



Einsatz überkritischer Fluide für die Trenntechnik

der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

von

Herrn

Dipl.-Chem. Lars Brandt

geboren am 13. Februar 1978 in Otterndorf

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2005 bis März 2009 am Institut für Reine und Angewandte Chemie in der Technischen Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. Jürgen Gmehling angefertigt.

Gutachter:	Prof. Dr. Jürgen Gmehling
Zweitgutachter:	apl. Prof. Dr. Axel Brehm
Tag der Disputation:	21.02.2011

Danksagungen

Mein größter Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Gmehling für die interessante Themenstellung, die kreativen Freiheiten bei der Bearbeitung, die hervorragende Betreuung, die stete Diskussionsbereitschaft und Förderung sowie die wissenschaftliche Anleitung der Arbeit.

Herrn apl. Prof. Dr. Axel Brehm danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ein ganz besonderer Dank gilt den Kollegen und technischen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. Gmehling.

Für ihre Unterstützung und sehr hilfreichen Tipps möchte ich Herrn Dr. Jens Ahlers, Frau Dr. Anja Diedrichs, Frau Dr. Antje Jakob und Frau Inga Hahnenkamp danken.

Ein großer Dank gilt Herrn Rainer Bölts und Herrn Bernd Werner für die ständige Unterstützung bei technischen Fragen.

Herrn Chris Schild, Frau Kathrin Schreiber und Herrn Michal Zymelka danke ich für die engagierte Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

Ein weiterer Dank gilt Dr. Kai Fischer und den Mitarbeitern der *LTP GmbH* für die Betreuung und Möglichkeit, einige experimentelle Arbeiten im *CAT* in Oldenburg durchzuführen.

Für die Unterstützung bei der Softwareentwicklung und Softwarebereitstellung möchte ich der *DDBST GmbH* danken, dabei insbesondere Herrn Dr. Jens Ahlers und Wilfried Cordes. Herrn Bastian Schmid danke ich für die Unterstützung und Durchführung von Programmierungen sowohl in Fortran als auch in VBA.

Dem Stipendien-Fonds der Chemischen Industrie (*FCI*) und der Heinz Neumüller-Stiftung danke ich für die Gewährung von Doktoranden-Stipendien. Ebenso bin ich der Universitätsgesellschaft Oldenburg (*UGO*) für die Gewährung eines Reise-Stipendiums zu Dank verpflichtet.

Für die Möglichkeit der Durchführung und die Betreuung der experimentellen Arbeiten in Mexiko-Stadt an der *Instituto Politécnico Nacional (IPN)* an der *Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQUIE)* im *Laboratorio Termodinámica* möchte ich Prof. Dr. Luis Alejandro Galicia-Luna und Dr. Octavio Elizalde-Solis danken.

Bei meiner langjährigen „Mitbewohnerin“ Frau Silke Nebig möchte ich mich für die lebhaften teilweise endlosen Diskussionen und Aufmunterungen in Bezug auf Arbeit und Leben bedanken.

Mein ganz besonders herzlicher Dank gilt meiner Familie, besonders meinem Bruder Sven, für die großartige und fortwährende Unterstützung und Geduld im Laufe meines Studiums und bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Ferner danke ich meinen Freunden Frauke Gerlach und Henry Köhler sowie von der anderen Seite der Welt meiner Freundin Rieke Behrens, geb. Tästensen, für die fortwährende Unterstützung.

Bei Sarah möchte ich mich bedanken. Sie hat mich bei der Erstellung dieser Arbeit durch dick und dünn begleitet.

Meiner Mutter

Aus dieser Arbeit bereits publizierte Ergebnisse:

Publikation:

Lars Brandt, Octavio Elizalde-Solis, Luis A. Galicia-Luna, Jürgen Gmehling,
*„Solubility and density measurements of palmitic acid in supercritical carbon dioxide + alcohol mixtures”, Fluid Phase Equilibria, **2010**, 289, 72-79.*

Vortrag:

Lars Brandt, Jürgen Gmehling,
*„Solubility of solid organic compounds in supercritical fluids - Predicted results using different group contribution equations of state“, 70th Anniversary of the Foundation of the IPN 6th International Symposium of the ESIQIE Mexico Stadt, 24. bis 26. Mai **2006**.*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Phasengleichgewichte	5
2.1	Grundlagen	5
2.2	Binäre Phasengleichgewichte	6
2.3	Löslichkeit von Feststoffen in überkritischen Fluiden	7
3	Berechnung von Phasengleichgewichten	9
3.1	Grundlagen	9
3.2	Theoretische Modelle zur Bestimmung von Phasengleichgewichten.....	11
3.2.1	Kubische Zustandsgleichungen	11
3.2.2	α -Funktionen.....	13
3.2.3	Mischungsregeln	15
3.2.4	Gruppenbeitragsmethoden	16
3.2.4.1	UNIFAC (UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient)..	19
3.2.4.2	Modified UNIFAC (Dortmund).....	21
3.2.5	Gruppenbeitragszustandsgleichungen	22
3.2.5.1	Prädiktive Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (PSRK)	22
3.2.5.2	Volumentranslatierte Peng-Robinson-Zustandsgleichung (VTPR)	24
3.3	Löslichkeit in überkritischen Fluiden	28
3.3.1	Grundlagen.....	28
3.3.2	Überkritisches Fluid als komprimiertes Gas.....	28
3.3.3	Einflüsse auf die Vorhersage der Löslichkeit von Schwersiedern in überkritischen Fluiden	29
3.3.3.1	Einfluss von Zustandsgleichung und Poynting-Faktor	30
3.3.3.2	Berechnung des Sublimationsdruckes mit Zustands- gleichungen	30
3.3.3.3	Qualität von Löslichkeitsdaten aus der Literatur	36
3.3.4	Korrelationen mit semi-empirischen Modellen.....	37
3.3.4.1	Binäres System aus Feststoff und überkritischem Fluid	38
3.3.4.2	Feststoff und überkritisches Fluid mit Cosolvens	40
4	Experimentelle Methoden zur Ermittlung von Phasengleichgewichten.....	43
4.1	Grundlagen	43

4.2	Statisch-synthetische Methode	45
4.2.1	Optische synthetisch-statische Methode	46
4.2.2	Kalibrierung des Biegeschwingers.....	50
4.2.3	Drucksensorkalibrierung	51
4.2.4	Kalibrierung der Temperaturfühler.....	52
4.2.5	Experimentelle Resultate	53
4.3	Statisch-analytische Methoden	61
4.3.1	Drehzelle	61
4.3.2	Experimentelle Resultate	65
4.3.3	Zelle mit Probennehmer für Dampf- und Flüssigphase	66
	4.3.3.1 Ermittlung des Kalibrierfaktors zur Bestimmung der Phasenzusammensetzungen (GC)	69
	4.3.3.2 Experimentelle Resultate	71
4.4	Dynamisch-analytische Methoden	75
4.4.1	Messapparatur	76
4.4.2	Problemanalyse der gelieferten Apparatur	79
4.4.3	Beschreibung des Versuchsablaufs mit veränderter Apparatur.....	84
	4.4.3.1 Ermittlung des Kalibrierfaktors zur Bestimmung der Gasphasenzusammensetzung (HPLC)	84
	4.4.3.2 Messablauf	86
	4.4.3.3 Reinigung der Apparatur	86
	4.4.3.4 Experimentelle Resultate	87
5	Zusammenfassung	91
6	Resume	95
7	Literaturverzeichnis	99
8	Anhang	103

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
a	$\text{dm}^6\text{bar/mol}^2$	attraktiver Parameter der Zustandsgleichung
$a_{c,i}$	$\text{dm}^6\text{bar/mol}^2$	aus kritischen Daten berechneter attraktiver Parameter der Komponente i
a_{ii}	$\text{dm}^6\text{bar/mol}^2$	attraktiver Parameter der Komponente i ($a_{ii} = a_{c,i} \cdot \alpha_i(T)$)
a_{nm}	K	Wechselwirkungsparameter zwischen den Gruppen n und m
A, B		Parameter in der Méndez-Santiago und Teja Korrelation
A, B, C		Parameter in der Antoine-Gleichung
b_{ij}	dm^3/mol	binärer Parameter der quadratischen b-Mischungsregel
b_{nm}		Wechselwirkungsparameter zwischen den Gruppen n und m
b	dm^3/mol	Covolumen-Parameter der Zustandsgleichung
c_{nm}	K^{-1}	Wechselwirkungsparameter zwischen den Gruppen n und m
c	dm^3/mol	Volumentranslationsparameter für das VTPR-Modell
C_1, C_2, C_3		α -Funktionsparameter
c_p^{id}	J/mol K	Molwärme des idealen Gases
E		Enhancementfaktor
F		Zahl der Freiheitsgrade
FE		Flächeneinheiten
f	bar	Fugazität
f_i^0	bar	Standardfugazität
F		Zielfunktion
F_i		Verhältnis Oberflächenanteil zu Molanteil der Komponente i

g		Gewichtungsfaktor für den Beitrag zum Zielfunktionswert
G	J/mol	Gibbssche Enthalpie
g^E	J/mol	molare Gibbssche Exzessenthalpie
$\bar{g}_i$	J/mol	partielle molare Gibbssche Enthalpie
Δg_B^0	J/mol	Gibbssche Standardbildungsenthalpie
Δg_R^0	J/mol	Gibbssche Standardreaktionsenthalpie
G', H', J'		Parameter in der Méndez-Santiago und Teja Korrelation
h	J/mol	molare Enthalpie
$H_{i,j}$	bar	Henry-Koeffizient
h^E	J/mol	molare Exzessenthalpie
$\bar{h}_i^E$	J/mol	partielle molare Exzessenthalpie
$\bar{h}_i^{E,\infty}$	J/mol	partielle molare Exzessenthalpie bei unendlicher Verdünnung
Δh_B^0	J/mol	Standardbildungsenthalpie
Δh_m	J/mol	molare Schmelzenthalpie
Δh_R^0	J/mol	Standardreaktionsenthalpie
Δh_v	J/mol	molare Verdampfungsenthalpie
k_{ij}		binärer Wechselwirkungsparameter einer Zustandsgleichung
L, M, N		Parameter der Twu- α -Funktion
M	kg/mol	Molmasse
m		Zahl der Komponenten
n_i	mol	Molmenge der Komponente i
P	bar	Gesamtdruck
P^{ref}	bar	Referenzdruck
P_{oy}		Poynting-Faktor
P^s	bar	Sättigungsdampfdruck
q_1		Konstante in der g^E -Mischungsregel
q_i		relative van der Waalssche-Oberfläche der Komponente i

Q_k		relative van der Waalssche-Oberfläche der Strukturgruppe k
R	J/mol K	allgemeine Gaskonstante
r_i		relatives van der Waalssches-Volumen der Komponente i
R_k		relatives van der Waalssches-Volumen der Strukturgruppe k
s	J/mol K	molare Entropie
T	K	absolute Temperatur
T_r		reduzierte Temperatur ($T_r = T / T_c$)
u		inverse Packungsdichte (v/b)
V	dm^3	Volumen
V_i		Volumenanteil zu Molanteil der Komponente i (UNIFAC)
V_i'		modifizierter Ausdruck für das Verhältnis Volumenanteil zu Molanteil der Komponente i (Modified UNIFAC (Dortmund))
v_{vdW}	dm^3/mol	van der Waals-Volumen
v	dm^3/mol	molares Volumen
v^E	dm^3/mol	molares Exzessvolumen
$\bar{V}_i^E$	dm^3/mol	partiell molares Exzessvolumen
x		Molanteil in der flüssigen Phase
y		Molanteil in der Gasphase
z		Kompressibilitätsfaktor
z_c		kritischer Kompressibilitätsfaktor ($z_c = P_c v_c / R T_c$)

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α		beliebige Phase (g, l, v, SCF)
α		reduzierter Parameter a der Zustandsgleichung ($\alpha = a / b R T$)
β		beliebige Phase (g, l, v, SCF)
γ_i		Aktivitätskoeffizient der Komponente i

Γ		Gruppenaktivitätskoeffizient
Θ_k		Oberflächenanteil der Gruppe k (UNIFAC)
λ		Parameter in der LCVM-Mischungsregel
μ_i	J/mol	chemisches Potential der Komponente i
ν_k		Anzahl der Strukturgruppen vom Typ k
ω_i		azentrischer Faktor der Komponente i
ρ	kg/m ³	Dichte
φ_i		Fugazitätskoeffizient der Komponente i
ψ		UNIFAC-Parameter
Π		Anzahl der Phasen
ϑ	°C	Temperatur

Sonderzeichen

Symbol	Bezeichnung
–	partielle Größe
∞	Wert bei unendlicher Verdünnung

Indizes (tiefgestellt)

Symbol	Bezeichnung
az	Wert am azeotropen Punkt
c	Wert am kritischen Punkt
ber	berechneter Wert
exp	experimenteller Wert
gen	generalisierte Werte der Twu- α -Funktionsparameter
h^E	Wert bezüglich Mischungswärmen
k, i, j, ...1,2	Bezeichnung der Komponente im System
k	Bezeichnung der Strukturgruppe
m	Größe am Schmelzpunkt
M	Mischung
n_i	bei konstanter Molmenge der Komponente i
n_j	bei konstanter Molmenge der Komponente j
P	bei konstantem Druck

r	reduzierte Größe
res	Restanteil
T	bei konstanter Temperatur
tr	Größe am Tripelpunkt
v	bei konstantem Volumen

Indizes (hochgestellt)

Symbol	Bezeichnung
$\alpha, \beta, \dots, ' , ''$	Phasen
C	kombinatorischer Teil
E	Exzessanteil
exp	experimenteller Wert
γ	Aktivitätskoeffizientenmodell
hF	hypothetische Flüssigkeit
id	idealer Gaszustand
L	flüssige Phase
o	Standardzustand
R	Restanteil
ref	Referenzzustand
s	Sättigungszustand
S	feste Phase
sub	Sublimationsdruck
V	Dampfphase

Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung
DDB	Dortmunder Datenbank
EOS	Zustandsgleichung
LCEP	unterer kritischer Endpunkt (<i>engl. lower critical end point</i>)
PR	Peng-Robinson-Zustandsgleichung
PSRK	Predictive-Soave-Redlich-Kwong-Gruppenbeitrags-zustandsgleichung

SCF	überkritisches Fluid [<i>engl. supercritical fluid</i>]
SLE	Fest-Flüssig-Gleichgewicht
SRK	Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung
UCEP	oberer kritischer Endpunkt (<i>engl. upper critical end point</i>)
VLE	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht
VTPR	volumentranslatierte Peng-Robinson-Gruppenbeitragszustands- gleichung

1 Einleitung

Bis zu 90% der Stoffgemische aus chemischen Produktionsprozessen werden durch die Rektifikation aufgearbeitet. Die verwendeten organischen Lösungsmittel (Aceton, Ethanol, Hexan, usw.) müssen bei diesen Verfahren häufig umständlich von Edukten, Produkten und Nebenprodukten bei z.T. hohen Temperaturen abgetrennt werden. Bei der Rektifikation entstehen dadurch erhebliche Energiekosten [1].

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, im Rahmen wachsender umweltrechtlicher und sicherheitstechnischer Bedingungen toxikologisch und ökologisch bedenkliche durch unbedenklichere Lösungsmittel zu ersetzen [2]. Möglich ist auch der Einsatz alternativer Trennprozesse wie der Extraktion, Kristallisation, Absorption, Adsorption, Membranprozesse oder Kombinationen dieser Verfahren. Neben den ionischen Flüssigkeiten (*IL, engl. Ionic Liquids*) und Wasser werden auch überkritische Fluide als alternative Trennhilfsmittel diskutiert [1, 2].

Hochdruckextraktionen mit überkritischen Fluiden als Lösungsmittel sind von Vorteil, da sowohl das Extrakt als auch der Rückstand frei sind von bedenklichen Lösungsmitteln. Denn das überkritische Fluid wird durch Entspannung einfach entfernt. Vor allem die Verwendung von überkritischem Kohlendioxid (*scCO₂, engl. supercritical CO₂*) spielt bei der Naturstoffextraktion eine wichtige Rolle. Seit fast vier Jahrzehnten wird mit überkritischem Kohlendioxid aus den empfindlichen grünen Kaffeebohnen Koffein extrahiert und hat in diesem Bereich das bedenkliche Lösungsmittel Chloroform verdrängt. Weitere Beispiele für Naturstoffextraktionen sind die Extraktion von Astaxanthin aus Rotalgen, von Koffein aus Teeblättern oder von Nikotin aus Tabakblättern [2, 3]. Die Hochdruckextraktion kommt auch für die Extraktion temperaturempfindlicher Produkte in der Nahrungsmittelindustrie zum Einsatz, wie z.B. bei der Kakaobutterextraktion aus Kakaobohnen, so dass die Butter und der Kakao weiter verarbeitet werden können [3, 4].

Kohlendioxid fällt bei der Fermentation, der Erdgasgewinnung oder der Energieerzeugung als Nebenprodukt an. Kohlendioxid ist chemisch nahezu inert, nicht brennbar, nicht protisch und weder eine starke Lewis-Base noch -Säure. Außerdem ist es unter radikalischen und oxidativen Bedingungen nicht reaktiv [2, 3].

Kohlendioxid ist als überkritisches Fluid (*SCF, engl. Supercritical Fluid*) ein technisch bedeutsames, umweltfreundliches und nicht toxisches Lösungsmittel, dessen

Lösungseigenschaften durch geringe Druck- bzw. Temperaturänderungen sowie Cosolvenzen wie z.B. Aceton, Ethanol oder Wasser in gewünschter Weise beeinflusst werden können [2, 3].

