daß bei Extraktionsprozessen, in denen mit dem Auftreten von Mehrphasenzerfällen zu rechnen ist, auf die Prozeßführung zu achten ist. Eine falsche Wahl der kontinuierlichen Phase hat ein Einbrechen der Trennleistung der Kolonne zur Folge. Die Ergebnisse der Versuche wurden außerdem mit einem in dieser Arbeit entwickelten Stufenmodell simuliert. Dieses berücksichtigt im Gegensatz zu den bisher verwendeten Modellen das Auftreten eines Mehrphasenzerfalles. Die Lage der Dreiphasenstufe in der Kolonne muß in diesem Modell iterativ ermittelt werden. Eine Weiterentwicklung des Modells sollte Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

Anhang A

Ergänzungen zu den experimentellen Daten

A.1 Gaschromatographische Analyse

A.1.1 Analysemethode

Tabelle A.1: Daten zu der im Gaschromatographen verwendeten Trennsäule

Bezeichnung	HP Innowax
Stationäre Phase	Polyethylenglykol
Filmdicke	1,0 μm
Länge	30 m
Innenurchmesser	0,53 mm

Tabelle A.2: Temperaturprogramm des Säulenofens

Starttemperatur	Heizrate	Endtemperatur
60°C für 2 min	20°C/min	180°C

Tabelle A.3: Temperaturen und Gasströme (Helium) am Gaschromatographen

Injektortemperatur	190°C 210°C (Gemische mit 1-Oktanol)
Detektortemperatur	210°C 230°C (Gemische mit 1-Oktanol)
Säulenfluß	2,0 ml/min
Hilfsgas	3,5 ml/min
Splitauslaß	200,0 ml/min
Referenzgas	18,0 ml/min
Septumpspülung	1,5-2,0 ml/min

A.1.2 Kalibrierung

Tabelle A.4: Proportionalitätsfaktoren r_{12} zur Berechnung der Molenbrüche aus den gemessenen Chromatogrammen

Komponente 1	Komponente 2	Proportionalitätsfaktor r_{12}	Rel. Standardabweichung
Kohlendioxid	Aceton	1,0471	3,49%
Wasser	Aceton	3,1903	3,22%
2-Propanol	Aceton	0,9918	1,12%
1-Hexanol	Aceton	0,6140	3,26%
1-Oktanol	Aceton	0,4954	4,1%

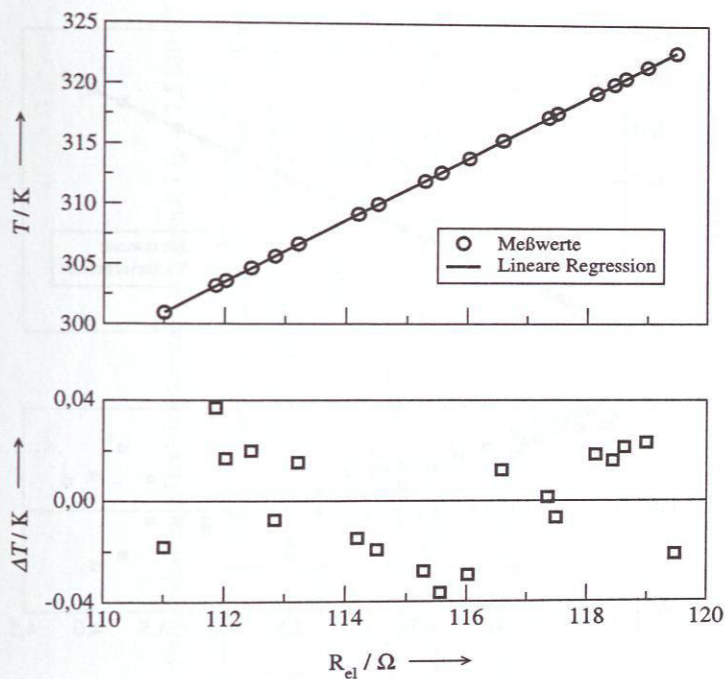


Abbildung A.1: Kalibrierkurve des PT100-Widerstandsthermometers zur Messung der Temperatur im Autoklav. Oben: \circ Temperatur am hochgenauen Quecksilberthermometer, — Kalibrierkurve. Unten: Abweichung zwischen gemessener Temperatur und Kalibrierkurve.

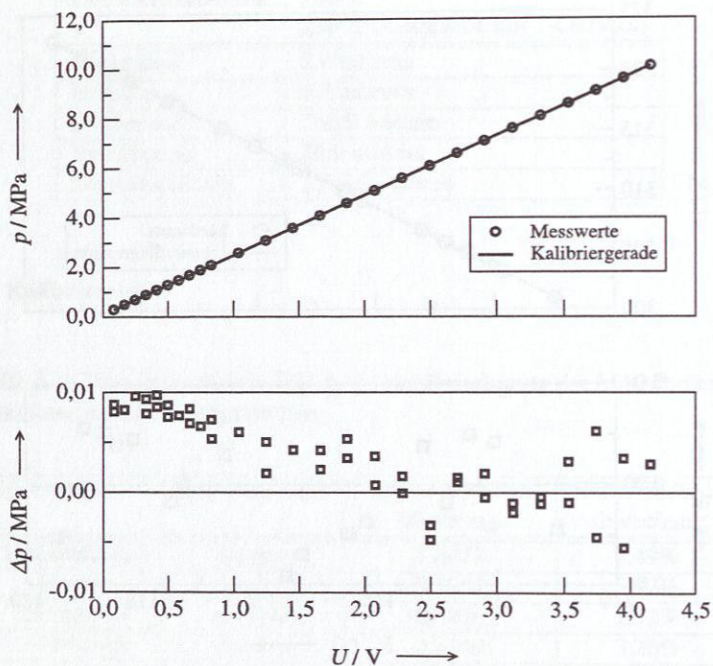


Abbildung A.2: Kalibrierkurve des induktiven Druckaufnehmers zur Messung des Drucks im Autoklav. Oben: \circ Druck an der Druckwaage (korrigiert um den Umgebungsdruck), — Kalibrierkurve. Unten: Abweichung zwischen gemessenem Druck und Kalibrierkurve.