Die Eigenschaften überkritischer Fluide liegen zwischen denen von Gasen und Flüssigkeiten [3]. Eine Substanz ist ein überkritisches Fluid, sobald sich der Druck und die Temperatur in einem Bereich oberhalb des kritischen Punktes befinden (siehe **Abbildung 1**, graue Fläche). Der kritische Punkt ist charakteristisch für jede Verbindung. Er zeichnet sich durch das Angleichen der Dichten von flüssiger und Dampfphase sowie des Verschwindens der Phasengrenze aus. Ein überkritisches Fluid kann weder alleine durch Komprimieren noch alleine durch Temperaturabsenkung verflüssigt werden.

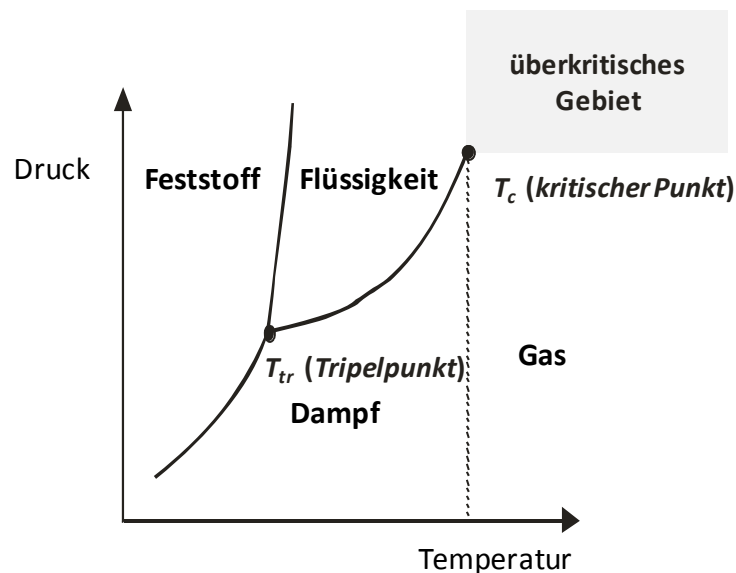


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Phasendiagramms eines reinen Stoffes [2]

Während das thermodynamische Verhalten der reinen überkritischen Fluide seit langem untersucht wird, gibt es für Gemische mit unterkritischen Komponenten nur wenige verlässliche Daten. Die verfügbaren Daten sind häufig von fraglicher Qualität, da die Messtechnik für Hochdrucksysteme wesentlich aufwendiger ist als die Messtechnik für Gemische unter Normaldruck. Durch das Fehlen verlässlicher Messdaten kommen geeigneten Vorausberechnungsmethoden, wie z.B. Gruppenbeitragsmethoden, Zustandsgleichungen oder Gruppenbeitragszustandsgleichungen eine große Bedeutung zu. Die Anwendung von Gruppenbeitragsmethoden zur Berechnung der Eigenschaften von Systemen mit überkritischen Fluiden könnte die

Anzahl der aufwendigen Experimente deutlich verringern und die Arbeit von Ingenieuren bei der Prozessentwicklung erheblich erleichtern [1].

Ziel dieser Arbeit ist es, durch systematische Messungen die Löslichkeit einer Vielzahl organischer Komponenten als Funktion der Temperatur, des Druckes und der Art und Menge von Cosolvenzien in verschiedenen überkritischen Fluiden zu bestimmen. Weiterhin sollten geeignete Vorausberechnungsmethoden zur Beschreibung der Löslichkeit von Feststoffen in überkritischen Fluiden untersucht werden.

2 Phasengleichgewichte

2.1 Grundlagen

Im dampfförmigen Zustand sind die Moleküle im Mittel weit voneinander entfernt. Erst beim Komprimieren machen sich die zwischenmolekularen Wechselwirkungen gegenüber der kinetischen Energie bemerkbar. Dies führt dann durch Kondensation zu Flüssigkeiten und/ oder Feststoffen.

Abbildung 2 zeigt die schematische Darstellung des *PVT*-Zustandsdiagramms eines reinen Stoffes. Es gibt homogene Gebiete, in denen der Stoff fest, flüssig oder dampfförmig vorliegt. Separiert werden diese homogenen Gebiete von der Dampfdruck-, Schmelz- und Sublimationskurve, in denen sich jeweils zwei Phasen (dampfförmig – flüssig, fest – flüssig und dampfförmig - fest) im Gleichgewicht befinden. Am Tripelpunkt koexistieren sogar alle drei Phasen.

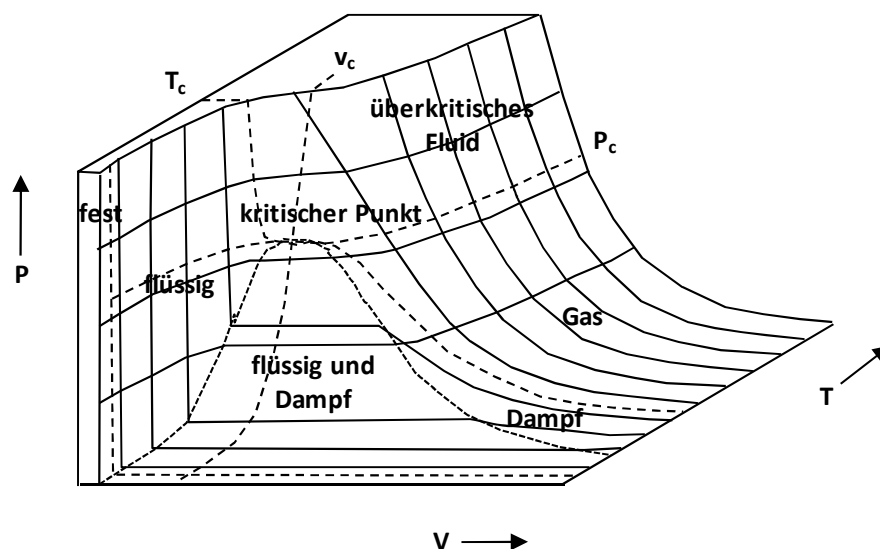


Abbildung 2: Schematisches *PVT*-Diagramm eines reinen Stoffes [5]

Der flüssige Zustand eines Reinstoffes existiert in einem eingeschränkten Bereich. Bei hohen Temperaturen wird dieser Zustand durch die kritische Temperatur (T_c) begrenzt. Die untere Schranke ist die Schmelzkurve, die im Tripelpunkt (T_{tr}) endet, die letzte Begrenzung ist die Dampfdruckkurve, die vom Tripelpunkt zum kritischen Punkt verläuft.

Als Dampf wird der Bereich bezeichnet, in dem die Dampfphase noch kondensiert werden kann. Der Bereich oberhalb des kritischen Punktes wird als Gas bezeichnet. Die flüssige Phase und die Dampfphase sind am kritischen Punkt nicht unterscheidbar, so dass auch kein Sprung in der Enthalpie, Entropie oder im

Volumen (H , S oder V) vorliegt. Am einfachsten lassen sich kritische Daten (T_c und kritischer Druck P_c) bestimmen, indem man den Meniskus zwischen Dampf und Flüssigkeit bei Temperaturerhöhung entlang der Dampfdruckkurve beobachtet. Am kritischen Punkt werden die Phasen identisch und der Meniskus verschwindet.

Deutlich schwieriger gestaltet sich die Beschreibung der Phasengleichgewichte von Mischungen. Dies gilt insbesondere für asymmetrische Mischungen, wie es bei der Extraktion schwersiedender Verbindungen mit überkritischen Fluiden der Fall ist. Diese asymmetrischen Mischungen kennzeichnen sich dadurch aus, dass ein komprimiertes Gas und ein Feststoff oder eine Flüssigkeit vorliegen, die sich in Form, Größe und Polarität stark unterscheiden. Gerade hier wäre ein Vorhersagemodell wünschenswert, welches den erheblichen experimentellen Aufwand auf ein Minimum beschränkt [3, 5].

2.2 Binäre Phasengleichgewichte

Nach der Gibbsschen Phasenregel müssen für zwei koexistierende Phasen, z.B. flüssig und gasförmig, der Druck und die Temperatur im Gleichgewicht festgelegt sein [6].

$$F = m + 2 - \pi \quad (\text{Gleichung 1})$$

In dieser Gleichung bezeichnet F die Zahl der Freiheitsgrade, m die Anzahl der Komponenten und π die Zahl der Phasen, die gleichzeitig auftreten.

Phasengleichgewichte binärer, überkritischer Systeme werden zumeist isotherm gemessen. Aus den resultierenden $P_{xy}(T)$ -Daten lassen sich die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen ablesen (**Abbildung 3**).

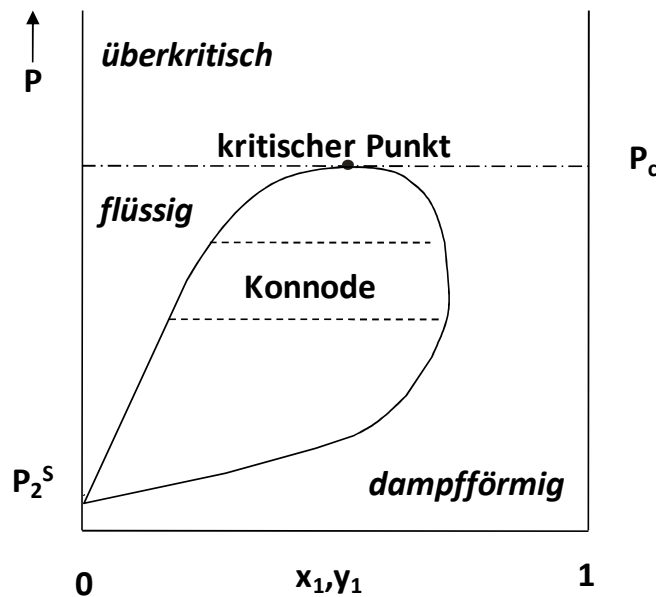


Abbildung 3: Schematisches P, x, y -Diagramm eines binären, isothermen Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichts eines Systems überkritische Komponente (1) + Flüssigkeit (2) [2]

Die erste Komponente ist überkritisch, somit kann die Koexistenzkurve nicht die Ordinate bei einem Molenbruch von Eins berühren. Am kritischen Punkt der Mischung, in dem Siede- und Taupunktkurve zusammenfallen, sind die Zusammensetzungen der koexistierenden Flüssig- und Dampfphase x und y gleich. Siede- und Taulinie schließen das Zweiphasengebiet ein. Jede Mischung mit einer Zusammensetzung innerhalb der Kurve zerfällt im Gleichgewicht in zwei Phasen, die in ihrer Zusammensetzung den Schnittpunkt zwischen der Konnode und der Tau- und der Siedelinie entsprechen. Als Konnode bezeichnet man im thermodynamischen Zustandsdiagramm eine Parallele zur Abszisse, die zwei koexistierende Phasen miteinander verbindet.

2.3 Löslichkeit von Feststoffen in überkritischen Fluiden

Bei binären Systemen aus einem Feststoff und einem überkritischen Fluid handelt es sich um Mischungen, in denen normalerweise die Schmelztemperatur des Feststoffes sehr viel höher liegt als die kritische Temperatur der flüchtigeren Komponente. Zwei unterschiedliche Arten sollen im Folgenden näher erläutert werden.

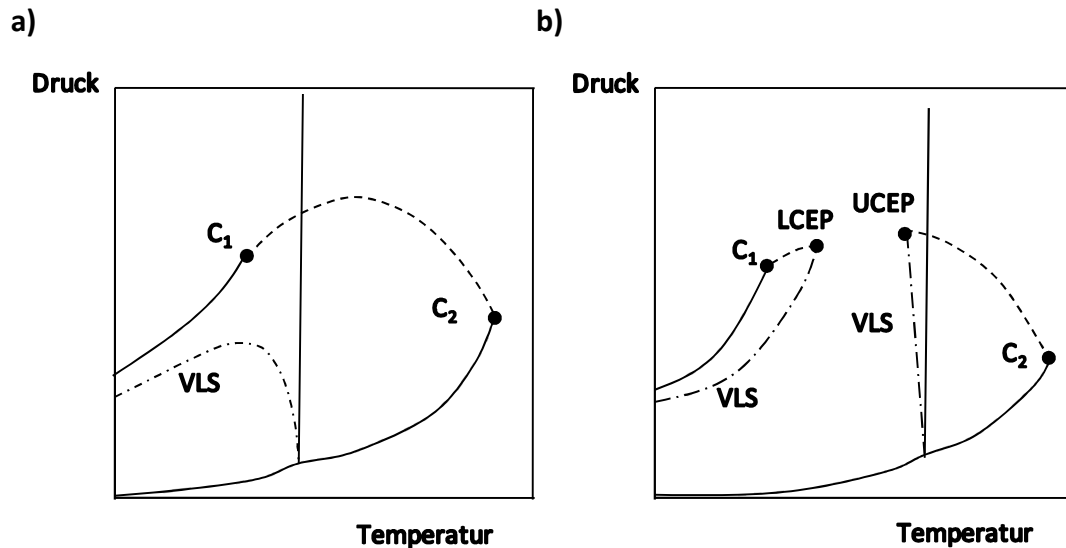


Abbildung 4 a und b: P - T -Diagramme für binäre Systeme mit einer festen und einer überkritischen Komponente, C_1 kritischer Punkt des Gases, C_2 kritischer Punkt des Feststoffes, VLS Dreiphasengrenzlinie Dampf-Flüssigkeit-Feststoff, LCEP lower critical end point, UCEP upper critical end point

In **Abbildung 4 a** ist ein P - T -Diagramm für überkritische Fluid-Feststoff-Systeme gezeigt, bei denen sich beide Komponenten chemisch ähnlich sind, wie z.B. das System Ethan + Dodecan. Die kritische Linie verläuft vom kritischen Punkt des Leicht sieders (C_1) ohne Unterbrechung zum kritischen Punkt des Feststoffes (C_2). Zusätzlich existiert eine Dreiphasengrenzlinie Dampf-Flüssigkeit-Feststoff (VLS, engl. *vapor-liquid-solid equilibrium*). Sie endet im Tripelpunkt des Feststoffes, besitzt ein Druckmaximum und verläuft oberhalb der Sublimationskurve des Feststoffes.

Das P - T -Diagramm eines asymmetrischen Systems, in diesem Fall für überkritische Fluid-Feststoff-Mischungen, die sich in Größe, Form oder Polarität unterscheiden, ist in **Abbildung 4 b** gezeigt. Der Leicht siedler ist bei einem höheren Druck nur wenig in dem Feststoff löslich. Die kritische Linie wird bei diesem Typ zum einen vom unteren kritischen Endpunkt (LCEP, engl. *lower critical end point*) und zum anderen vom oberen kritischen Endpunkt (UCEP, engl. *upper critical end point*) unterbrochen. In diesen Punkten enden jeweils die Dreiphasengrenzlinien Dampf-Flüssigkeit-Feststoff, von denen eines im Tripelpunkt des Feststoffes und das andere unterhalb der Dampfdruckkurve des Leicht sieders beginnt. Zwischen den beiden Ästen der Dreiphasenlinien existieren lediglich zwei Phasen: fest und gasförmig.

3 Berechnung von Phasengleichgewichten

Zur Auslegung und Optimierung von chemischen Prozessen werden in der chemischen Industrie Prozesssimulatoren eingesetzt. Diese Prozesssimulatoren benötigen zum einen zuverlässige Daten und zum anderen verlässliche mathematische Modelle, um den Prozess oder die Teilprozesse zu beschreiben. Für die optimale Nutzung solcher Simulatoren ist es jedoch wichtig, dass der Anwender die nötige Erfahrung mitbringt, um die entsprechenden Daten und Modelle richtig einzusetzen. In diesem Kapitel sollen einige Grundlagen der thermodynamischen Modelle zur Prozesssynthese erläutert werden.

3.1 Grundlagen

Das generelle Kriterium für ein thermodynamisches Phasengleichgewicht zwischen zwei Phasen α und β ist das Isotugazitätskriterium.

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (\text{Gleichung 2})$$

Es lässt sich aus der Tatsache herleiten, dass in einem System ein thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, wenn neben Druck P und Temperatur T die chemischen Potentiale μ_i jeder Komponente i in allen Phasen gleich sind. Somit besteht ein thermisches, mechanisches und stoffliches Gleichgewicht.

$$T_i^\alpha = T_i^\beta \quad (\text{Gleichung 3})$$

$$P_i^\alpha = P_i^\beta \quad (\text{Gleichung 4})$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (\text{Gleichung 5})$$

Es zeigt sich, dass das chemische Potential einer Komponente i gleich seiner partiellen molaren Gibbschen Enthalpie $\bar{g}_i$ ist:

$$\mu_i^\alpha = \bar{g}_i^\alpha \quad (\text{Gleichung 6})$$

Die partiell molare Gibbsche Enthalpie kann auch durch Fugazitäten ausgedrückt werden:

$$\bar{g}_i(T, P) = g_i(T, P^o) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \quad (\text{Gleichung 7})$$

Phasengleichgewichte können aus beiden Gleichgewichtsbeziehungen berechnet werden. Die Fugazität stellt eine leichter vorstellbare Größe dar. Wenn die Komponenten nicht assoziieren und kein hoher Druck herrscht, ist die Fugazität

einer Komponente i ungefähr gleich dem Dampfdruck der reinen Komponente bzw. dem Partialdruck p_i der Komponente im Gemisch.

Durch die Einführung von Hilfsgrößen (Aktivität a_i und Aktivitätskoeffizient γ_i bzw. Fugazitätskoeffizient ϕ_i) kann eine Beziehung der Fugazitäten zu den messbaren Größen hergestellt werden. Das Konzentrationsmaß ζ_i kann dabei willkürlich gewählt werden:

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i f_i^o} \quad (\text{Gleichung 8})$$

$$\phi_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i P} \quad (\text{Gleichung 9})$$

Je nach Wahl des Konzentrationsmaßes (z.B. in Molanteile x_i und y_i) ergeben sich somit zur Darstellung der Fugazitäten zwei Möglichkeiten.

Wird der Aktivitätskoeffizient zur Beschreibung der flüssigen Phase gewählt und die Fugazität der reinen Flüssigkeit als Standardfugazität, ergibt sich folgende Beziehung zur Berechnung eines Dampf-Flüssig-Gleichgewichts:

$$x_i \gamma_i \phi_i^s P_i^s P_{oy_i} = y_i \phi_i^v P \quad (\text{Gleichung 10})$$

Durch Einführung des Poynting-Faktors P_{oy_i} erfolgt eine Korrektur der Fugazität der reinen Flüssigkeit für den betrachteten Systemdruck. Der Poynting-Faktor berücksichtigt die Änderung der Fugazität durch Expansion bzw. Kompression der reinen Flüssigkeit beim Übergang vom Sättigungsdampfdruck auf den Systemdruck:

$$P_{oy_i} = \exp \left(\frac{v_i^L (P - P_i^s)}{RT} \right) \quad (\text{Gleichung 11})$$

Bei niedrigen Drücken (< 10 bar) weist der Poyntingfaktor, P_{oy_i} , Werte um Eins auf. Damit ist die Realität der dampfförmigen Mischung meist vernachlässigbar. Die Fugazitätskoeffizienten im Sättigungszustand ϕ_i^s und ϕ_i^v besitzen ähnliche Werte, so dass sich Gleichung 10 vereinfacht zum sogenannten $\gamma\phi$ -Ansatz:

$$\text{Weg A: } x_i \gamma_i P_i^s \cong y_i P \quad (\text{Gleichung 12})$$

Die andere Möglichkeit (Weg B) verwendet Fugazitätskoeffizienten zur Beschreibung der Realität in beiden Phasen und führt zu folgendem Ansatz:

$$\text{Weg B: } x_i \phi_i^s = y_i \phi_i^v \quad (\text{Gleichung 13})$$

Bei dieser Methode, auch φ - φ -Ansatz genannt, wird zur Berechnung der Fugazitäten eine Zustandsgleichung benötigt, die die Beschreibung des PvT -Verhaltens ermöglicht.

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z \quad (\text{Gleichung 14})$$

Für den Kompressibilitätsfaktor z gilt:

$$z \equiv \frac{Pv}{RT} = \frac{PV}{nRT} \quad (\text{Gleichung 15})$$

Weg B zeichnet sich dadurch aus, dass kein Standardzustand definiert werden muss und somit keine weiteren Daten benötigt werden. Mit dieser Methode lassen sich Systeme bei hohen Drücken sowie bei Anwesenheit überkritischer Komponenten beschreiben. Hinzu kommt, dass zur Anlagenauslegung benötigte Daten wie Verdampfungsenthalpien und Dichten gleichzeitig bei der Berechnung anfallen. Eine ausführliche Betrachtung dieser Vorgehensweise ist bei Huron und Vidal zu finden [7].

3.2 Theoretische Modelle zur Bestimmung von Phasengleichgewichten

3.2.1 Kubische Zustandsgleichungen

Zustandsgleichungen (*EOS, engl. equation of state*) finden auf Grund ihrer relativ einfachen Handhabbarkeit zur Ermittlung von Reinstoff- und Gemischdaten, wie z.B. Dampfdrücke, Wärmekapazitäten, Dichten, usw. ein breites Anwendungsfeld in der Industrie. Die einfachste Zustandsgleichung ist das ideale Gasgesetz:

$$P \cdot v = R \cdot T \quad (\text{Gleichung 16})$$

Die erste von van der Waals vorgeschlagene kubische Zustandsgleichung [8] erweitert das oben gezeigte ideale Gasgesetz. Er kam durch die Einführung der Konstanten b , die das Eigenvolumen der Moleküle erfasst, sowie des Parameters a , der die Anziehungskräfte, die Moleküle aufeinander ausüben, zu der folgenden mathematischen Gleichung

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (\text{Gleichung 17})$$

und in der kubischen Form:

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)v^2 + \frac{a}{P}v - \frac{ab}{P} = 0 \quad (\text{Gleichung 18}).$$

Die Parameter a und b können aus den kritischen Daten der Reinstoffe berechnet werden [8]:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (\text{Gleichung 19})$$

$$\text{und } b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (\text{Gleichung 20})$$

Diese vor über 135 Jahren vorgeschlagene Zustandsgleichung bildete und bildet noch heute die Grundlage für Hunderte von Weiterentwicklungen von kubischen Zustandsgleichungen. Dabei ist es bisher nicht gelungen, eine Zustandsgleichung für die zuverlässige Vorhersage aller thermodynamischen Eigenschaften zu entwickeln. Häufig bleiben die Gleichungen auf bestimmte Anwendungen beschränkt. Die bekanntesten Zustandsgleichungen, die auf der van der Waals-Gleichung basieren, sind die Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (RK-Zustandsgleichung) (1949), die von Soave modifizierte Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (SRK-Zustandsgleichung) (1972) und die Peng-Robinson-Zustandsgleichung (PR-Zustandsgleichung) (1976) [9, 10, 11].

Mit der von van der Waals vorgeschlagenen Zustandsgleichung war es erstmals möglich, die Beobachtungen, die an realen Gasen und Flüssigkeiten gemacht wurden, mathematisch zu behandeln. Mit ihrer Hilfe können der Joule-Thomson-Effekt oder auch der kritische Punkt mathematisch erfasst werden. Einen großen Schritt in Richtung der quantitativen Vorhersage von Eigenschaften reiner Stoffe und Gemische wurde erst durch die Einführung einer temperaturabhängigen Funktion gemacht, die eine deutlich verbesserte Beschreibung der Reinstoffdampfdrücke ermöglichte. Hierzu wurde von Soave eine Temperaturfunktion für den Parameter a vorgeschlagen [10].

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (\text{Gleichung 21})$$

$$a(T) = 0.42748 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (\text{Gleichung 22})$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{Gleichung 23})$$

Die temperaturabhängige $\alpha(T)$ -Funktion ist eine Funktion des azentrischen Faktors ω

$$\alpha(T) = \left(1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})\right)^2 \quad (\text{Gleichung 24})$$

$$\omega_i = -\left(\log P_{r,i}^s\right)_{T_r=0.7} - 1 \quad (\text{Gleichung 25})$$

und der reduzierten Temperatur:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{Gleichung 26})$$

Der azentrische Faktor ω berücksichtigt bei einer reduzierten Temperatur von 0.7 die Abweichung des reduzierten Sättigungsdampfdruckes $P_{r,i}^s$ einer Komponente i vom reduzierten Dampfdruck idealer Fluide [6].

Die von Peng und Robinson vorgeschlagene kubische Zustandsgleichung setzt sich ebenfalls additiv aus einem repulsiven und einem attraktiven Term zusammen [11]. Im Vergleich zur SRK-Zustandsgleichung wurde im Nenner des attraktiven Terms von den Autoren ein zusätzlicher Summand eingeführt $b(v-b)$, der für die meisten Verbindungen eine verbesserte Beschreibung des PvT -Verhaltens liefert:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (\text{Gleichung 27})$$

Analog zur SRK-Zustandsgleichung enthält auch die Peng-Robinson-Zustandsgleichung eine temperaturabhängige α -Funktion:

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (\text{Gleichung 28})$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{Gleichung 29})$$

$$\alpha(T) = \left(1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})\right)^2 \quad (\text{Gleichung 30})$$

3.2.2 α -Funktionen

Die α -Funktionen zur Beschreibung von Dampfdrücken reiner Stoffe werden stetig weiterentwickelt. Zwei der in der Industrie am häufigsten eingesetzten Funktionen sind die von Mathias und Copeman und die von Twu et al. vorgeschlagenen α -Funktionen [12], wobei laut Noll keiner der beiden ein Vorzug

gegeben werden kann [13]. Diese beiden α -Funktionen werden im Zusammenhang mit den Gruppenbeitragszustandsgleichungen *PSRK* und *VTPR* (Kapitel 3.2.5.1 und 3.2.5.2) vorgestellt.

Die α -Funktion sollte neben einer genauen Beschreibung der experimentellen Reinstoffdampfdrücke weitere mathematische bzw. thermodynamische Kriterien erfüllen. Zu diesen Kriterien gehört z.B. die Erfüllung des Korrespondenzprinzips, d.h. die α -Funktion muss am kritischen Punkt den Wert eins aufweisen. Die α -Funktion erfasst die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Da mit steigender Temperatur die anziehenden Wechselwirkungen abnehmen, sollte die α -Funktion für sehr hohe Temperaturen asymptotisch gegen Null verlaufen. Weil zur Berechnung der Exzessenthalpien und Wärmekapazitäten die erste bzw. die zweite Ableitung benötigt wird, ist eine stetige Funktion von Vorteil. Falls keine stoffspezifischen Parameter zur Verfügung stehen, sollte es die Möglichkeit geben, eine generalisierte Form der α -Funktion einzusetzen. Die α -Funktionen, die diese Kriterien erfüllen, können als thermodynamisch konsistent betrachtet werden [13].

Ein Nachteil der meisten kubischen Zustandsgleichungen im Hinblick auf die Modellierung überkritischer Extraktionsprozesse ist die oft unbefriedigende Beschreibung niedriger Dampfdrücke (< 1 kPa) schwersiedender Verbindungen. Erschwert wird die Anpassung der α -Funktionsparameter an diese Daten durch die Tatsache, dass sich die experimentelle Bestimmung niedriger Dampfdrücke als sehr aufwendig und schwierig gestaltet [14], so dass allzu häufig die Werte der verschiedenen Autoren entsprechend stark streuen. Daher hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Wärmekapazitäten als Stützstellen bei tiefen Temperaturen mit in die Anpassung einzubeziehen [15, 16].

Hinsichtlich der überkritischen Fluide stellt sich das Problem, dass bereits für moderate Temperaturen ($T > 35^\circ\text{C}$), wie sie bei der überkritischen Extraktion vorherrschen, keine experimentellen Dampfdruckdaten mehr in die Anpassung der α -Funktionsparameter einfließen können, da das betrachtete Fluid bereits überkritisch ist. Um die Vorhersage von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten in diesem Bereich abzusichern oder zu verbessern, wäre es sinnvoll, andere Größen wie z.B. Virialkoeffizienten zu berücksichtigen [17].

3.2.3 Mischungsregeln

Zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von binären oder Multikomponentensystemen müssen die Zustandsgleichungsparameter a und b der reinen Stoffe mittels geeigneter Mischungsregeln kombiniert werden. Die Mischungsregeln für kubische Zustandsgleichungen können im Wesentlichen in klassische und g^E -Mischungsregeln eingeteilt werden. Die klassischen Mischungsregeln sehen häufig für den Parameter a eine quadratische und für den Parameter b eine lineare Mischungsregel vor [6]:

$$a = \sum_i \sum_j z_i z_j a_{ij} \quad (\text{Gleichung 31})$$

$$b = \sum_i z_i b_i \quad (\text{Gleichung 32})$$

z sind die Molanteile der jeweilig berechneten Phase (dampfförmig oder flüssig). In den Kreuzparameter a_{ij} geht der binäre Wechselwirkungsparameter k_{ij} ein, der an experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichte angepasst werden kann:

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (\text{Gleichung 33})$$

Aus der Gleichung 14 und der SRK-Gleichung (Gleichung 21) lässt sich der Fugazitätskoeffizient für die SRK-Zustandsgleichung berechnen:

$$\ln \varphi_k = \ln \frac{v}{v-b} - \frac{2 \sum_i x_i a_{ik}(T)}{RTb} \ln \frac{v+b}{v} + \frac{b_k}{v-b} - \ln \frac{Pv}{RT} + \frac{a(T)b_k}{RTb^2} \left(\ln \frac{v+b}{v} - \frac{b}{v+b} \right) \quad (\text{Gleichung 34})$$

Mit den klassischen Mischungsregeln lassen sich jedoch polare Systeme nicht zuverlässig beschreiben. Eine Abhilfe schlugen Huron und Vidal vor, indem sie eine sogenannte g^E -Mischungsregel publizierten, die es erlaubt, die SRK-Zustandsgleichung mit g^E -Modellen wie NRTL, UNIQUAC oder Wilson zu kombinieren [7].

Die Huron-Vidal-Mischungsregel wurde für den Referenzdruck $P \rightarrow \infty$ abgeleitet. Die nunmehr in der Zustandsgleichung integrierten g^E -Modellparameter können direkt an binäre Dampf-Flüssig-Gleichgewichte angepasst werden. Auf diese Weise führten Huron und Vidal den $\gamma\text{-}\varphi$ und den $\varphi\text{-}\varphi$ -Ansatz zusammen.

Holderbaum und Gmehling entwickelten diese Idee weiter und verknüpften die Gruppenbeitragsmethode UNIFAC mit der SRK-Zustandsgleichung zu einer Gruppenbeitragszustandsgleichung (*PSRK, engl. predictive Soave-Redlich-Kwong*) [18], die eine Vorausberechnung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten ermöglicht (siehe Kapitel 3.2.5.1).

3.2.4 Gruppenbeitragsmethoden

Während die Realität in der Gasphase mit einer einfachen Zustandsgleichung wie z.B. der Virialgleichung berechnet werden kann, benutzt man für die flüssigen Phase in der Regel g^E -Modelle, die einen analytischen Ausdruck für die Gibbssche Exzessenthalpie g^E liefern. Diese beschreibt die Abweichung vom idealen Verhalten und steht mit den Aktivitätskoeffizienten γ_i im folgenden Zusammenhang:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (\text{Gleichung 35})$$

Die molare Gibbssche Exzessenthalpie g^E beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit können berücksichtigt werden, wenn die partiellen molaren Exzessenthalpien $\bar{h}_i^E$ und die partiellen molaren Exzessvolumina $\bar{v}_i^E$ bekannt sind.

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial 1/T} \right)_{p,x} = \frac{\bar{h}_i^E}{R} \quad (\text{Gleichung 36})$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_i^E}{RT} \quad (\text{Gleichung 37})$$

Der Einfluss des Druckes auf den Aktivitätskoeffizienten γ_i ist bei ausreichendem Abstand vom kritischen Punkt vernachlässigbar. Die Temperaturabhängigkeit kann jedoch nicht vernachlässigt werden, da eine genaue Beschreibung der Exzessenthalpie erlaubt, die Realität auch außerhalb des betrachteten Temperaturbereichs zuverlässig vorzuberechnen.

Einfache g^E -Modelle wie der Portersche Ansatz, die Margules- oder die van Laar-Gleichung sind auf binäre Systeme beschränkt [6, 19, 20]. Erst Wilson [21] gelang durch das von ihm vorgeschlagene Prinzip der lokalen Zusammensetzung ein Durchbruch. Das Prinzip beruht darauf, dass sich die mikroskopische Zusammensetzung auf Grund von Wechselwirkungskräften zwischen Molekülen gleicher und unterschiedlicher Art von der makroskopischen Zusammensetzung unterscheidet. Auf dem Konzept der lokalen Zusammensetzung basierend wurden verschiedene g^E -Modelle entwickelt: das NRTL-Modell (nonrandom, two-liquid theory) von Renon und Prausnitz [22] und das UNIQUAC-Modell (universal

quasi-chemical theory) von Abrams und Prausnitz [23]. Die Wechselwirkungsparameter können durch Anpassung an binäre, experimentelle Phasengleichgewichtsdaten gewonnen werden. Allein auf Basis der binären Parameter und der Reinstoffdaten lässt sich dann das Phasengleichgewichtsverhalten von Mehrkomponentensystemen vorausberechnen. Im Gegensatz zur Wilson-Gleichung können bei der Verwendung von NRTL und UNIQUAC auch Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte dargestellt werden. Berechnungen haben gezeigt, dass die Wilson-Gleichung auch in Kombination mit Zustandsgleichungen keine Mischungslücken liefert [33].

Ein Nachteil der g^E -Modelle ist, dass die binären Modellparameter an experimentelle Daten angepasst werden müssen. Da jedoch häufig keine experimentellen Daten zur Verfügung stehen, wurden in den letzten Jahrzehnten Gruppenbeitragsmethoden zur Vorausberechnung von Aktivitätskoeffizienten entwickelt.

Gruppenbeitragsmethoden beruhen auf der Annahme, dass die flüssige Phase nicht aus einer Mischung von Molekülen, sondern von Strukturgruppen besteht, in die sich die einzelnen Moleküle formal zerlegen lassen.

Der Vorteil bei dieser Annahme besteht darin, dass die Anzahl der Strukturgruppen sehr viel kleiner ist als die Anzahl möglicher Moleküle, wodurch sich wiederum die Anzahl der benötigten Wechselwirkungsparameter zur Berechnung des realen Verhaltens einer Vielzahl von Systemen deutlich reduziert. Schematisch ist das in der **Abbildung 5** gezeigt. Wenn z.B. die Parameter für die Wechselwirkung zwischen der Alkan- und Alkoholgruppe bekannt sind, können alle Alkan/Alkan-, Alkan/Alkohol- und Alkohol/Alkohol-Systeme beschrieben werden.