A.2 Hochdruckextraktion

Tabelle A.5: Meß- und Simulationsergebnisse zum Hochdruckextraktionsversuch 1 ($p = 7,5 \text{ MPa}$, $T = 313,15 \text{ K}$)

	Feed	Lösungs- mittel	Raffinat (gemessen)	Raffinat (berechnet)	Extrakt (gemessen)	Extrakt (berechnet)
Konzentration lösemittelfrei	$x_{\text{Aceton}}^*/(\text{mol/mol})$	-	0,0088	0,0087	0,7971	0,8194
Konzentration ternär	$x_{\text{CO}_2}/(\text{mol/mol})$	1	-	0,0198	0,9845	0,9856
	$x_{\text{H}_2\text{O}}/(\text{mol/mol})$	0	-	0,9714	0,0032	0,0026
	$x_{\text{Aceton}}/(\text{mol/mol})$	0	-	0,0085	0,0124	0,0118
Stoffmengenstrom bei 7,5 MPa, 313,15 K	$\dot{N}/(\text{mol/min})$	-	0,0204 ^a	0,0218	0,1208	0,1202

^aohne Kohlendioxid

Tabelle A.6: Meß- und Simulationsergebnisse zum Hochdruckextraktionsversuch 2 ($p = 7,5 \text{ MPa}$, $T = 313,15 \text{ K}$)

	Feed	Lösungs- mittel	Raffinat (gemessen)	Raffinat (berechnet)	Extrakt (gemessen)	Extrakt (berechnet)
Konzentration lösemittelfrei	x_{Aceton}^* / (mol/mol)	-	0,0156	0,0243	0,8822	0,8995
Konzentration ternär	x_{CO_2} / (mol/mol)	1	-	0,0231	0,9107	0,9133
	x_{H_2O} / (mol/mol)	0	-	0,9532	0,0105	0,0087
	x_{Aceton} / (mol/mol)	0,0636	0	0,0237	0,0778	0,0779
Stoffmengenstrom bei 7,5 MPa, 313,15 K	\dot{N} / (mol/min)	-	0,1207 ^a	0,1416	0,079	0,0751

^a ohne Kohlendioxid

Tabelle A.7: Meß- und Simulationsergebnisse zum Hochdruckextraktionsversuch 3 ($p = 7,5 \text{ MPa}$, $T = 313,15 \text{ K}$)

	Feed	Lösungs- mittel	Raffinat (gemessen)	Raffinat (berechnet)	Extrakt (gemessen)	Extrakt (berechnet)
Konzentration lösemittelfrei	x_{Aceton}^* /(mol/mol)	-	0,0118	0,0067	0,8341	0,8138
Konzentration ternär	x_{CO_2} /(mol/mol)	1	-	0,0196	0,9870	
	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ /(mol/mol)	0	-	0,9737	0,0022	0,0027
	x_{Aceton} /(mol/mol)	0	-	0,0066	0,0109	0,0118
Stoffmengenstrom bei 7,5 MPa, 313,15 K	\dot{N} /(mol/min)	-	0,0218 ^a	0,0221	0,1057	0,1055

^aohne Kohlendioxid

Anhang B

Stoffdaten

B.1 Reinstoffe

Tabelle B.1: Kritische Daten der Reinstoffe und Soave-Parameter nach Sandarusi et al. [53]

	Kritische Temperatur T_{kr}/K	Kritischer Druck p_{kr}/MPa	m	n
Kohlendioxid	304,13 ^a	7,38 ^a	0,5809 ^b	0,2727 ^b
Wasser	647,13 ^a	22,06 ^a	0,9499 ^b	0,1633 ^b
1-Hexanol	611,00 ^c	4,05 ^c	0,4880 ^d	0,8004 ^d
Aceton	234,85 ^e	4,702 ^e	0,7951 ^b	0,2205 ^b

^aaus: VDI Wärmeatlas [2]

^baus: Winkler [78]

^caus: Simmrock [56]

^ddiese Arbeit

^eaus: Sandarusi [53]

B.2 Binäre Gemische

Tabelle B.2: Symmetrischer binärer Wechselwirkungsparameter $\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = \text{konst.}$

		Komponente j			
		1-Hexanol	Wasser	Kohlendioxid	Aceton
Kompo- nente i	Aceton		0,4868 ^a	0,6900 ^a	
	Kohlendioxid	1,0348 ^b	0,2403 ^a		
	Wasser	-0,4634 ^b			
	1-Hexanol				

^aaus: Winkler [78]

^bdiese Arbeit

Tabelle B.3: Asymmetrische binäre Wechselwirkungsparameter $C_{ij} = \text{konst.}$,
 $C_{ij} = \text{konst.}$ in kJ/mol

		Komponente j			
		1-Hexanol	Wasser	Kohlendioxid	Aceton
Kompo- nente i	Aceton		5,694 ^a	0,139 ^a	
	Kohlendioxid	4,045 ^b	12,02 ^a		25,26 ^a
	Wasser	7,821 ^b		3,877 ^a	2,206 ^a
	1-Hexanol		2,068 ^b	2,060 ^b	

^aaus: Winkler [78]

^bdiese Arbeit

Anhang C

Maxwell-Kriterium

Das Maxwell-Kriterium bezieht sich in seiner ursprünglichen Form auf Reinstoffe. Es stellt die mathematische Formulierung des in Abbildung C.1 graphisch wiedergegebenen Sachverhaltes dar, daß die Flächen, die von einer Phasengleichgewichtisothermen und der zugehörigen Isobaren im p, \bar{V} -Diagramm eines Reinstoffes eingeschlossen werden, gleichen Inhalt besitzen:

$$\int_{\bar{V}^{(L)}}^{\bar{V}^{(G)}} p(\bar{V}, T^s = konst) d\bar{V} = p^s (\bar{V}^{(G)} - \bar{V}^{(L)}) . \quad (C.1)$$