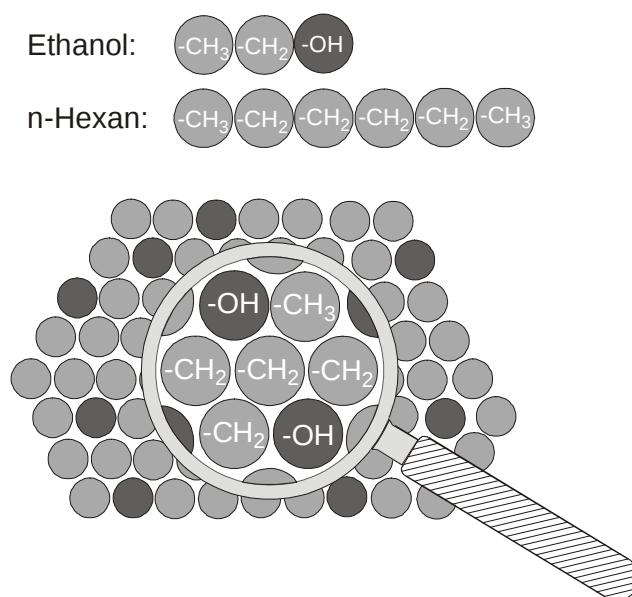


Abbildung 5: Prinzip der Gruppenbeitragsmethode am Beispiel des Systems Ethanol + n-Hexan

Die wohl bekannteste Gruppenbeitragsmethode zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten ist die UNIFAC-Methode (UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient) von Fredenslund et al. [24]. Eine bedeutende Weiterentwicklung ist die Modified UNIFAC (Dortmund)-Methode von Weidlich und Gmehling [25]. Des Weiteren haben auch z.B. die Gruppenbeitragsmethoden Modified UNIFAC (Lyngby) von Larsen et al. [26] und ASOG (AnalYTical Solution Of Groups) von Derr und Deal [27] Bedeutung in Industrie und Wissenschaft erlangt. Die Strukturgruppen stimmen oft mit funktionellen Gruppen (z.B. aliphatische Aldehydgruppe CHO), Molekülgerüstgruppen (z.B. Alkangruppe CH₂) oder Gerüstatomgruppen (z.B. Anilingroup ACNH₂) überein. Es erfolgt zudem eine Unterteilung in Haupt- und Untergruppen. Die Untergruppen unterscheiden sich lediglich in den relativen van der Waalsschen Größen, den *r*- und *q*-Parametern, die ihre Form und Größe beschreiben.

Bei der Gruppeneinteilung wird darauf geachtet, dass die Strukturgruppen möglichst flexibel eingesetzt werden können. In manchen Fällen ist es jedoch notwendig, größere Strukturgruppen (bis hin zum vollständigen Molekül) zu wählen, um die Komplexität der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen einer Mischung zu erfassen. Beispielsweise zeigen die ersten Vertreter einer homologen Reihe oft unterschiedliche Wechselwirkungen im Vergleich zu den länger-kettigen Vertretern dieser Reihe. Daher wurden z.B. für die

Anfangshomologen der Alkohole und Carbonsäuren, Methanol bzw. Ameisensäure, eigene Hauptgruppen eingeführt.

Eine Schwäche dieses Prinzips ist jedoch, dass beim Zerlegen der Moleküle in die Strukturgruppen die Verknüpfung der Gruppen untereinander nicht berücksichtigt wird. Dadurch sind eine Unterscheidung von Stellungsisomeren sowie die Berücksichtigung von Nachbargruppeneffekten nicht möglich. Ein typisches Beispiel für dieses Problem sind zweifach substituierte Aromaten wie die Xylole.

Die Vorausberechnung von Phasengleichgewichten und Exzessgrößen ist nur eine Möglichkeit für viele weitere Anwendungsgebiete der Gruppenbeitragsmethoden. **Abbildung 6** zeigt schematisch weitere Einsatzgebiete für Gruppenbeitragsmethoden. Möglich ist der Einsatz in der Sicherheitstechnik, z.B. für die Abschätzung von Flammpunkten oder die Abschätzung des Einflusses von Lösungsmitteln auf die Gleichgewichtslage einer reversiblen chemischen Reaktion.

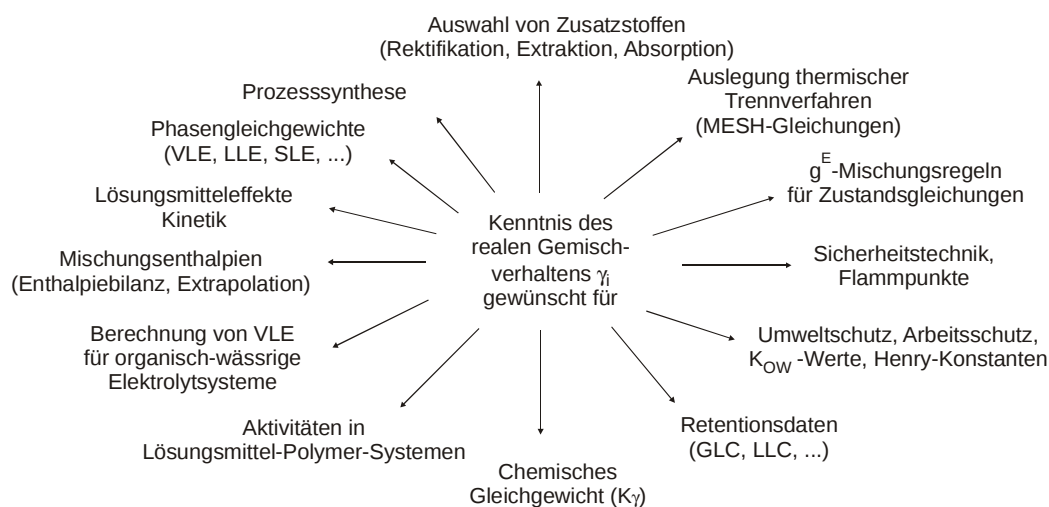


Abbildung 6: Anwendungsgebiete der Gruppenbeitragsmethoden

3.2.4.1 UNIFAC (UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient)

Der Aktivitätskoeffizient zur Ermittlung von Phasengleichgewichten wird bei UNIFAC in Form von zwei Termen dargestellt und basiert auf der UNIQUAC-Gleichung [23, 24]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{Gleichung 38})$$

Der kombinatorische Anteil $\ln \gamma_i^c$ wird als Stavernmann-Guggenheim-Term bezeichnet. Er wird unverändert aus dem UNIQUAC-Modell übernommen [28]. Dieser Anteil ist von der Temperatur unabhängig und berücksichtigt die entropischen Beiträge, die von der Form und der Größe der Moleküle abhängig sind:

$$\ln \gamma_i^c = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (\text{Gleichung 39})$$

$$\text{wobei } V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \text{ und } F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}.$$

Das Volumen- zu Molanteilverhältnis i (V_i) und das Verhältnis von Oberflächen- zu Molanteil i (F_i) werden mit den relativen van der Waalsschen Größen r_i und q_i der Komponente i berechnet. Ermitteln lassen sie sich aus den relativen van der Waalsschen Volumina R_k und Oberflächen Q_k der Strukturgruppen k [29].

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{Gleichung 40})$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k, \quad (\text{Gleichung 41})$$

$v_k^{(i)}$ ist die Anzahl der Strukturgruppen vom Typ k im Molekül i .

Der enthalpische Beitrag wird durch den temperaturabhängigen Restanteil $\ln \gamma_i^R$ erfasst.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (\text{Gleichung 42})$$

Γ_k und $\Gamma_k^{(i)}$ sind die Gruppenaktivitätskoeffizienten der Gruppe k in der Mischung bzw. im Reinstoff. Die Konzentrationsabhängigkeit des Restanteils leitet sich ebenfalls von der UNIFAC-Gleichung ab:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{Gleichung 43})$$

Der Oberflächenanteil Θ_m und der Molanteil X_m der Gruppe m wird folgendermaßen berechnet:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (\text{Gleichung 44})$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (\text{Gleichung 45})$$

Die Gruppenwechselwirkungsparameter a_{nm} zwischen den Hauptgruppen n und m sind in der Ψ_{nm} -Funktion enthalten.

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \quad (\text{Gleichung 46})$$

Für jede Hauptgruppenkombination werden zwei Wechselwirkungsparameter (a_{nm} und a_{mn}) an experimentelle Phasengleichgewichtsdaten angepasst [30]. Zur Anpassung mit der UNIFAC-Methode werden Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (VLE) und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ^∞) verwendet. Definitionsgemäß sind die Wechselwirkungsparameter zwischen den Untergruppen einer Hauptgruppe gleich Null.

3.2.4.2 Modified UNIFAC (Dortmund)

Zur Behebung der Schwächen der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC, der Vorausberechnung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ^∞) und von Mischungsenthalpien (h^E) [25, 31, 32] sowie der Beschreibung asymmetrischer Systeme, schlugen Weidlich und Gmehling die Methode Modified UNIFAC (Dortmund) vor. Diese enthält zur besseren Beschreibung der Grenzkoeffizienten und asymmetrischer Systeme einen modifizierten Volumenquotient V_i' im kombinatorischen Term [31]:

$$\ln \gamma_i^c = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (\text{Gleichung 47})$$

$$\text{mit: } V_i' = \frac{r_i^{\frac{3}{4}}}{\sum_j r_j^{\frac{3}{4}} x_j} \quad (\text{Gleichung 48})$$

Zudem konnte durch die Einführung der temperaturabhängigen Parameter b_{nm} und c_{nm} in Gleichung 46 eine erheblich verbesserte Beschreibung der Exzessenthalpien und damit der Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten erzielt werden:

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{(a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2)}{T}\right) \quad (\text{Gleichung 49})$$

Die Parameter können simultan an die verschiedensten Eigenschaften von Gemischen angepasst werden, u.a. Dampf-Flüssig-Gleichgewichte, azeotrope Daten, Exzessenthalpien, Grenzaktivitätskoeffizienten, Flüssig-Flüssig- und Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte. Mit der Dortmunder Datenbank (DDB) steht hierzu die weltweit größte Sammlung von experimentellen Reinstoff- und Gemischdaten zur Verfügung [33].

3.2.5 Gruppenbeitragszustandsgleichungen

Seit mehr als zwei Jahrzehnten wird auf Basis der grundlegenden Arbeiten von Huron und Vidal (Kapitel 3.2.3) verstärkt versucht, den erfolgreichen Einsatz der Gruppenbeitragsmethoden bei der Vorausberechnung von Phasengleichgewichten auf den überkritischen Bereich zu übertragen, um so die zeitaufwendige Neuanpassung von Wechselwirkungsparametern zu vermeiden. Die Nutzung bestehender Parametermatrizen von Gruppenbeitragsmethoden wie UNIFAC, Modified UNIFAC (Lyngby) oder ASOG führte zu Gruppenbeitragszustandsgleichungen mit breiten Anwendungsspektren. Wichtige Vertreter dieser Vorausberechnungsmethoden sind die Modelle PSRK [18] und VTPR [12].

3.2.5.1 Prädiktive Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (PSRK)

Die 1991 von Holderbaum und Gmehling vorgeschlagene Gruppenbeitragszustandsgleichung *PSRK* (predictive Soave-Redlich-Kwong) kombiniert die Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (*SRK*) mit der Gruppenbeitragsmethode original UNIFAC [18, 34]. Zur genauen Beschreibung der Reinstoffdampfdrücke dient die Mathias-Copeman- α -Funktion [35]:

$$\alpha(T_r) = \left[1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2, \quad T_r \leq 1 \quad (\text{Gleichung 50})$$

Im überkritischen Zustand werden die Parameter c_2 und c_3 gleich Null gesetzt, so dass der einfache Soave-Ansatz resultiert und eine sichere Extrapolation gewährleistet ist:

$$\alpha(T_r) = \left[1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2, \quad T_r \geq 1 \quad (\text{Gleichung 51})$$

Die Parameter c_1 , c_2 und c_3 können durch Anpassung an experimentelle Reinstoffdampfdruckdaten gewonnen werden. Wenn keine Parameter verfügbar

sind, kann der Parameter c_1 als Funktion des azentrischen Faktors ω abgeschätzt werden.

$$c_1 = 0.48 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2 \quad (\text{SRK}) \quad (\text{Gleichung 52})$$

Für den Parameter b der Mischung wird eine lineare Mischungsregel aus den Reinstoffdaten b_i eingesetzt:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{Gleichung 53})$$

Der Parameter a , der einen größeren Einfluss auf die Beschreibung des Phasengleichgewichts hat, wird mit Hilfe der für den Referenzdruck $P^{ref} = 1.013 \text{ bar}$ abgeleiteten PSRK- g^E -Mischungsregel berechnet, um so bereits bestehende, bei Normaldruck angepasste Wechselwirkungsparameter eines Aktivitätskoeffizientenmodells nutzen zu können.

$$\frac{a}{bRT} = \sum_i x_i \frac{a_{ii}}{b_i RT} - \frac{\frac{g_o^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i}}{0.64663} \quad (P^{ref} = 1.013 \text{ bar}) \quad (\text{Gleichung 54})$$

Im PSRK-Modell liefert die original UNIFAC-Methode den Ausdruck für die Gibbssche Exzessenthalpie (g_o^E). Dies erspart bis auf die neu eingeführten Gase die zeitaufwendige Neuanpassung der Wechselwirkungsparameter. In den letzten 20 Jahren wurden etwa 30 Gase als weitere Hauptgruppen in die PSRK-Matrix eingeführt.

Dem breiten Anwendungsgebiet für das PSRK-Modell stehen aber einige Modell-schwächen gegenüber. Die Mathias-Copeman- α -Funktion widerspricht der physikalischen Realität, weil der Funktionswert der α -Funktion bei der Extrapolation zu sehr hohen reduzierten Temperaturen wieder ansteigt. Meistens liegt dieser Bereich jedoch außerhalb des technischen Interesses. Die Beschreibung von Flüssigkeitsdichten reiner Stoffe und Gemische mit der Soave-Redlich-Kwong-Gleichung ist unbefriedigend. Darüber hinaus werden die bekannten Schwächen des UNIFAC-Modells bei der Vorausberechnung asymmetrischer Systeme, Exzessenthalpien und Grenzaktivitätskoeffizienten übernommen. Dies hängt wie bereits erwähnt im Wesentlichen mit der Tatsache zusammen, dass im UNIFAC-Modell nur temperaturunabhängige Wechselwirkungsparameter an Dampf-Flüssig-Gleichgewichte angepasst werden.

3.2.5.2 Volumentranslatierte Peng-Robinson-Zustandsgleichung (VTPR)

Ahlers stellte zur Minimierung der Schwächen des PSRK-Modells eine Gruppenbeitragszustandsgleichung vor, die auf der Peng-Robinson-Zustandsgleichung basiert [12]. Außerdem griff er den Vorschlag von Peneloux auf, bei dem für jede Temperatur dem berechneten Volumen der Zustandsgleichung ein dritter, konstanter Parameter c additiv hinzugefügt wird [36]. Diese Volumentranslation hat keinen Einfluss auf die Phasengleichgewichtsberechnung:

$$P = \frac{RT}{(v+c-b)} - \frac{a(T)}{(v+c)(v+c+b)+b(v+c-b)} \quad (\text{Gleichung 55})$$

Der Translationsparameter c dient der genaueren Abbildung des experimentellen Volumens eines Reinstoffes bei einer definierten Temperatur.

$$C = v_{calc} - v_{exp}, T_r = 0.7 \quad (\text{Gleichung 56})$$

Wenn keine experimentellen Flüssigkeitsdichten vorhanden sind, kann man den Translationsparameter c auch aus kritischen Daten mit der folgenden Gleichung ermitteln:

$$c = -0.252 \frac{R \cdot T_c}{P_c} (1.5448 z_c - 0.4024) \quad (\text{Gleichung 57})$$

mit z_c als kritischen Kompressibilitätsfaktor:

$$z_c = \frac{P_c v_c}{R T_c} \quad (\text{Gleichung 58})$$

Diese volumentranslatierte Peng-Robinson-Zustandsgleichung (VTPR) erlaubt eine zufriedenstellende Beschreibung von Flüssigkeitsdichten bis zu einer reduzierten Temperatur von 0.8. Größere Abweichungen treten bei reduzierten Temperaturen zwischen 0.8 und 1.0 auf, da in der Nähe des kritischen Punktes eine starke Änderung der Dichte als Funktion der Temperatur zu beobachten ist [12].

Die Parameter a und b der Reinstoffe werden gemäß Gleichung 28 und 29 aus kritischen Daten berechnet.

Zur Beschreibung der Dampfdruckkurve wird im VTPR-Modell die dreiparametrische Twu-Bluck-Cunningham-Coon- α -Funktion verwendet, die sich aus einer Wahrscheinlichkeitsverteilung herleitet und alle in Kapitel 3.2.2 genannten Kriterien erfüllt [12, 37, 38].

$$\alpha(T_r) = T_r^{N(M-1)} \exp[L(1 - T_r^{MN})]; T_r \leq 1 \quad (\text{Gleichung 59})$$

Die Parameter L , M und N werden an experimentelle Reinstoffdampfdrücke angepasst.

Wenn keine experimentellen Dampfdruckdaten vorhanden sind oder sich die Komponente im überkritischen Zustand befindet, kann eine generalisierte Form der α -Funktion eingesetzt werden. Der $\alpha(T_r)$ -Funktionswert setzt sich dann mittels des azentrischen Faktors in folgender Weise zusammen:

$$\alpha(T_r) = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}); T_r > 1 \quad (\text{Gleichung 60})$$

mit

$$\alpha^{(0)} = T_r^{N(M-1)} \exp[L(1 - T_r^{MN})] \quad (\text{Gleichung 61})$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{N(M-1)} \exp[L(1 - T_r^{MN})] \quad (\text{Gleichung 62})$$

Die Korrelation der L -, M - und N -Parameter für ca. 40 Komponenten lieferte die generalisierten Parameter L_{gen} , M_{gen} und N_{gen} , die für den unterkritischen Zustand ($T_r < 1$) in **Tabelle 1** aufgelistet sind. Weiterhin sind die entsprechenden Parameter für den überkritischen Zustand ($T_r > 1$) aufgeführt, die von Twu übernommen wurden.

Tabelle 1: Generalisierte Twu- α -Parameter der Peng-Robinson-Zustandsgleichung für den unter- und überkritischen Bereich

Generalisierte α -Parameter	$T_r \leq 1$		$T_r > 1$	
	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
L_{gen}	0.125283	0.511614	0.401219	0.024955
M_{gen}	0.911807	0.784054	4.963070	1.248089
N_{gen}	1.948150	2.812520	- 0.2	- 8.0

Die im VTPR-Modell verwendeten a - und b -Mischungsregeln [39] ermöglichen eine verbesserte Wiedergabe der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte asymmetrischer Systeme:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_{ii}}{b_i} - \frac{g_{res}^E}{0.53087} \quad (P^{ref} = 1.013 \text{ bar}) \quad (\text{Gleichung 63})$$

$$\text{und } b = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot b_{ij} \quad (\text{Gleichung 64})$$

$$\text{mit } b_{ij}^{\frac{3}{4}} = \frac{b_i^{\frac{3}{4}} + b_j^{\frac{3}{4}}}{2} \quad (\text{Gleichung 65})$$

Neben dem Exponenten $\frac{3}{4}$ in Gleichung 65 wurde die ψ_{nm} -Funktion von der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) übernommen:

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right) \quad (\text{Gleichung 66})$$

Mit Hilfe dieses flexibleren Ansatzes im Vergleich zur UNIFAC-Methode (Gleichung 49) kann die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten zuverlässig wiedergegeben werden.

Anders als bei der Gruppenbeitragszustandsgleichung PSRK können beim VTPR-Modell die Parameter der bestehenden Modified UNIFAC-Matrix nicht übernommen werden, weil nur noch der Restanteil g_{res}^E eingeht und nicht mehr die gesamte Exzessenthalpie g^E . Das ist auch die größte Schwäche dieses Modells, weil die Gruppenwechselwirkungsparameter zeitaufwendig neu angepasst werden müssen.

Tabelle 2: Übersicht über das PSRK- und VTPR-Modell

Modul	PSRK-Modell	VTPR-Modell
Zustands- gleichung	Soave-Redlich-Kwong: $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}$	volumentranslatierte Peng-Robinson: $P = \frac{RT}{(v+c-b)} - \frac{a(T)}{(v+c)(v+c+b)+b(v+c-b)}$
α -Funktion	Mathias-Copeman: polynomischer Soave-Ansatz	Twu: Exponentialfunktion
a -Mischungs- regel	PSRK- g^E -Mischungsregel: $\frac{a}{bRT} = \sum_i x_i \frac{a_{ii}}{b_i RT} - \frac{\frac{g_0^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i}}{0.64663}$	VTPR- g^E -Mischungsregel: $\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_{ii}}{b_i} - \frac{g_{res}^E}{0.53087}$
b -Mischungs- regel	$b = \sum_i x_i b_i$	$b_{ij}^{3/4} = \frac{b_i^{3/4} + b_j^{3/4}}{2}; \quad b = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot b_{ij}$
g^E - Information	UNIFAC: $g_0^E = g_{comb}^E + g_{res}^E$ temperaturunabhängige Wechselwirkungsparameter	Restanteil des Modified UNIFAC- Modells: $g_0^E = g_{res}^E$ temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter
Datenbasis	Dampf-Flüssig- und Gas- Flüssig-Gleichgewichtsdaten	Dampf-Flüssig-, Gas-Flüssig-, Fest- Flüssig-Gleichgewichtsdaten eutektischer Systeme, Exzessenthalpien, Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

3.3 Löslichkeit in überkritischen Fluiden

Die experimentell ermittelten Löslichkeiten wenig flüchtiger Komponenten sind in überkritischen Gasen viel höher als die mit dem Raoultischen Gesetz abgeschätzten Werte [2].

3.3.1 Grundlagen

Zur Vorhersage der Löslichkeit von kondensierten, schwerflüchtigen Komponenten in überkritischen Lösungsmitteln gibt es mehrere unterschiedliche Vorgehensweisen. Da überkritische Fluide die Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen besitzen, können auch in der theoretischen Behandlung der Löslichkeit zwei Wege eingeschlagen werden. Der seltenere Weg ist die Möglichkeit, das überkritische Fluid als expandierte Flüssigkeit zu behandeln. Dies wurde 1979 von Mackay und Paulaitis vorgeschlagen. Diese vorgeschlagene Methode eignet sich zur Bestimmung von Löslichkeiten schwersiedender Komponenten in überkritischen Gasen, wenn die Systembedingungen nicht weit vom kritischen Punkt des überkritischen Fluids entfernt liegen [40].

Wenn die Prozessbedingungen fernab des kritischen Punktes sind, hat sich die Bestimmung der Löslichkeit von Schwersiedern in überkritischen Fluiden als komprimiertes Gas durchgesetzt, da diese Methode sowohl in der Nähe des kritischen Punktes als auch entfernt vom kritischen Punkt anwendbar ist.

3.3.2 Überkritisches Fluid als komprimiertes Gas

Wenn der Schwersieder flüssig vorliegt, kann das Isofugazitätskriterium mit Hilfe des φ - φ -Ansatzes für beide Komponenten gelöst werden:

$$f_i^L = f_i^V \quad (\text{Gleichung 67})$$

$$x_i \varphi_i^L = y_i \varphi_i^V \quad (\text{Gleichung 13})$$

Wenn der Schwersieder als reiner Feststoff vorliegt und die Löslichkeit des überkritischen Fluids im Feststoff vernachlässigt wird, muss die Isofugazitätsbeziehung lediglich für den Schwersieder (Komponente 2) betrachtet werden.

$$f_2^S = f_2^V \quad (\text{Gleichung 68})$$

Weil der Molenbruch gleich Eins ist ($x_2^S = 1$), ergibt sich:

$$f_2^S = f_2^{OS} = \varphi_2^S P_2^{sub} P_o y_2 \quad (\text{Gleichung 69})$$

$$f_2^V = y_2 \phi_2^V P \quad (\text{Gleichung 70})$$

$$\phi_2^S P_2^{sub} P o y_2 = y_2 \phi_2^V P \quad (\text{Gleichung 71})$$

Da der Sättigungsfugazitätskoeffizient ϕ_2^S des Feststoffes bei niedrigen Sublimationsdrücken nahezu gleich Eins ist, ergibt sich eine einfache Gleichung für die Berechnung der Löslichkeit von Feststoffen in überkritischen Fluiden.

$$y_2 = \frac{P_2^{sub} \cdot P o y_2}{\phi_2^V \cdot P} \quad (\text{Gleichung 72})$$

Nach obiger Gleichung hängt die Löslichkeit eines Feststoffes in einem überkritischen Fluid vom Gesamtdruck, dem Sublimationsdruck des Feststoffes, dessen Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase sowie dem Poynting-Faktor ab, der den Einfluss des Druckes auf die Fugazität des reinen Feststoffes beschreibt (s. Gleichung 11).

3.3.3 Einflüsse auf die Vorhersage der Löslichkeit von Schwersiedern in überkritischen Fluiden

In den folgenden Abschnitten soll der Einfluss verschiedener Größen auf die Qualität der Vorhersage von Hochdruckphasengleichgewichten mit Feststoffen näher erläutert werden, u.a. den des

- Fugazitätskoeffizienten, der die Realität in der Gasphase erfasst,
- Poynting-Faktors als Funktion verschiedener Feststoffdichten und
- Sublimationsdrucks, der auf verschiedenen Wegen berechnet werden kann.

Dass die Güte von Vorhersagen nicht nur durch obige Faktoren, sondern auch durch Qualitätsunterschiede in den experimentellen Löslichkeitsdaten von Schwersiedern in überkritischen Gasen beeinflusst wird, wird am Ende dieses Kapitels gezeigt.

3.3.3.1 Einfluss von Zustandsgleichung und Poynting-Faktor

Abbildung 7 zeigt am Beispiel der Löslichkeit von Phenanthren in überkritischem Kohlendioxid, dass bei hohen Drücken ohne Berücksichtigung der Gasphasenrealität die Löslichkeit um den Faktor 10^{-4} bis 10^{-5} zu klein berechnet wird. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass der Fugazitätskoeffizient des Schwersieders in der Gasphase nicht wie bei niedrigen Drücken (< 10 bar) Werte um Eins annimmt (ideales Verhalten), sondern Werte in der Größenordnung von 10^{-4} bis 10^{-5} . Der Fugazitätskoeffizient kann mit Hilfe einer Zustandsgleichung wie z.B. VTPR berechnet werden.

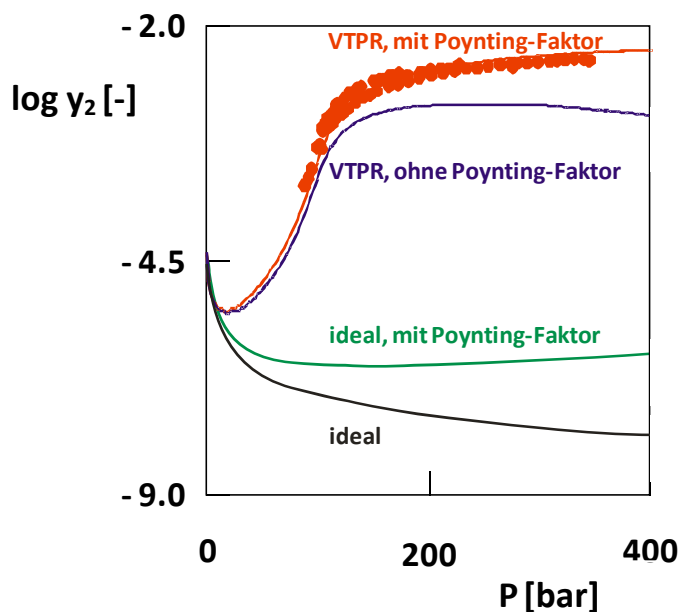


Abbildung 7: Einfluss der Zustandsgleichung und des Poynting-Faktors auf die Löslichkeitsberechnung von Phenanthren (2) in überkritischem Kohlendioxid (1) bei 50 °C [41]

Weiterhin wird aus **Abbildung 7** ersichtlich, dass bei hohen Drücken neben der Gasphasenrealität auch der Poynting-Faktor nicht vernachlässigt werden darf. Unter Berücksichtigung aller Terme liefert die Vorhersage mit dem VTPR-Modell für das betrachtete System quantitativ sehr gute Ergebnisse [41].

3.3.3.2 Berechnung des Sublimationsdruckes mit Zustandsgleichungen

Da die Löslichkeit eines Feststoffes (Komponente 2) in einem überkritischen Gas direkt proportional zum Sublimationsdampfdruck P_2^{sub} ist (siehe Gleichung 72), ist eine genaue Beschreibung dieser Reinstoffgröße Grundvoraussetzung für eine zuverlässige Vorausberechnung der Löslichkeit.

Wenn experimentelle Daten guter Qualität zur Verfügung stehen, ist eine Korrelation der Sublimationsdrücke mit der Antoine-Gleichung möglich.

$$P_2^{sub} = 10^{\left(A - \frac{B}{T + C}\right)} \quad (\text{Gleichung 73})$$

Sobald aber der korrelierte Bereich verlassen wird oder keine oder nur sehr schlechte experimentelle Daten zur Verfügung stehen, muss der Sublimationsdruck möglichst gut abgeschätzt oder vorhergesagt werden.

Dazu kann man von einem thermodynamischen Kreisprozess ausgehen, der den Übergang vom reinen Feststoff (Zustand 1 in **Abbildung 8**) zur unterkühlten Flüssigkeit (hypothetischer Zustand 2) beschreibt.

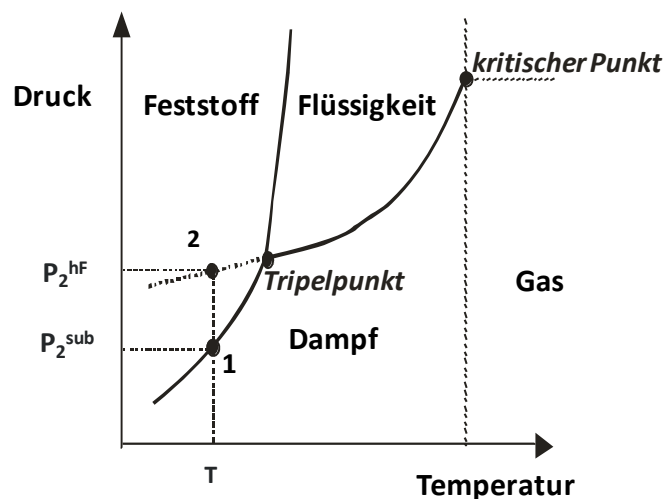


Abbildung 8: Phasendiagramm zur Erläuterung des Kreisprozesses

Bei einer gegebenen Temperatur T gilt für die Änderung der Gibbsschen Enthalpie beim Übergang vom Feststoff zur unterkühlten Flüssigkeit:

$$\Delta g = RT \ln \frac{f_2^{ol}}{f_2^{os}} \quad (\text{Gleichung 74})$$

Zur Berechnung des Sublimationsdampfdrucks P_2^{sub} muss ein analytischer Ausdruck für das Verhältnis der Standardfugazitäten in flüssiger und fester Phase des Schwersieders f_2^{ol}/f_2^{os} gefunden werden. Ausgangspunkt hierzu ist der in **Abbildung 9** gezeigte thermodynamische Kreisprozess [6, 49].

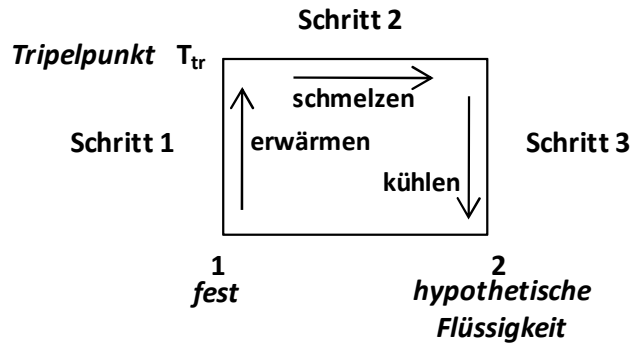


Abbildung 9: Kreisprozess zur Berechnung des Verhältnisses der Standardfugazitäten

Aus diesem Kreisprozess wird ersichtlich, dass sich die Änderung der Gibbsschen Enthalpie aus den drei Teilschritten Erwärmen des Feststoffes, Schmelzen und Abkühlen der Flüssigkeit zusammensetzt. Ausgehend von der Gibbs-Helmholtz-Beziehung

$$\Delta g = \Delta h - T \Delta s \quad (\text{Gleichung 75})$$

müssen die Enthalpie- und Entropiebeiträge dieser drei Teilschritte berechnet werden. Für die Enthalpieänderung ergibt sich:

$$\Delta h = \int_{T_{tr}}^T c_{p,2}^S dT + \Delta h_{m,T_{tr},2} + \int_{T_{tr}}^T c_{p,2}^L dT = \Delta h_{m,T_{tr},2} + \int_{T_{tr}}^T \Delta c_{p,2} dT \quad (\text{Gleichung 76})$$

Dabei stellt $\Delta h_{m,tr,2}$ die Schmelzenthalpie am Tripelpunkt, $T_{tr,2}$ die Tripelpunkttemperatur und $\Delta c_{p,2}$ die Differenz der Wärmekapazitäten in der flüssigen und der festen Phase dar ($\Delta c_{p,2} = c_{p,2}^L - c_{p,2}^S$). Auf gleiche Weise lässt sich die Entropieänderung formulieren:

$$\Delta s = \frac{\Delta h_{m,T_{tr},2}}{T_{tr}} + \int_{T_{tr}}^T \frac{\Delta c_{p,2}}{T} dT \quad (\text{Gleichung 77})$$

Unter der einfachen Annahme, dass die Differenz der molaren Wärmekapazitäten $\Delta c_{p,2}$ im betrachteten Temperaturbereich konstant und die Schmelztemperatur gleich der Tripelpunkttemperatur ist, ergibt sich:

$$\ln \frac{f_2^{ol}}{f_2^{os}} = \frac{\Delta h_{m,T_{tr},2}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m,2}} \right) + \frac{1}{RT} \int_{T_{m,2}}^T \Delta c_{p,2} dT - \int_{T_{m,2}}^T \frac{\Delta c_{p,2}}{RT} dT \quad (\text{Gleichung 78})$$

Unter der Annahme, dass der erste Term den größten Beitrag leistet und die letzten zwei Terme sich annähernd gegenseitig aufheben, ergibt sich für das Reinstofffugazitätsverhältnis folgende Gleichung:

$$\ln \frac{f_2^{ol}}{f_2^{os}} = \frac{\Delta h_{m,T_{m,2}}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m,2}} \right) \quad (\text{Gleichung 79})$$

Mit folgenden Annahmen

$$f_2^{os} \cong P_2^{sub}$$

$$f_2^{ol} \cong P_2^{hF}$$

erhält man aus Gleichung 79 folgenden Ausdruck, wobei P_2^{sub} der Sublimationsdruck des Schwersieders ist und P_2^{hF} der Sättigungsdampfdruck der unterkühlten Flüssigkeit:

$$P_2^{sub} = \frac{P_2^{hF}}{\exp \left(\frac{\Delta h_{m,T_{m,2}}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m,2}} \right) \right)} \quad (\text{Gleichung 80})$$

Der Sublimationsdruck kann als eine Art korrigierter Druck des Sättigungsdampfdruckes der unterkühlten Flüssigkeit aufgefasst werden. Der Dampfdruck der unterkühlten Flüssigkeit P_2^{hF} ergibt sich aus der Extrapolation der Sättigungsdampfdruckkurve und kann z.B. mit einer Zustandsgleichung wie PSRK oder VTPR berechnet werden (**Abbildung 10**).