Aus einer Flächenbetrachtung (Abbildung C.2) läßt sich diese Gleichung auch mit Hilfe eines einzigen Integrals formulieren, in welchem der Druck als unabhängige Variable erscheint:

$$\int_{(L)}^{(G)} \bar{V}(p, T^s = konst) dp = 0 . \quad (C.2)$$

Dieser Sachverhalt läßt sich auf Gemische erweitern, wenn man anstelle der Zustandsgrößen p und \bar{V} die für die Gemische charakteristischen Zustandsgrößen wählt. Wie in Abschnitt 2.2.3 ausgeführt, sind dies für Systeme aus drei Stoffen das chemische Potential der zweiten Komponente und deren Stoffmenge, die zusammen ein isotherm-isobares μ_2, N_2 -Diagramm bei konstanter Stoffmenge N_3 ergeben.

Ausgehend von der allgemeinen Gibbs-Duhem-Beziehung für ternäre Mischungen

$$V dp - S dT + N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 + N_3 d\mu_3 = 0 \quad (C.3)$$

gilt längs einer Kurve mit konstantem chemischen Potential μ_1 im oben erwähnten isotherm-isobaren μ_2, N_2 -Diagramm die Gleichung

$$N_2 d\mu_2 + N_3 d\mu_3 = 0 . \quad (C.4)$$

Eine Integration vom Gleichgewichtszustand (I) bis zum Zustand (II) ergibt unter der Bedingung $N_3 = konst.$ den Zusammenhang

$$\int_{(I)}^{(II)} N_2 d\mu_2 = -N_3 (\mu_3^{(II)} - \mu_3^{(I)}) , \quad (C.5)$$

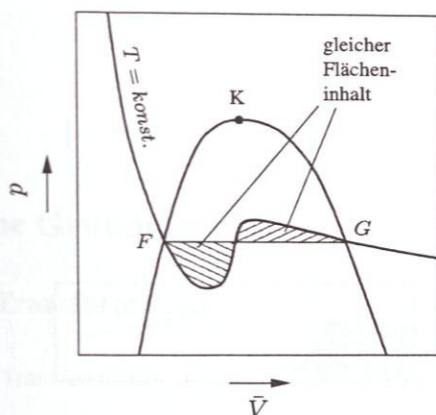


Abbildung C.1: Graphische Darstellung des Maxwell-Kriteriums für Reinstoffe im p, \bar{V} -Diagramm. Die unterschiedlich schraffierten Flächen besitzen gleichen Flächeninhalt.

in dem aufgrund der stofflichen Gleichgewichtsbedingung (2.7) die rechte Seite zu Null wird. Damit erhält man die zu (C.2) analoge Beziehung für ternäre Gemische

$$\int_{(I)}^{(II)} N_2 d\mu_2 = 0. \quad (\text{C.6})$$

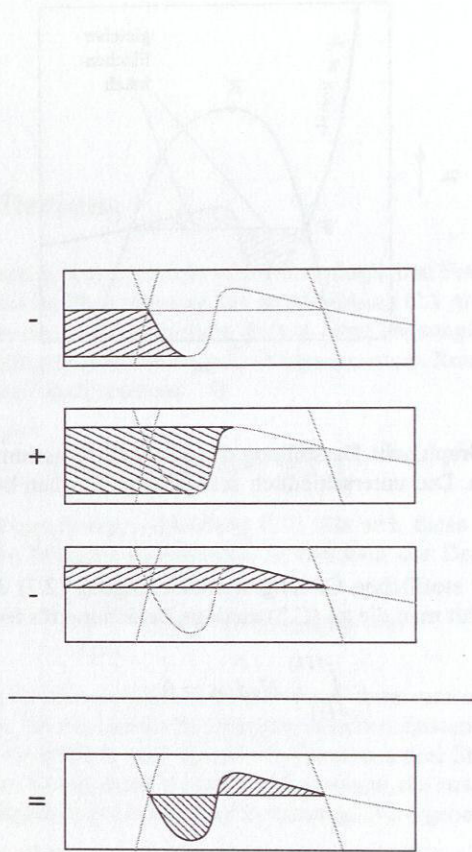


Abbildung C.2: Graphische Veranschaulichung des Integrals aus dem Maxwell-Kriterium (C.2).

Anhang D

Mathematische Grundlagen

D.1 Legendre-Transformation

Durch die Legendre-Transformation ersetzt man eine oder mehrere Variablen x_i der Funktion

$$y^{(0)}(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n) \quad (\text{D.1})$$

durch deren partielle Ableitung

$$\xi_i = \left. \frac{\partial y^{(0)}}{\partial x_i} \right|_{x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n}, \quad (\text{D.2})$$

so daß eine neue Funktion

$$y^{(1)}(x_1, \dots, \xi_i, \dots, x_n) \quad (\text{D.3})$$

entsteht, welche die gleiche Aussagekraft wie die Ursprungsfunktion $y^{(0)}$ besitzt [9]. Um der Anzahl l der ersetzten Größen Sorge zu tragen, wird mit dem Hochindex $y^{(l)}$ die Ordnung der Legendre-Transformierten eingeführt. Die allgemeine Transformationsvorschrift lautet

$$y^{(l)} = y^{(0)} - \sum_{i=1}^l \xi_i x_i. \quad (\text{D.4})$$

Graphisch betrachtet wird dabei die Funktion $y^{(0)}$ durch die von den Tangentenprojektionen im Punkt \vec{x} längs der Koordinatenachsen von x_1 bis x_l erzeugten Achsenabschnitte der $y^{(0)}$ -Achse ersetzt.