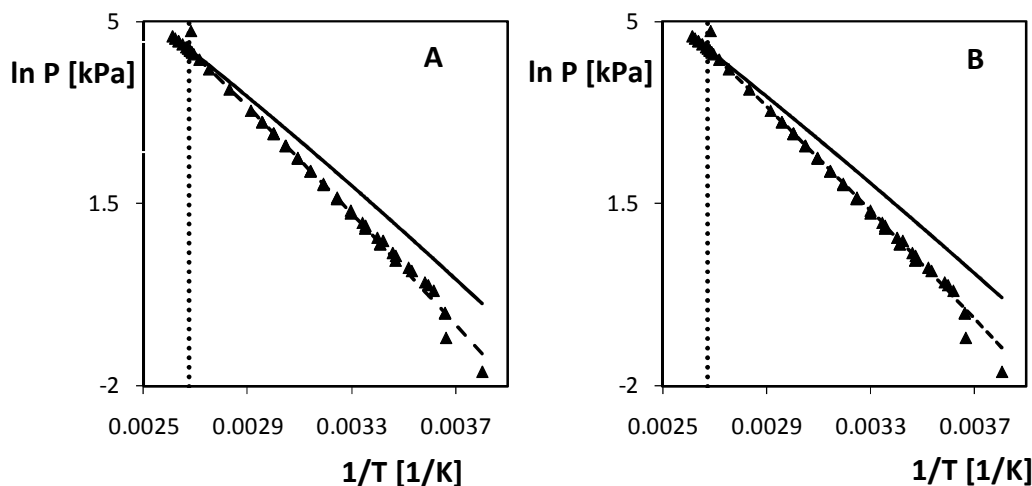


Abbildung 10: Berechnung des Sättigungsdampfdrucks der unterkühlten Flüssigkeit P_2^{hF} am Beispiel von 2,2,3,3-Tetramethylbutan; (.....): Kehrwert der Schmelztemperatur; ▲: experimentelle Daten [33];

A: VTPR-Zustandsgleichung (—): unterkühlte Flüssigkeit, (---): Sublimationsdruckkurve

B: PSRK-Zustandsgleichung (—): unterkühlte Flüssigkeit, (---): Sublimationsdruckkurve.

Auf Basis der Gleichung 80 wurde mit beiden Modellen für verschiedene Komponenten die Sublimationsdrücke ohne und mit Berücksichtigung der Differenz der Wärmekapazitäten berechnet:

$$P_2^{sub} = \frac{P_2^{hF}}{\exp\left(\frac{\Delta h_{m,T_m,2}}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_m}\right) - \frac{\Delta c_{p,2}(T_m - T)}{RT} + \frac{\Delta c_{p,2}}{R} \ln \frac{T_m}{T}\right)} \quad (\text{Gleichung 81})$$

Die relative absolute Abweichung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$rel. Abw. = 100 \cdot \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left| \frac{P_{k,i}^{sub,exp} - P_{k,i}^{sub,ber}}{P_{k,i}^{sub,exp}} \right| \quad (\text{Gleichung 82})$$

Die so ermittelten Abweichungen wurden mit den Resultaten verglichen, die sich aus der Korrelation experimenteller Sublimationsdrücke mit Hilfe der Antoine-Gleichung ergeben. Die Anzahl der Komponenten, von denen es sowohl experimentelle Sublimationsdrücke als auch experimentell ermittelte Wärmekapazitäten in der flüssigen und festen Phase gibt, ist überschaubar. In **Tabelle 3** sind für 16 chemisch sehr unterschiedliche Komponenten die Resultate für beide Zustandsgleichungen ohne (Gleichung 80) und mit Berücksichtigung der Wärmekapazität (Gleichung 81) aufgelistet sowie die Abweichungen, die aus der Korrelation mit der Antoine-Gleichung (s. Gleichung 73) resultieren.

Die zur Berechnung des Sublimationsdruckes nach Gleichung 81 benötigte Differenz der Wärmekapazitäten Δc_p zwischen fester und flüssiger Phase wurde für die verschiedenen Komponenten grafisch ermittelt. Dazu wurden die experimentell ermittelten Wärmekapazitäten in der festen und flüssigen Phase [33] gegen die Temperatur aufgetragen. Die Regressionsgeraden durch diese Punkte des jeweiligen Zustandes wurden extrapoliert. Bei der Schmelztemperatur T_m wurde die Differenz der flüssigen und der festen Wärmekapazität $c_{p,L} - c_{p,S}$ gebildet. Genauer wird das Vorgehen von Hahnenkamp erläutert [42].

Tabelle 3: Abweichungen zwischen experimentellen und mit PSRK und VTPR vorausberechneten bzw. mit der Antoine-Gleichung korrelierten Sublimationsdrücken sowie den verwendeten Reinstoffdaten für 16 unterschiedliche Komponenten

Name	PSRK [%]	VTPR [%]	Δc_p	Δh_m	T_m	PSRK [%]	VTPR [%]	Antoine- Gleichung
	$\Delta c_p = 0$		[J/mol K]	[J/mol]	[K]	$\Delta c_p \neq 0$		[%]
Cyclohexan	1.31	2.12	17.98	2628.4	279.75	1.24	1.60	1.76
2-Methyl- naphthalin	26.54	15.68	24.81	11957	307.55	25.46	29.14	3.03
Naphthalin	10.86	15.01	4.699	19110	353.35	11.54	14.45	19.9
Ammoniak	8.27	12.18	21.43	5656.3	195.41	7.38	14.61	19.5
Thiophen	14.53	28.75	24.22	4964.7	233.75	16.88	26.86	3.06
Hexafluorbenzol	5.10	9.28	20.39	11590	278.23	4.99	7.34	7.26
1-Naphthol	84.66	9.29	53.62	22180	368.15	126.73	26.34	1.25
Benzoessäure	111.79	157.77	57.20	17440	395.55	5.38	21.18	9.45
Biphenyl	17.34	24.05	35.39	18580	341.95	21.54	28.94	12.4
Anthracen	182.98	53.02	12.50	28840	489.60	211.17	49.11	15.0
9H-Fluoren	8.72	78.91	40.65	18627	389.15	53.83	171.76	17.2
Fluoranthren	53.09	103.94	37.37	18858	380.95	51.81	111.56	18.0
2,3-Dimethyl- naphthalin	38.10	37.33	58.10	25084	377.15	26.78	25.82	8.08
2,6-Dimethyl- naphthalin	22.12	19.33	34.47	24284	383.15	21.62	20.17	11.0
2,7-Dimethyl- naphthalin	21.03	25.26	35.97	23333	369.15	7.00	7.13	3.99
Hexamethyl- cyclotrisiloxan	16.08	18.62	23.92	15490	337.15	15.70	18.28	9.09
mittlere rel. Abw.	38.91	38.16	-	-	-	38.07	35.89	10.0

Aus **Tabelle 3** ist zu erkennen, dass über alle Komponenten betrachtet im Mittel die Abweichungen mit PSRK und VTPR vergleichbar sind, wobei jedoch durchaus für einige Komponenten wie Anthracen, Benzoessäure oder 1-Naphthol signifikante Unterschiede auftreten. Weiterhin kann der Tabelle entnommen werden, dass die Berücksichtigung der Wärmekapazitäten für beide Modelle nur eine geringfügig verbesserte Beschreibung der Sublimationsdrücke bewirkt.

Allerdings beobachtet man auch hier für einzelne Komponenten sowohl eine deutlich verbesserte Beschreibung (z.B. Benzoessäure) als auch den umgekehrten Effekt (z.B. 9H-Fluoren). Dies könnte vermutlich entweder auf eine mangelnde

Qualität der in die Berechnung einfließenden experimentellen Reinstoffgrößen T_m , Δh_m und Δc_p oder der experimentellen Sublimationsdrücke zurückzuführen sein. In der Regel kann jedoch die Berücksichtigung der Wärmekapazitätsdifferenz vernachlässigt werden, zumal die benötigten experimentellen Daten zumeist nicht zur Verfügung stehen.

Im Vergleich zu PSRK und VTPR liefert die Antoine-Gleichung mit einer relativen Abweichung von ca. 10% eine deutlich bessere Wiedergabe der Sublimationsdrücke. Deshalb sollte eine Dampfdruckgleichung wie Antoine bevorzugt werden, um den zur Berechnung von Feststofflöslichkeiten in überkritischen Fluiden benötigten Sublimationsdruck zu bestimmen. Sind aber keine experimentellen Daten vorhanden, ist eine halbwegs zuverlässige Abschätzung des Sublimationsdrucks mit einer Zustandsgleichung unter Berücksichtigung der Gleichung 80 bzw. Gleichung 81 möglich, sofern die benötigten Reinstoffgrößen vorhanden und von hinreichend guter Qualität sind.

3.3.3.3 Qualität von Löslichkeitsdaten aus der Literatur

Abweichungen können nicht nur aufgrund einer schlechten Beschreibung mit verschiedenen Modellen verursacht werden, sondern auch durch schlechte experimentelle Daten. Dies können sowohl experimentelle Streuungen als auch systematische Messfehler sein.

Dies soll beispielhaft für die Löslichkeit von Palmitinsäure in Kohlendioxid bei 45 °C gezeigt werden (**Abbildung 11**). In dem Diagramm sind die experimentell ermittelten Daten für die Löslichkeit von Palmitinsäure in Kohlendioxid dargestellt. Die von Kramer et al. [43] publizierten Daten weichen deutlich von den experimentellen Daten von Garlapati et al. [44], Gordillo et al. [45] und die während im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten [46] ab. Auffällig ist, dass die Werte für die Löslichkeit bis zu einem Faktor von vier auseinander liegen. Die Abweichungen zwischen den Daten von Garpati, Gordillo und Brandt und denen von Kramer nehmen mit steigendem Druck immer weiter zu.

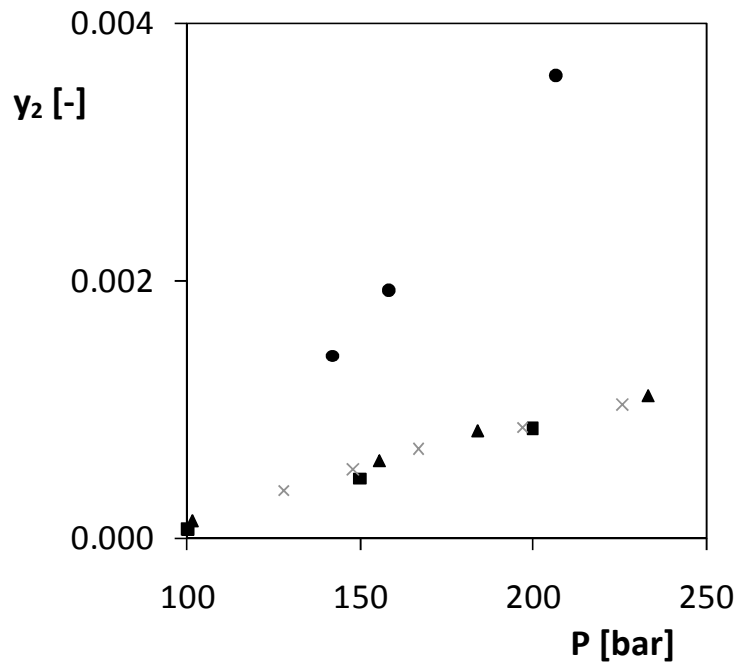


Abbildung 11: Experimentelle Löslichkeiten von Palmitinsäure (2) in Kohlendioxid (1) bei 45 °C verglichen mit Literaturdaten; x: Garlipati und Madras [44]; ■: Gordillo et al. [45]; ●: Kramer et al. [43]; ▲: eigene Messungen [46]

3.3.4 Korrelationen mit semi-empirischen Modellen

Neben der Vorausberechnung mit Zustandsgleichungen besteht auch die Möglichkeit, die Löslichkeit eines Feststoffes in einem überkritischem Fluid mit Hilfe semi-empirischer Modelle zu korrelieren. Diese im Vergleich zu Zustandsgleichungen wesentlich einfacher einsetzbaren Modelle basieren zumeist auf einer Beziehung zwischen der Dichte des überkritischen Fluids und der Feststofflöslichkeit. Die drei am häufigsten angewendeten semi-empirischen Gleichungen sind die von Bartle (1991), Chrastil (1982) und Méndez und Teja (1999) [47].

3.3.4.1 Binäres System aus Feststoff und überkritischem Fluid

Die Korrelation von Méndez und Teja stellt einen linearen Zusammenhang zwischen dem Verstärkungsfaktor (*engl. enhancement factor*) E und der Dichte des überkritischen Fluids ρ_1 her [48],

$$T \ln E = A + B \rho_1 \quad (\text{Gleichung 83})$$

wobei T die absolute Temperatur sowie A und B anpassbare Parameter sind. Der Verstärkungsfaktor E ist ein Maß für die Vergrößerung der Löslichkeit durch Druckerhöhung. Der Verstärkungsfaktor E nimmt bei sehr kleinen Drücken Werte nahe Eins an; die Löslichkeit ist dann nur auf den Sublimationsdruck zurückzuführen [49, 50].

Der Verstärkungsfaktor kann aus dem Isotugazitätskriterium abgeleitet werden (siehe Anhang **Erläuterung des Verstärkungsfaktors E**):

$$E = \frac{y_2 P}{P_2^{sub}} \quad (\text{Gleichung 84})$$

P ist der Systemdruck, y_2 der Molanteil vom Feststoff in der Gasphase und P_2^{sub} der Sublimationsdruck des Feststoffes.

Der Vorteil der Korrelation nach Méndez und Teja beruht darauf, dass die Löslichkeitsdaten y_2 bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Dichte ρ_1 auf eine Gerade fallen und somit die Parameter A und B temperaturunabhängig angepasst werden können (siehe **Abbildung 12**). Méndez und Teja stellten größere Abweichungen lediglich bei einer geringeren Dichte als der Hälfte der kritischen Dichte fest.

Die Korrelation von Méndez und Teja soll am Beispiel des Systems von *p*-Cumarsäure in Kohlendioxid gezeigt werden. Der für die Berechnung des Enhancement-Faktors benötigte Sublimationsdampfdruck wurde mit der Methode von Rarey und Nannoolal [51] abgeschätzt, die Dichte des Kohlendioxids bei den jeweiligen Drücken und Temperaturen mit einer von Wagner publizierten Zustandsgleichung [52].

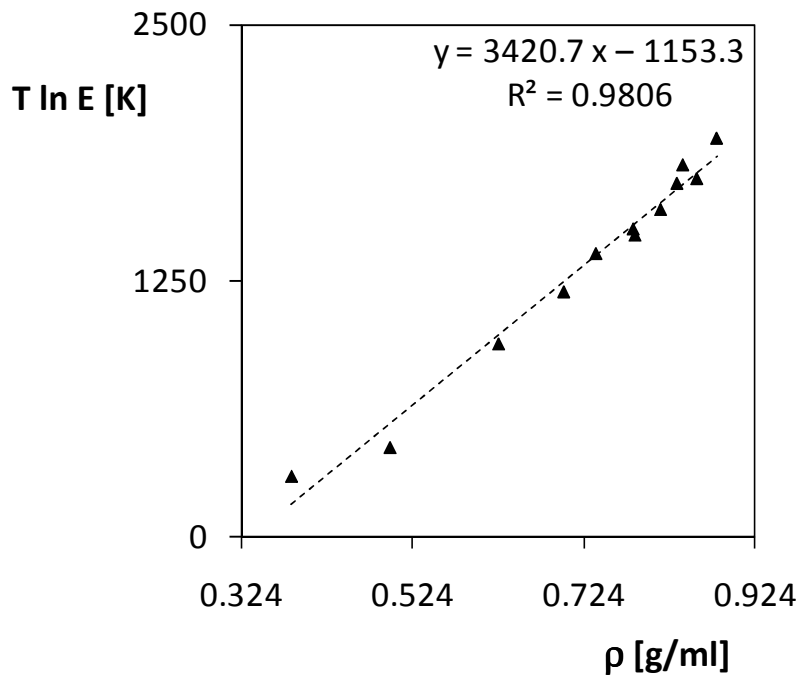


Abbildung 12: Korrelation des Systems *p*-Cumarsäure (2) + Kohlendioxid (1) mit der Methode nach Méndez und Teja. ▲: eigene Daten [53]

Die relative Abweichung der experimentellen und korrelierten Löslichkeiten werden mit der Gleichung 85 bestimmt:

$$rel. Abw. = 100 \cdot \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left| \frac{y_{k,2}^{exp} - y_{k,2}^{ber}}{y_{k,2}^{ber}} \right| \quad (\text{Gleichung 85})$$

Hierbei sind n die Anzahl der Messwerte, y^{ber} die berechnete Löslichkeit und y^{exp} die experimentell bestimmte Löslichkeit. Die Abweichungen der experimentell bestimmten Löslichkeit von *p*-Cumarsäure in Kohlendioxid bei 40 und 50 °C werden in der folgenden Tabelle mit den relativen Abweichungen der Literaturdaten verglichen. Zusätzlich wurden bei 45 °C im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Löslichkeiten korreliert.