Die Koordinaten x_i der Ausgangsfunktion $y^{(0)}$ lassen sich durch die Berechnungsvorschrift

$$x_i = \left. \frac{\partial y^{(l)}}{\partial \xi_i} \right|_{\xi_1, \dots, \xi_{l-1}, x_{l+1}, \dots, x_n} \quad (\text{D.5})$$

wieder aus der Transformierten zurückgewinnen.

Für die Beziehungen der partiellen Differentiale von Ursprungsfunktion und transformierter lassen sich einige Beziehungen ableiten, von denen hier nur die zwei in dieser Arbeit verwendeten aufgeführt werden. Die Herleitungen und weiterführende Betrachtungen sind z. B. in [6] zu finden.

Die partiellen Differentiale bzgl. nicht transformierter Koordinaten ändern sich durch die Legendre-Transformation nicht:

$$\left. \frac{\partial y^{(l)}}{\partial x_i} \right|_{\xi_1, \dots, \xi_l, x_{i+1}, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n} = \left. \frac{\partial y^{(0)}}{\partial x_i} \right|_{x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n} \quad (\text{D.6})$$

Die zweite Gleichung verbindet die zweiten partiellen Differentiale der beiden Funktionen miteinander. Zur Vereinfachung der Darstellung wird auf eine Schreibweise zurückgegriffen, bei welcher partielle Differentiale bzgl. der Variablen x_i durch einen einfachen Index i der betrachteten Funktion dargestellt werden, so daß sich unter Vernachlässigung der konstant zu haltenden Variablen folgende Form für ein einfaches partielles Differential ergibt:

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x_i} \right|_{x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n} \equiv y_i \quad (\text{D.7})$$

Mit dieser Abkürzung läßt sich die Beziehung für die zweiten Differentiale wie folgt schreiben:

$$y_{ij}^{(1)} = y_{ij}^{(0)} - \frac{y_{1,i}^{(0)} y_{1,j}^{(0)}}{y_{11}^{(0)}}, \quad i, j \neq 1. \quad (\text{D.8})$$

D.2 Lösung der Isofugazitätsbedingung

Zur Berechnung der Mehrphasen-Gleichgewichte wurden unterschiedliche numerische Methoden zur Lösung des Gleichungssystems 2.10 getestet. Dabei kamen als Standardmethoden das Newton-Raphson-Verfahren und ein Homotopieverfahren zum Einsatz, während zusätzlich das in neueren Untersuchungen verwendete Intervall-Newton-Verfahren geprüft wurde.

D.2.1 Standardmethoden

Der Algorithmus nach Newton-Raphson stellt das Standardverfahren zur Lösung nichtlinearer Gleichungssysteme wie 2.10 dar. Er ist eine universell einsetzbare und schnelle, iterative Methode. Der Hauptschritt in diesem Verfahren besteht in der Bestim-

mung von stationären Punkten der sich aus dem Gleichungssystem ergebenden Jacobi-Matrix

$$\mathfrak{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix}$$

Aufgrund von Konvergenzbetrachtungen müssen jedoch gute Startwerte für das Problem vorliegen, um diese Vorteile ausnutzen zu können. Während der hier durchgeführten Berechnungen stellte sich heraus, daß aufgrund der extremen Nichtlinearitäten in den Mischungsregeln die Startwerte in einer Güte von $\pm 0,03$ für den Molenbruch nötig waren, um eine Lösung finden zu können. Auch der Einsatz von Ableitungen in analytischer Form anstelle der üblicherweise verwendeten numerische Ableitungen in der Jacobi-Matrix konnte bzgl. der Startwertgüte keine Verbesserungen hervorgerufen. Somit war es unmöglich, Mehrphasen-Gleichgewichte im ternären System ausgehend von den Reinstoffen als Startwerte für die Phasenzusammensetzungen zu berechnen.

Die Startwertproblematik wurde in dieser Arbeit durch eine Art Fortsetzungsalgorithmus gelöst, indem zunächst das Phasenverhalten eines binären Randsystems längs einer Isothermen berechnet wurde (p, x -Diagramm). Die Lösung dieses Problems stellte sich als relativ unkritisch heraus. Ausgehend von Zweiphasen-Gleichgewichten dieses binären Randsystems wurde durch sukzessive Addition der dritten Komponente bei vorgegebenem Druck in das Gibbssche Phasendreieck des ternären Gemisches „hingerechnet“. Somit konnten ganze Binodalgebiete berechnet werden. Durch paralleles Lösen des Tangentialebenenkriteriums (Stabilitätsbedingung, Abschnitt 2.1.2) und Verfolgung der Minima des Tangentialebenenabstandes konnten schließlich Startwerte ermittelt werden, die exakt genug waren, um die Mehrphasen-Gleichgewichte zu berechnen. Schließlich wurden auf dieser Basis vollständige Gibbssche Phasendreiecke für feste Werte von Druck und Temperatur ermittelt.

Den Gedanken eines solchen Fortsetzungsverfahrens nutzend wurde als weiteres numerisches Standardverfahren das sog. Homotopie-Verfahren [73] getestet. Diesem liegt die Vorstellung zugrunde, daß dem ursprünglich zu lösenden Gleichungssystem

$$\vec{f}(\vec{x}) = \vec{0} \quad (\text{D.9})$$

ein zweites, einfach zu lösendes System

$$\vec{g}(\vec{x}) = \vec{0} \quad (\text{D.10})$$

über einen Gewichtungsfaktor λ hinzuaddiert wird:

$$H(\vec{x}, \lambda) = \lambda \vec{g}(\vec{x}) + (1 - \lambda) \vec{f}(\vec{x}) = \vec{0}. \quad (\text{D.11})$$

Da die Lösung zur neuen Funktion H für $\lambda = 1$ der bekannten Lösung des Systems D.10 entspricht, kann durch sukzessives Verkleinern des Wertes von λ bis auf den Wert null unter Verwendung der Lösung des jeweiligen Vorgängerproblems als Startwert das Ausgangsproblem D.9 gelöst werden. Ohne auf numerische Einzelheiten des Verfahrens genauer einzugehen, wird darauf hingewiesen, daß hierzu unterlagert ebenfalls der Einsatz eines Newton-Raphson-Algorithmus benötigt wird, wodurch sich für das hier zu lösende Gleichungssystem die gleichen Schwierigkeiten ergaben wie bei Einsatz eines reinen Newton-Raphson-Lösers. Während der Berechnung äußert sich dies dadurch, daß die notwendigen Schritte für den Parameter λ im kritischen Bereich zu klein werden.