Die folgende Tabelle gibt Aufschluss über die Abweichungen zwischen den experimentellen und mit der Méndez-Teja-Korrelation berechneten Werten. Neben Literaturdaten [54, 55] sind auch eigene Messwerte in die Anpassung eingeflossen. Die Abweichungen zwischen den in dieser Arbeit ermittelten Daten und den Literaturdaten liegen in der gleichen Größenordnung. Insbesondere die Abweichungen der von Murga et al. bestimmten Werte, welche mit einer Messapparatur ähnlicher Bauart bestimmt wurden, weisen sehr ähnliche Werte auf.

Tabelle 4: Durchschnittliche relative Abweichungen der experimentellen Daten von der Korrelation bei 40 und 50 °C

	$\vartheta = 40\text{ °C}$	$\vartheta = 45\text{ °C}$	$\vartheta = 50\text{ °C}$
	Abweichung [%]	Abweichung [%]	Abweichung [%]
eigene Messungen	15.3	12.6	18.7
Murga et al.	15.4	-	18.9
Choi et al.	18.6	-	14.4

3.3.4.2 Feststoff und überkritisches Fluid mit Cosolvens

Méndez und Teja haben auch zur Korrelation der Löslichkeit von Schwersiedern in überkritischen Gasen mit Cosolvenzen einen Lösungsweg vorgeschlagen [56]. Diese Korrelation leitet sich aus dem Henryschen Gesetz ab, ist temperaturunabhängig und hat folgende Form:

$$T \ln E = G' + H' \rho_1 + J' x_3 \quad (\text{Gleichung 86})$$

T ist die Temperatur, E der Enhancement-Faktor des Feststoffes, ρ_1 ist die reine Fluid-Dichte und x_3 ist der feststofffreie Molenbruch des Cosolvens, der maximal 12mol% betragen darf. G' , H' und J' sind von der Temperatur unabhängige, anpassbare Parameter. Die Mendez-Teja-Korrelation für den ternären Fall, d.h. bei Zusatz eines Cosolvens, soll anhand der Systeme Palmitinsäure in Kohlendioxid bei Gegenwart von Ethanol bzw. 2-Propanol (jeweils 3 und 6mol%) erläutert werden [46]. In diesem Fall wurde der zur Berechnung des Enhancement-Faktors benötigte Sublimationsdruck P_2^{sub} mit Hilfe der Antoine-Gleichung berechnet.

In **Abbildung 13** ist der linke Ausdruck der Korrelationsgleichung, d.h. $T \ln E$, gegen die Fluidichte ρ_1 aufgetragen. Auch bei Gegenwart eines Cosolvens zeigt sich eine nahezu lineare Abhängigkeit, die eine einfache Regression erlaubt.

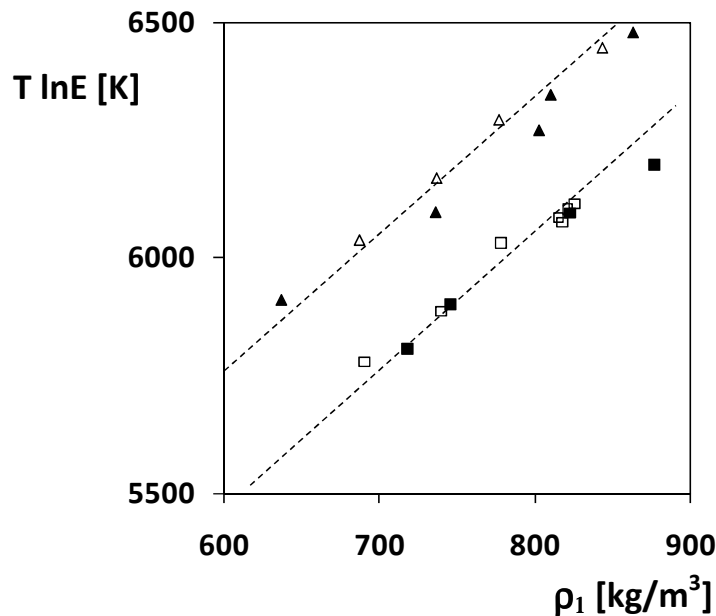


Abbildung 13: Löslichkeit von Palmitinsäure(2) in überkritischem Kohlendioxid(1) und Cosolvens (3). Experimentelle Daten [46]: (■) $x_{\text{EtOH}} = 0.03$; (□) $x_{2\text{-PrOH}} = 0.03$; (▲) $x_{\text{EtOH}} = 0.06$; (△) $x_{2\text{-PrOH}} = 0.06$. Die gestrichelte Linie zeigt die berechneten Daten mit der Méndez-Teja-Korrelation (Gleichung 86).

Für die Systeme Kohlendioxid (1) + Palmitinsäure (2) mit Ethanol (3) oder 2-Propanol (3) werden folgende Parameter erhalten $G' = 3474.555$, $H' = 2.879$ und $J' = 8545.698$. Die Anpassung mit dem geringsten Wert der Zielfunktion ist in **Abbildung 13** dargestellt. Es zeigt sich, dass alle Löslichkeitsisothermen in Abhängigkeit von der Menge des zugesetzten Cosolvens auf zwei Geraden zusammenfallen. Auf der einen Gerade befinden sich die Werte der Löslichkeiten mit 3mol% Cosolvens. Die Werte der Löslichkeiten mit 6mol% Cosolvens sind auf der anderen Gerade zu finden. Die Menge des Cosolvens führt somit zu einer Verschiebung der Löslichkeitsgerade. Die relative Abweichung zwischen den experimentell ermittelten und die durch die Méndez-Teja-Korrelation berechneten Daten beträgt im Mittel 8.5%. Somit können auf Grundlage bereits weniger Messdaten mit dieser einfachen Methode relativ komplexe Systeme korreliert werden.

4 Experimentelle Methoden zur Ermittlung von Phasengleichgewichten

4.1 Grundlagen

Zur Optimierung bestehender oder zur Entwicklung neuer industrieller Anwendungen mit überkritischen Fluiden werden zuverlässige experimentelle Daten zumeist bei relativ hohen Drücken benötigt. Da die experimentelle Bestimmung dieser thermodynamischen Eigenschaften schwierig und zeitaufwendig ist, sind publizierte Daten oft von zweifelhafter Qualität oder stehen häufig gar nicht erst zur Verfügung. Erschwerend kommt hinzu, dass die reine Vorhersage dieser Daten mit prädiktiven Modellen zur Simulation des betrachteten Prozesses nicht hinreichend genau ist. Die Auswahl der richtigen Apparatur bzw. Methode zur Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften sollte mit Bedacht erfolgen und hängt von verschiedenen Faktoren ab. Eine wichtige Rolle spielen dabei die chemische Natur und die physikalischen Eigenschaften der zu untersuchenden Stoffe oder Stoffgemische und die sich einstellenden Gleichgewichtsdrücke und -temperaturen [57].

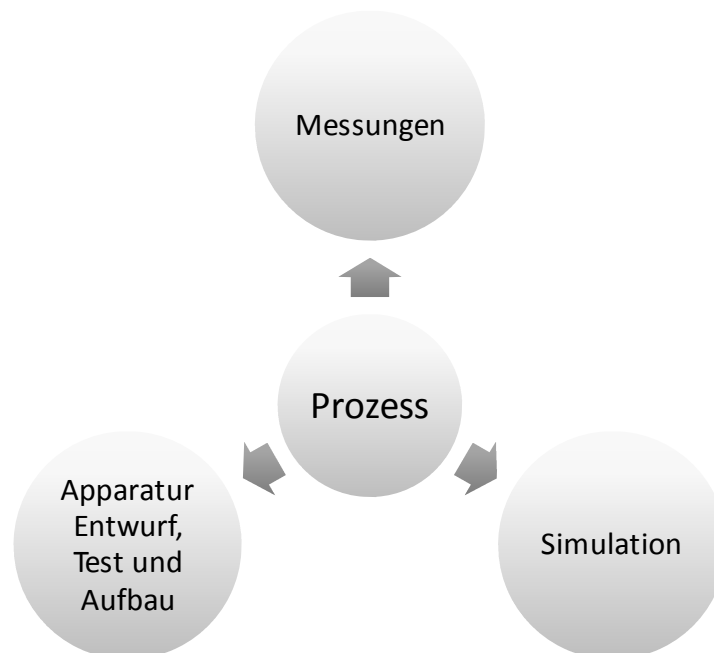


Abbildung 14: Schema zum Entwurf eines Prozesses [57]

Eine exzellente Messtechnik ist Voraussetzung für die Bestimmung zuverlässiger Daten. Die Wahl geeigneter Messgeräte für Temperatur, Druck, Volumen, Masse,

Zusammensetzung usw. ist dabei lediglich der erste Schritt. Zuverlässige Kalibrierungen dieser Messgeräte sind unumgänglich. Bei jeder Stufe der Arbeit muss der Experimentator sehr vorsichtig und wachsam gegenüber möglichen Fehlern sein, insbesondere bei computergestützten Messtechniken [57].

Eine Strategie kann es daher sein, Messungen mit verschiedenen Methoden durchzuführen und zu vergleichen, um z.B. systematische Fehler auszuschließen. Das Ziel einer Phasengleichgewichtsmessung ist es, die intensiven Variablen Temperatur, Druck und Zusammensetzung aller beteiligten Komponenten in den verschiedenen Phasen unter den Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts zu ermitteln. Nach der Gibbsschen Phasenregel sind in einem binären System bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die Konzentrationen der beiden Komponenten in den im Gleichgewicht stehenden Phasen festgelegt.

Die experimentellen Methoden zur Messung von Phasengleichgewichten bei hohen Drücken lassen sich aufgrund der Art der Bestimmung der Phasenzusammensetzung in zwei Klassen einteilen: a) die analytische (direkte Probenahme) und b) die synthetische Methode (indirekte Probenahme).

Bei den analytischen Methoden wird die Probenahme zur Analyse der Phasenzusammensetzung außerhalb des Systems verwirklicht oder unter geringem Druck innerhalb der eigentlichen Zelle. Dafür verwendet man physikalische Methoden der Analytik, wie zum Beispiel spektroskopische Methoden [58].

Bei der indirekten Methode wird eine Probe bekannter Zusammensetzung eingesetzt und das Verhalten der Phasen in einer Gleichgewichtszelle beobachtet. Dabei müssen keine Proben genommen werden, da die Zusammensetzung den Druck und die Temperatur des Systems bestimmt. Schließlich können die Temperatur und der Druck variiert werden, bis eine neue Phase beobachtet wird. Diese Methode kann aber nicht eingesetzt werden, wenn keine klare Phasentrennung z.B. aufgrund ähnlicher Dichten zu beobachten ist. Die Vorteile dieser Methode sind jedoch, dass die Daten schneller ermittelt werden können und der Kostenaufwand für die Apparaturen geringer ist.

Des Weiteren können die Messverfahren in statische und dynamische Methoden klassifiziert werden. Als statische Methoden bezeichnet man diejenigen Messverfahren, bei denen sich die Komponenten in einem geschlossenen und

konstanten Volumen befinden. Die benötigte Zeit zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts kann durch geeignete Vorgänge verkürzt werden, die den Stoffübergang verbessern wie z.B. einem Rührer oder durch Rezirkulation.

Wenn eine Phase die andere Phase durchdringen muss und sich das Gleichgewicht nach dem Durchgang zwischen den beiden Phasen eingestellt hat, handelt es sich um eine dynamische Methode. Die Ermittlung der Gleichgewichtsdaten mit der dynamischen Methode lässt sich schneller realisieren als mit statischen Methoden.

Die Wahl der Methode für die Bestimmung von Hochdruckphasengleichgewichten hängt stark vom System und den technischen Möglichkeiten ab. Bei der statischen Methode ist der Messfehler zwar geringer, aber sie kann nur für den Fall eingesetzt werden, wenn eine klare Phasengrenze vorhanden ist.

Die synthetischen Methoden haben den Vorteil, dass die Zusammensetzung der Phasen z.B. durch Wägung bekannt ist. Durch den Verzicht auf eine Analytik-Peripherie und den Wegfall der Kalibrierungen der analytischen Geräte zur Ermittlung der Phasenzusammensetzungen sind die Messungen mit dieser Methode nicht nur kostengünstiger, sondern auch genauer und weniger zeitintensiv.

4.2 Statisch-synthetische Methode

Die Löslichkeit und Dichte verschiedener organischer Säuren in überkritischem Kohlendioxid wurde bei 40 bis 55 °C in einem Druckbereich von 100 bis 250 bar gemessen. Des Weiteren wurde der Einfluss verschiedener Alkohole auf die Löslichkeit und Dichte von Palmitinsäure in Kohlendioxid untersucht. Die als Cosolvenzien verwendeten Alkohole wurden bei 40 °C mit einem Anteil von 3 oder 6mol% eingesetzt. Die Reinheit und Herkunft der jeweils eingesetzten Chemikalien sind der **Tabelle A.1** des Anhangs zu entnehmen.

Die Messungen wurden in einer statisch-synthetischen Saphirzelle ausgeführt. Die Konsistenzprüfung der ermittelten Daten wurde mit den Modellen von Méndez-Santiago und Teja durchgeführt, welche jeweils ein Modell für binäre Systeme und ein Modell für ternäre Systeme vorgeschlagen haben [48, 56] (s. Kapitel **3.3.4.1** und **3.3.4.2**).

4.2.1 Optische synthetisch-statische Methode

Die verwendete Saphirsichtzelle (Armines, Frankreich) hat ein inneres Volumen von ungefähr zehn Millilitern und ist mit einem Biegeschwinger (DMA 60/512P, Anton Paar) verbunden, der ein Fassungsvermögen von ca. einem Milliliter aufweist. Die Schwingungszeit wird mit einem Universalzähler (5313 A, HP) ermittelt. Die Temperatur der Sichtzelle wird mit einem Ofen (Spame) und die des Biegeschwingers durch ein Wasserbad (PolyScience) reguliert. Die Temperatur des Biegeschwingers wird mit einem Widerstandsthermometer STP1 (Pt100, Specitec) gemessen. Zwei weitere Temperaturfühler, STP2 und STP3 (Pt100, Specitec) ermitteln die Temperatur ober- und unterhalb der Saphir-Zelle. Der Zellendruck wird mit einem sich oberhalb der Zelle befindlichen kalibrierten Druckfühler (250, Sedeme) gemessen. Der Druckfühler ist mit einem digitalen Multimeter (34401A, HP) zum Auslesen der Daten verbunden. Eine Kamera, die sich vor dem Ofen befindet, erlaubt eine vergrößerte Sicht in die Saphir-Zelle, damit die entstehenden Kristalle deutlicher zu erkennen sind. **Abbildung 15** zeigt das komplette Schema des Aufbaus.

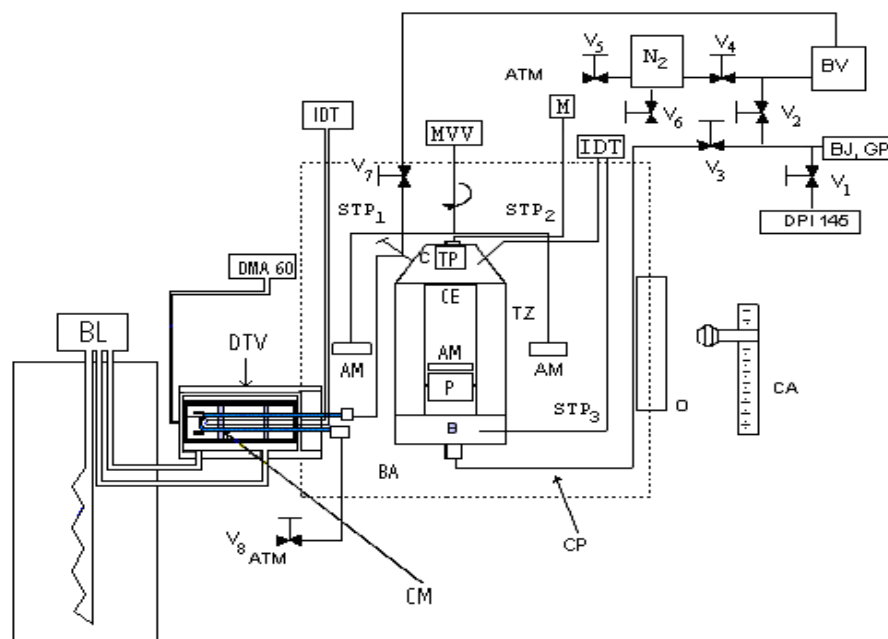


Abbildung 15: Schema der eingesetzten statisch synthetischen Apparatur: BA Ofen, CA Kamera, DMA 60 Frequenzmesser, DPI 145 digitale Druckanzeige, CE Saphir-Zelle, GP Gaskompressor, BJ manuelle Pumpe, BL Wasserbad, DTV Biegeschwinger, CM Messzelle, AM Magnet-Stab, TP Druckfühler, M Multimeter, STP Platinwiderstandsthermometer, IDT Temperaturanzeige, V_i Ventil, MVV Rührer, BV Vakuumpumpe, VA Beladungsventil, P Kolben, TZ Saphirröhre, B Unterstützungszylinder, C Deckel, CP Druckkreislauf, O Fenster.