D.2.2 Intervallmethode

Aufbauend auf dem Gedanken, sämtliche Minima des Tangentialebenenproblems (globale Stabilitätsanalyse) zu finden, wurde schließlich ein weiteres Verfahren zur Lösung nichtlinearer Gleichungssysteme getestet, welches bereits in einigen Arbeiten zur Lösung von Phasengleichgewichtsproblemen [29, 30, 62] Erfolge zeigte.

Der Algorithmus basiert auf einem neuartigen Ansatz in der Zahlentheorie. Während die übliche Arithmetik sich mit Zahlenoperatoren für skalare Größen beschäftigt, wurde von Moore [46] eine Methode entwickelt, diese mathematischen Operatoren auf Intervalle auszudehnen. Dabei werden die Operatoren so definiert, daß das Ergebnisintervall sämtliche skalaren Werte enthält, welche sich durch Anwendung der skalaren Operatoren auf alle Elemente der Ausgangsintervalle ergeben würden. Hintergrund dieser Entwicklung war die Betrachtung von Ungenauigkeiten in mathematischen Berechnungen, die durch Intervalle ausgedrückt werden können. Beispielsweise ergibt sich die Definition einer Intervalladdition:

$$[a_l, a_r] + [b_l, b_r] := [a_l + b_l, a_r + b_r] . \quad (\text{D.12})$$

Auf ähnliche, teilweise etwas kompliziertere Weise sind alle übrigen Grundrechenarten von Moore definiert worden.

Auf Basis dieser Intervallarithmetik wurde von Hansen [25] und Kearfott [32, 33] ein Verfahren entwickelt, welches es erlaubt, sämtliche Lösungen eines Gleichungssystems

$$\vec{F}(\vec{x}) = \vec{0} \quad (\text{D.13})$$

zu finden, die in einem Intervall

$$\mathbf{B} := \{ \vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n) \mid l_i \leq x_i \leq r_i \} , \quad 1 \leq i \leq n \quad (\text{D.14})$$

liegen. Das Auffinden aller Lösungen ist hierbei mathematisch nachgewiesen. Der zentrale Schritt dieses als Intervall-Newton-Verfahren bezeichneten Algorithmus ist die Lösung der intervallnotierten, kontrahierenden Gleichung

$$\mathbf{F}'(\mathbf{X}_k) (\overline{\mathbf{X}}_k - \mathbf{X}_k) = -\mathbf{F}(\mathbf{X}_k) \quad (\text{D.15})$$

für das Intervall $\overline{\mathbf{X}}_k$. Hierin stellt $\mathbf{F}'(\mathbf{X}_k)$ ein geeignetes Intervall der Jacobi-Matrix von \mathbf{F} auf dem Intervall \mathbf{X}_k dar und \mathbf{X}_k irgendeinen Punkt in \mathbf{X}_k . Auf genauere Einzelheiten des Lösungsverfahrens dieser Gleichung soll hier nicht eingegangen werden. Diese lassen sich in [33] finden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß (D.15) eine Verallgemeinerung des im skalaren Umfeld bekannten Newton-Iterationsschrittes darstellt. Im nächsten Schritt wird aus der Schnittmenge der Intervalle \mathbf{X}_k und $\overline{\mathbf{X}}_k$ die nächste Näherung für das Lösungsintervall

$$\mathbf{X}_{k+1} = \mathbf{X}_k \cap \overline{\mathbf{X}}_k$$

gebildet. Die Theorie besagt nun, daß in \mathbf{X}_{k+1} exakt eine Lösung enthalten ist, wenn \mathbf{X}_{k+1} vollständig in $\overline{\mathbf{X}}_k$ enthalten ist. Diese Lösung läßt sich von irgendeinem Startpunkt innerhalb von \mathbf{X}_{k+1} mit einem einfachen, skalaren Newton-Raphson-Verfahren auffinden [25]. Ist die Schnittmenge leer, so befindet sich in \mathbf{X}_k keine Lösung des Ausgangsproblems. Ist dagegen \mathbf{X}_{k+1} nur zu einem Teil in \mathbf{X}_k enthalten, so wird durch das Verfahren eine Intervallhalbierung durchgeführt und das Intervall-Newton-Verfahren weiter auf beide Teilintervalle angewandt, bis alle Lösungen im Ausgangsintervall gefunden sind.

Kearfott stellt ein Programmpaket als Fortran-Quelltext zur Verfügung, welches die oben aufgeführten Schritte durchführt. Ein erster Test dieses Verfahrens an einfachen polynomialen Gleichungssystemen zeigte die Funktionsfähigkeit dieses Algorithmus und die eingangs erwähnten Veröffentlichungen [29, 30, 62] beweisen, daß auch Phasengleichgewichtsprobleme damit zu lösen sind. Jedoch waren das Stoffmodell und die Gemische, welche in diesen Arbeiten untersucht wurden, von sehr einfacher Natur. Bei der Anwendung auf das hier verwendete Stoffmodell scheiterte auch dieser Algorithmus. Es konnte zwar eine Einengung des Startintervalls beobachtet werden, welches durch den vollständigen ternären Konzentrationsraum angegeben wurde, jedoch war es nicht möglich, ein Intervall zu finden, welches die oben genannten Bedingungen erfüllt. Ursache dürfte auch hier die Nichtlinearität der Gleichungen und der komplizierte Verlauf der Fugazitätsfunktionen der Komponenten sein.

Literaturverzeichnis

- [1] *The collected works of J. Willard Gibbs*, Band I. Yale University Press, New Haven, 1948.
- [2] *VDI-Wärmeatlas*. Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, 9. Auflage, 2002.
- [3] ADRIAN, T.; HASSE, H.; MAURER G.: *Multiphase High-Pressure Equilibria of Carbon Dioxide–Water–Propionic Acid and Carbon Dioxide–Water–Isopropanol*. *Journal of Supercritical Fluids*, 9:19–25, 1996.
- [4] ADRIAN, T.; OPRESCU, S.; MAURER G.: *Experimental investigation of the multiphase high-pressure equilibria of carbon dioxide–water–(1-propanol)*. *Fluid Phase Equilibria*, 132:187–203, 1997.
- [5] ADRIAN, T.: *Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte in Gemischen aus Kohlendioxid, Wasser, einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel und einem Naturstoff*. Diss., Universität Kaiserslautern, 1997.
- [6] BEEGLE, B.L.; MODELL, M.; REID R.C.: *Legendre Transforms and Their Application in Thermodynamics*. *AIChE Journal*, 20(6):1194–1206, 1974.
- [7] BLUMA, M.: *Berechnung der kritischen Eigenschaften ternärer Systeme*. Diss., Ruhr-Universität Bochum, 1994.
- [8] BOLZ, U.: *Bestimmung von Hochdruckphasengleichgewichten ternärer Gemische mit einem neuen synthetischen Verfahren*. Nummer 321 in *Fortschrittberichte Reihe 3*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1993.
- [9] BRONSTEIN, I.N.; SEMENDJAJEW, K.A.: *Taschenbuch der Mathematik*. B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Leipzig, 25. Auflage, 1991.
- [10] CHRISOCHOOU, A.: *Gewinnung enantiomerenreiner Produkte mit überkritischem CO₂ durch enzymatische Racematspaltung und anschließende Hochdruckextraktion*. Diss., Universität Stuttgart, 1997.

- [11] CHRISOCHOOU, A.; SCHABER, K.H.; STEPHAN K.: *Phase Equilibria with Supercritical Carbon Dioxide for the Enzymatic Production of an Enantiopure Pyrethroid Component. Part 1: Binary Systems*. Journal of Chemical Engineering Data, 42:551–557, 1997.
- [12] CHRISOCHOOU, A.; SCHABER, K.H.; STEPHAN K.: *Phase Equilibria with Supercritical Carbon Dioxide for the Enzymatic Production of an Enantiopure Pyrethroid Component. Part 2: Ternary and five Component-Systems*. Journal of Chemical Engineering Data, 42:558–561, 1997.
- [13] CHYLINSKI, K.; GREGOROWICZ, J.: *Solubilities of (1-hexanol, or 1,2-hexanediol, or 2-hydroxypropanoic acid ethyl ester, or 2-hydroxyhexanoic acid ethyl ester) in supercritical CO₂*. Journal of Chemical Thermodynamics, 30:1131–1140, 1998.
- [14] CLAUSIUS, R.: *Ueber verschiedene für die Anwendungen bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie*. Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, CXXV(7):353–400, 1865.
- [15] DEITERS, U.K.: *Global phase diagrams and their applications to fluid mixtures at high pressures*. In: BRUNNER, G.; PERRUT, M. (Herausgeber): *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids, part I*, Seiten 77–82, Vandoeuvre-les-Nancy, 1994.
- [16] DOHRN, R.: *Berechnung von Phasengleichgewichten*. Verlag Vieweg, Wiesbaden, 1994.
- [17] EBELING, H.; FRANCK, E.U.: *Spectroscopic determination of caffeine solubility in supercritical carbon dioxide*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88:862–865, 1984.
- [18] ELGIN, J.C.; WEINSTOCK, J.J.: *Phase equilibrium at elevated pressures in ternary systems Phase equilibrium at elevated pressures in ternary systems a supercritical gas*. Journal of Chemical Engineering Data, 4:3–12, 1959.
- [19] FILIPPOV, V.V.; MARKUZIN, N.P.; SAZONOV V.P. *Zh. Prikl. Khim.*, 50:1321, 1977. in: Gmehling, J. et al.: *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Aqueous Systems (Supplement 2)*, Dechema, Frankfurt, 1973.
- [20] FLECK, R.N.: *Ternary fluid-phase equilibria at high pressures with one normally gaseous component*. Ph.D.-Thesis, University of California, Berkeley, 1967.
- [21] FUEHNER, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 57:510, 1924.

- [22] GAMSE, T.; STEINKELLNER, F.; MARR R.: *Alcohol reduction from excess wine by supercritical CO₂-extraction*. In: *International Meeting on High Pressure Chemical Engineering*, Seiten 255–258. GVC-Fachauschuß Hochdruckverfahrenstechnik, 1999.
- [23] GARDNER, D.S.: *Industrial scale hop extraction with liquid CO₂*. *Chem. Ind.*, 19:402–405, 1982.
- [24] GOTTWALD, W.: *GC für Anwender. Die Praxis der instrumentellen Analytik*. Verlag Chemie, Weinheim, 1. Auflage, 1995.
- [25] HANSEN, E.R.: *Global optimization using interval analysis*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1. Auflage, 1992.
- [26] HANSON, C. (Herausgeber): *Handbook of solvent extraction*. Wiley, New York, 1991.
- [27] HEIDEMANN, R.A.: *The Criteria for Thermodynamic Stability*. *AICHE Journal*, 21:824–826, 1975.
- [28] HILL, D.J.T.; WHITE, L.R. *Aust. J. Chem.*, 27:1905, 1974.
- [29] HUA, J. Z.; BRENNECKE, J.F.; STADTHERR M.A.: *Reliable prediction of phase stability using an interval Newton method*. *Fluid Phase Equilibria*, 116:52–59, 1996.
- [30] HUA, J.Z.; BRENNECKE, J.F.; STADTHERR M.A.: *Reliable computation of phase stability using interval analysis: Cubic equation of state models*. *Computers in Chemical Engineering*, 22:1207–1214, 1998.
- [31] HURON, M.-J.; VIDAL, J.: *New mixing rules in simple equations of state for representing vapour–liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures*. *Fluid Phase Equilibria*, 3:255–271, 1979.
- [32] KEARFOTT, R.B.; DAWAMDE, M.; DU K.; HU C.: *Algorithm 737: INTLIB: A Portable FORTRAN 77 Interval Standard-Function Library*. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 20:447–459, December 1994.
- [33] KEARFOTT, R.B.; NOVOA, M.: *Algorithm 681: INTBIS, a Portable Interval Newton/Bisection Package*. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 16:152–157, June 1990.
- [34] KEMME, R.H.; KREPS, S.I. *J. Chem. Eng. Data*, 14:98, 1969. in: Boublik, T. et al.: *The Vapor Pressures of pure Substances*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1973.

- [35] KIENLE, A.; KLEIN, E.; MANGOLD M.; MAJER C.; SPIEKER A.: *Benutzeranleitung für den Simulatorprozeß DIVA - 3.9*. Technischer Bericht, Institut für Systemdynamik und Regelungstechnik, Universität Stuttgart, 1999.
- [36] KNUDSEN, K.; STENBY, E.H.; FREDENSLUND A.: *A comprehensive comparison of mixing rules for calculation of phase equilibria in complex systems*. Fluid Phase Equilibria, 82:361–368, 1993.
- [37] KOCH, D.; LEITNER, W.: *Rhodium-Catalyzed Hydroformylation in Supercritical Carbon Dioxide*. J. Am. Chem. Soc., 120:13398–13404, 1998.
- [38] KOHNSTAMM, PH. und J.D. VAN DER WAALS: *Lehrbuch der Thermodynamik, Volume 2*. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1912.
- [39] KONYNENBURG, P.H. VAN und R.L. SCOTT: *Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures*. Philos. Trans. Royal Soc. London, Ser. A, 298:495–540, 1980.
- [40] KRÖNER, A.; HOLL, P.; MARQUARDT W.; GILLES E.D.: *DIVA — An Open Architecture for Dynamic Simulation*. Computers in Chemical Engineering, 14, 1990.
- [41] LAM, D.H.; JANGKAMOLKULCHAI, A.; LUKS K.D.: *Liquid–Liquid–Vapor Phase Equilibrium Behavior of Certain Binary Carbon Dioxide + n-Alkanol Mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 60:131–141, 1990.
- [42] MICHELSEN, M.L.: *The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability*. Fluid Phase Equilibria, 9:1–19, 1982.
- [43] MÜLLER, T.: *Analyse von numerischen Verfahren bei der Berechnung kritischer Phänomene in Dreistoffgemischen am Beispiel CO₂–H₂O–n-Butanol*. Studienarbeit, Universität Stuttgart, Januar 1999.
- [44] MOHL, K.D.; SPIEKER, A.; KÖHLER R.; GILLES E.D.; ZEITZ M.: *DIVA — A simulation environment for chemical engineering applications*. In: *Informatics, Cybernetics and Computer Science (ICCS-97), Collected Volume of Scientific Papers*, Seiten 8–15. Donetsk State Technical University, Donetsk, Ukraine, 1997.
- [45] MOHL, K.D.; SPIEKER, A.; STEIN E.; GILLES E.D.: *DIVA — Eine Umgebung zur Simulation, Analyse und Optimierung verfahrenstechnischer Prozesse*. In: KUHN, A.; WENZEL, S. (Herausgeber): *Simulationstechnik, 11. ASIM-Symposium in Dortmund*, Seiten 278–283, Braunschweig/Wiesbaden, 1997.

- [46] MOORE, R.E.: *Interval Analysis*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1966.
- [47] ORBEY, H.; SANDLER, S.: *A comparison of various cubic equation of state mixing rules*. *Fluid Phase Equilibria*, 121:67–83, 1996.
- [48] PANAGIOTOPOULOS, A.Z.: *High pressure phase equilibria: Experimental and Monte Carlo simulation studies*. Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1986.
- [49] REDLICH, O.; KWONG, J.N.S.: *On the thermodynamics of solutions, V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions*. *Chem. Rev.*, 44:233–244, 1949.
- [50] REID, R.C.; BEEGLE, B.L.: *Critical Point Criteria in Legendre Transform Notation*. *AIChE Journal*, 23:726–732, 1977.
- [51] RENON, H; PRAUSNITZ, J.M.: *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures*. *AIChE Journal*, 14:135–144, 1968.
- [52] SADUS, R.J.: *High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Fluid Mixtures*. Elsevier, 1992.
- [53] SANDARUSI, J.A.; KIDNAY, A.J.; YESAVAGE V.F.: *Compilation of parameters for a polar fluid Soave-Redlich-Kwong equation of state*. *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, 25:957–963, 1986.
- [54] SCHEIDGEN, A.: *Fluidphasengleichgewichte binärer und ternärer Kohlendioxidmischungen mit schwerflüchtigen organischen Substanzen bis 100 MPa*. Diss., Ruhr-Universität Bochum, 1997.
- [55] SENIGERS, J.V. und A.L. SENIGERS: *The Critical Region*. *Chem. Eng. News*, 46(25):104–118, Jun. 1968.
- [56] SIMMROCK, K.H.; JANOWSKY, R.; OHNSORGE A.: *Critical Data of Pure Substances Ag-C₇*. In: *Dechema Chemistry Data Series*, Band II, Seite 476. Frankfurt, 1986.
- [57] SKOOG, D.A.; LEARY, J.J.: *Instrumentelle Analytik*. Springer Verlag, Berlin, 4. Auflage, 1996.
- [58] SNEDEKER, R.A.: *Phase equilibrium in systems with supercritical carbon dioxide*. Ph.D. Thesis, Princeton University, 1955.
- [59] SOAVE, G.: *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. *Chem. Engng. Sci.*, 27:1197–1203, 1972.

- [60] SOAVE, G.: *Application of a cubic equation of state to vapour-liquid equilibria of systems containing polar compounds*. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 56:1.2/1-1.2/16, 1979.
- [61] STEPHAN, K.; MAYINGER, F.: *Thermodynamik, Grundlagen und Anwendung; Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*. Springer Verlag, 14. Auflage, 1999.
- [62] TESSIER, S.R.; BRENECKE, J.F.; STADTHERR M.A.: *Reliable phase stability analysis for excess Gibbs energy models*. Chemical Engineering Science, 55:1785-1796, 2000.
- [63] TESTER, J.W.; MODELL, M.: *Thermodynamics and Its Applications*. Prentice Hall PTR, New Jersey, 3. Auflage, 1997.
- [64] TRAUB, P.; STEPHAN, K.: *High-pressure phase equilibria of the system CO₂-water-acetone measured with a new apparatus*. Chemical Engineering Science, 45:751-758, 1990.
- [65] TRAUB, P.: *Phasengleichgewichte für die Hochdruckextraktion organischer Stoffe aus wäßrigen Lösungen*. Diss., Universität Stuttgart, 1989.
- [66] TREYBAL, R.E.: *Mass-transfer operations*. McGraw-Hill chemical engineering series. McGraw-Hill, New York, 1980.
- [67] TÜRK, M.; HELFGEN, B.; CHILAR S.; SCHABER K.: *Experimental and theoretical investigations of the formation of small particles from the rapid expansion of supercritical solutions (RESS)*. In: *International Meeting on High Pressure Chemical Engineering*, Seiten 235-238. GVC-Fachauschuß Hochdruckverfahrenstechnik, 1999.
- [68] TUNIK, S.P.; LESTEVA, T.M.; CHERNAYA V.I. *Zh. Fiz. Khim.*, 51:1268, 1977. in: Gmehling, J. et al.: *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Aqueous Systems (Supplement 2)*, Dechema, Frankfurt, 1973.
- [69] VITZTHUM, O.; HUBERT, P.: *Fluidextraktion von Hopfen, Gewürzen und Tabak mit überkritischen Gasen*. Angewandte Chemie, 90:756-762, 1978.
- [70] VOLLBRECHT, R.: *Extraction of hops with supercritical CO₂*. Chem. Ind., 19:397-399, 1982.
- [71] WAALS, J.D. VAN DER: *Over de continuïteit van den gas-en vloeistof toestand*. Doctoral dissertation, Leiden, 1873.

- [72] WAALS, J.D. VAN DER: *Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht*. Zeitschrift für Physikalische Chemie - Stöchiometrie und Verwandschaftslehre 5, Seiten 133–173, 1890.
- [73] WANG, M.C.; HILL WONG, D.S.; CHEN H.; YAN W.; GUO T.-M.: *Homotopy continuation method for calculating critical loci of binary mixtures*. Chemical Engineering Science, 54:3873–3883, 1999.
- [74] WENDLAND, M.; HASSE, H.; MAURER G.: *Multiphase High-Pressure Equilibria of Carbon Dioxide–Water–Isopropanol*. Journal of Supercritical Fluids, 6:211–222, 1993.
- [75] WENDLAND, M.; HASSE, H.; MAURER G.: *Multiphase High-Pressure Equilibria of Carbon Dioxide–Water–Acetone*. Journal of Supercritical Fluids, 7:245–250, 1995.
- [76] WENDLAND, M.: *Hochdruckmehrfasengleichgewichte in ternären Gemischen aus Kohlendioxid, Wasser und einem organischen Lösungsmittel*. Diss., Universität Kaiserslautern, 1994.
- [77] WINKLER, S.; STEPHAN, K.: *Fluid Multiphase Behavior in Ternary Mixtures of CO₂, H₂O and 1-Butanol*. Fluid Phase Equilibria, 137:247–263, 1997.
- [78] WINKLER, S.: *Zum Phasenverhalten fluider Mischungen, dargestellt am Beispiel von Gemischen aus Kohlendioxid, Wasser, n-Butanol und Aceton*. Nummer 443 in Fortschrittberichte Reihe 3. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1996.
- [79] ZOSEL, K.: *Praktische Anwendungen der Stofftrennung mit überkritischen Gasen*. Angewandte Chemie, 10:748–755, 1978.

FORTSCHRITT-BERICHTE VDI

Wissenschaftliche Forschungsergebnisse der Öffentlichkeit zugänglich zu machen – das ist die Aufgabe der Fortschritt-Berichte des VDI. So finden sich hier Arbeiten der ingenieurwissenschaftlichen Spitzenforschung aus Universitäten, Industrie und Großforschungseinrichtungen sowie einschlägige Tagungsbände.

Der renommierte Name des VDI Verlages bürgt für Qualität und Know-how. Übersichtlich nach 22 Themenfeldern gegliedert, bereichern die Fortschritt-Berichte VDI Ihre Arbeit in Praxis und Forschung.



Täglich aktualisierte Neuerscheinungen

www.vdi-literatur.de

Der Buchshop für Ingenieure

- Gezielte Recherche in allen lieferbaren Titeln
- Direkt online bestellen
- Kostenloser Mailing-Service

Setzen Sie sich mit uns in Verbindung!

VDI Verlag GmbH

Verkauf & Beratung VDI Literatur

Postfach 10 10 54, 40001 Düsseldorf

Telefon 02 11 / 61 88-459, Fax 02 11 / 61 88-133

pkoether@vdi-nachrichten.com

VDI Verlag

ISBN 3-18-380803-X