Die Ermittlung der Dichte mit dem Biegeschwinger erfolgt indirekt. **Abbildung 16** zeigt den schematischen Aufbau eines Biegeschwingers. Er besteht aus einem U-Rohr, in dem sich die temperierbare Flüssigkeit befindet. Ein Isolierblock trennt das U-Rohr von der Umgebung. Die Schwingungen werden durch eine Magnetspule herbeigeführt, die unterhalb des U-Rohrs angebracht ist.

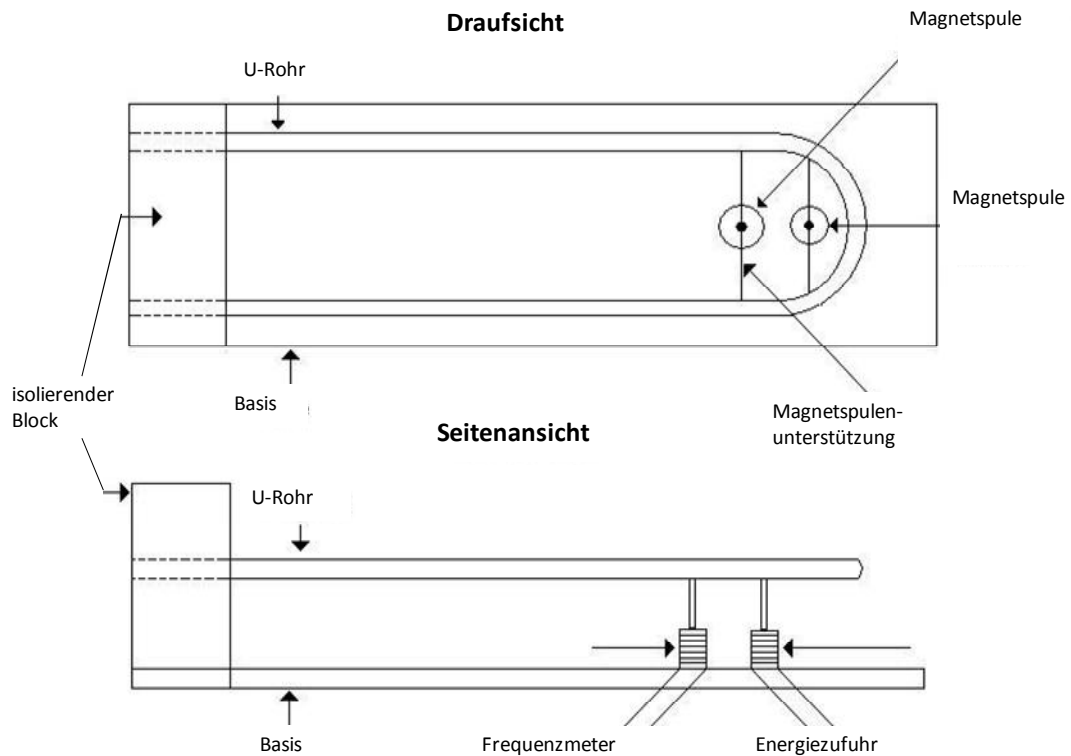


Abbildung 16: Biegeschwinger (*engl.* vibrating tube densimeter, VTD)

Eine schematische Darstellung der statischen Zelle zeigt **Abbildung 17**. Durch eine Kolbenpumpe kann das Gas (normalerweise Stickstoff) komprimiert und auch gedrosselt werden. Der Stempel trennt den Inhalt der Zelle vom Gas. Durch Drucksteigerung kann das Volumen der Zelle verkleinert, also der Druck erhöht werden. Wenn der Druck gedrosselt wird, vergrößert sich das Volumen der Zelle.

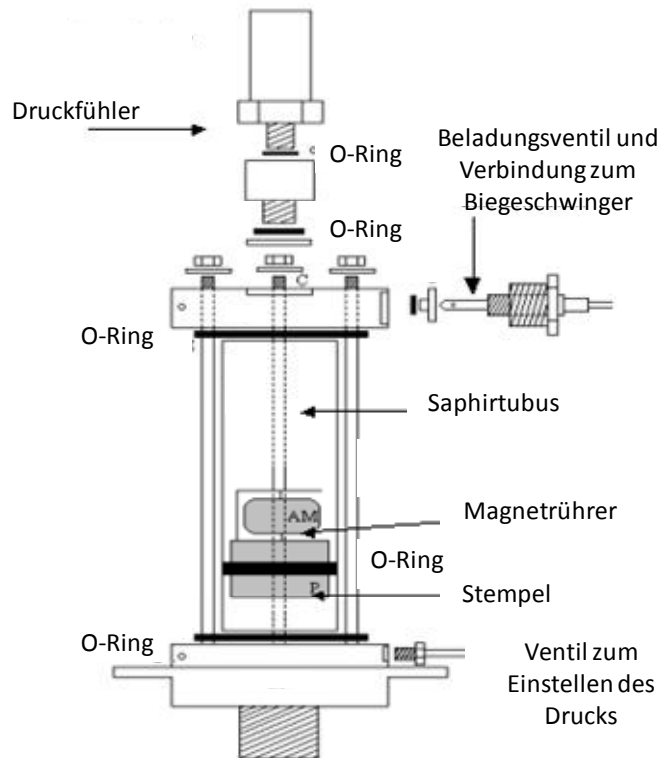


Abbildung 17: Schema der PVT-Zelle [59]

Abbildung 18 zeigt ein Foto der Bauteile der Saphir-Zelle:

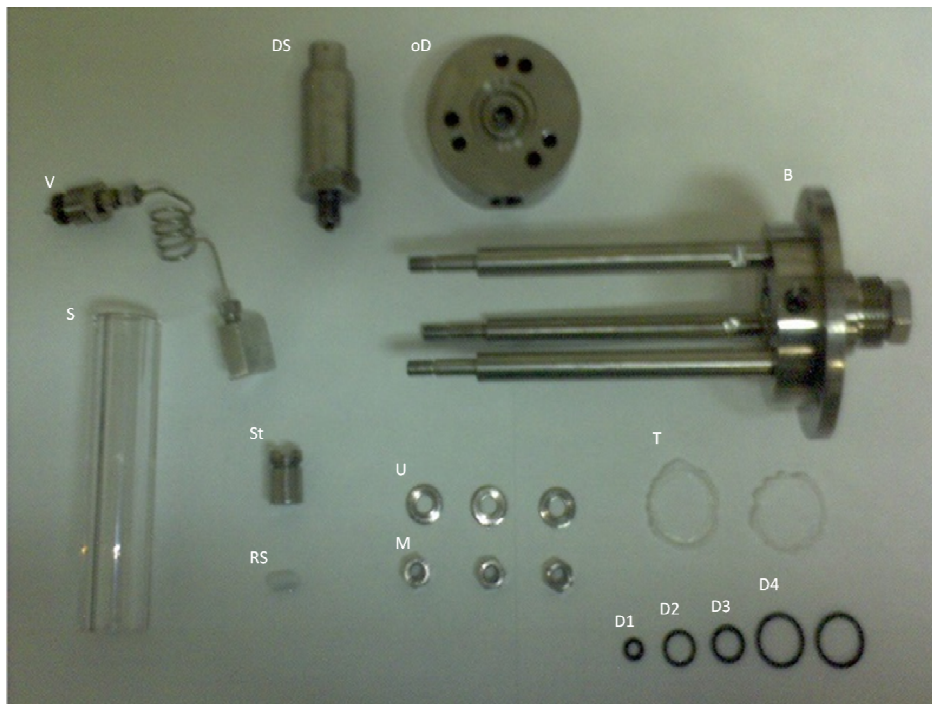


Abbildung 18: Bauteile der Sichtzelle: S, Saphirröhre; V, Beladungsventil; DS, Druckfühler; oD, oberer Deckel; B, Boden; St, Stempel; RS, Magnetührstab; D1, O-Ring des Beladungsventils; D2, O-Ring des Kolbens; D3, Druckfühler-O-Ring; D4, Dichtungen von Deckel und Boden; T, Teflon-Dichtungen für Deckel und Boden; U, Unterlegscheiben; M, Muttern.

Die Bestimmung der Löslichkeit eines Feststoffes in komprimierten Gasen und die Ermittlung der Dichten von Mischungen gelöster Feststoffe in komprimierten Gasen gliedern sich in drei Schritte: Die Beladung der Zelle, die Einstellung der Versuchsbedingungen und die Durchführung der eigentlichen Messung.

Im ersten Schritt wird die Zelle zur Bestimmung des Leergewichts evakuiert. Die Wägungen werden mit einer Vergleichswaage durchgeführt. Die Unsicherheit der Waage (MCA 1200, Sartorius) liegt in einem Bereich von 1×10^{-7} kg. Dabei werden sämtliche Wägungen bis zur Gewichtskonstanz in einem Bereich von 1×10^{-4} kg durchgeführt.

Dann wird die Zelle geöffnet, mit Feststoff beladen und unter ständigem Rühren wiederholt evakuiert und erneut gewogen, um den Anteil des Feststoffes zu bestimmen. Nach der Beladung mit dem Feststoff und gegebenenfalls mit dem Cosolvens erfolgt die Entgasung dieser Komponenten, und die Ermittlung der Gesamtmasse der Zelle wird gravimetrisch bestimmt.

Nachdem alle flüssigen oder festen Komponenten in die Zelle gegeben wurden, wird die Zelle mit flüssigem Kohlendioxid gefüllt. Dieser Vorgang wird mit einer Kolbenpumpe (Isco, 260 D) bei einem Arbeitsdruck von 150 bar durchgeführt. Das Gewicht des eingebrachten Kohlendioxids wird im Anschluss ebenfalls gravimetrisch ermittelt.

Nachdem die Zelle mit dem Biegeschwinger verbunden, evakuiert und auf Undichtigkeiten geprüft wurde, wird der Zelldruck in der Sicht-Zelle auf 250 bar erhöht. Dann wird das Beladungsventil, das sich zwischen Zelle und Biegeschwinger befindet, geöffnet und der Ofen gestartet, um die Zelle auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Anschließend wird mindestens drei Stunden gewartet, um sicher zu stellen, dass sich die Messbedingungen eingestellt haben. Anschließend wird der Druck schrittweise bis 30 bar oberhalb des geschätzten Löslichkeitsdruckes gesenkt. Dann wird der Druck noch einige Male um fünf bar, schließlich um drei bar und dann um 1.5 bar gesenkt. Mit Annäherung an den geschätzten Löslichkeitsdruck wird die Schrittweite des Druckes immer weiter verringert. Sobald der ausfallende Feststoff in der Zelle mit der Kamera beobachtet wird, erfolgt die Dokumentation des Drucks und der Temperatur. Dieser Punkt beendet die Messungen. Nach dem Abkühlen aller Teile auf Raumtemperatur werden die Einzelteile gereinigt.

Eine wichtige Voraussetzung für zuverlässige Messungen ist eine Kalibrierung der Messinstrumente. In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Kalibrierungen der eingesetzten Instrumente beschrieben, sowie die Apparaturen und die Methoden, um die verschiedenen Messungen zu verwirklichen.

4.2.2 Kalibrierung des Biegeschwingers

Für die Bestimmung der Hochdruckdichten von Kohlendioxid in binären oder ternären Mischungen ist es notwendig, die Konstanten des Biegeschwingers zu bestimmen. Hierzu kommt eine von Galicia-Luna vorgestellte Methode zum Einsatz [59]. Dabei werden an bestimmten Punkten mit zwei Standardsubstanzen, Wasser und Stickstoff, deren Dichte genau bekannt ist oder sehr gut korreliert werden kann, die Schwingungsfrequenzen ermittelt. Die beiden Substanzen werden dabei genau bei den Drücken und den Temperaturen vermessen, bei der dann auch die Testsubstanz vermessen werden soll. Der Temperaturbereich für Messungen mit dem Biegeschwinger liegt zwischen 40 und 60 °C und der Druck zwischen 10 bis 250 bar. Der Druck wird in Schrittweiten von 10 bar und die Temperatur in 5 °C-Schritten erhöht. Als Standardsubstanzen werden Stickstoff und Wasser eingesetzt. Die Dichte der Mischungen wird mit der folgenden Gleichung bestimmt [60]:

$$\rho_m(P,T) = \rho_{H_2O} + k(\tau_m^2 - \tau_{H_2O}^2) \quad (\text{Gleichung 87})$$

Die Dichte der Mischung (ρ_m) ist abhängig von der Dichte des Wassers ρ_{H_2O} sowie von der Schwingungsdauer der Mischung τ_m und des Wassers τ_{H_2O} . Die Konstante k wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$k = \frac{\rho_{H_2O} - \rho_{N_2}}{\tau_{H_2O}^2 - \tau_{N_2}^2} \quad (\text{Gleichung 88})$$

ρ_{N_2} und τ_{N_2} sind die Dichte und die Schwingungsdauer der Standardsubstanz Stickstoff. Die Dichte des Wassers wird korreliert mit der von Wagner und Pruß veröffentlichten Zustandsgleichung [52]. Die Dichte des Stickstoffs wird mit der von Span vorgestellten Zustandsgleichung berechnet [61].

4.2.3 Drucksensorkalibrierung

Die Kalibrierung des Drucksensors (SEDEME 250 bar) wird in dem gleichen Temperatur- und Druckbereich vorgenommen, in dem auch die Messungen durchgeführt werden. Zur Kalibrierung des Drucksensors wird eine Totlastdruckwaage (Desgranges & Huot Instruments, Modell 5304) eingesetzt. Diese Druckwaage arbeitet mit einer Präzision von $\pm 0.005\%$ im gesamten Druckbereich. Die Kalibrierungen werden von 313 bis 363 K bei einem Druck von bis zu 250 bar durchgeführt. Da für die Kalibrierung der atmosphärische Druck eine große Rolle spielt, wird der Luftdruck mit einem Barometer (DRUCK, Modell DPI-141) aufgezeichnet.

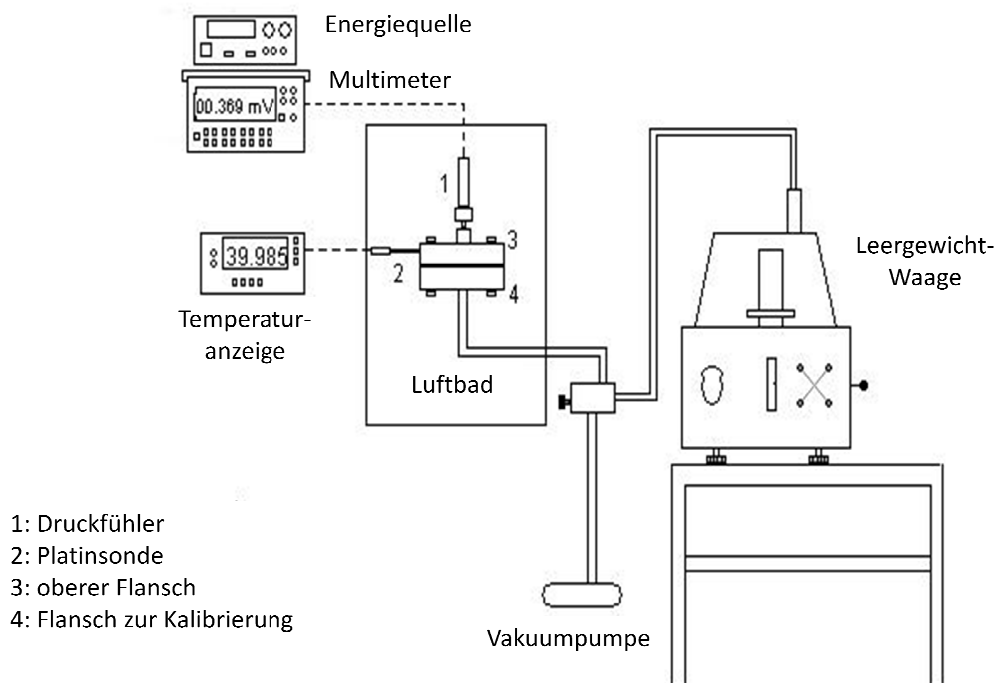


Abbildung 19: Aufbau der Drucksensorkalibrierung

Die Kalibrierung wird in folgender Reihenfolge durchgeführt:

1. Der Druckfühler wird im Luftbad platziert und mit der Druckwaage verbunden.
2. Das System wird entgast und unter Vakuum gesetzt. Im Anschluss daran wird das System mit dem Öl der Druckwaage gefüllt.

3. Nach der Einstellung der Temperatur wird die Druckwaage im Wechsel mit 1 oder 18.5 kg (13 oder 250 bar) belastet. Es werden jeweils die elektrischen Signale des Druckfühlers dokumentiert.
4. Dann wird das Gewicht von 1 bis 18 kg in 1-kg-Schritten erhöht und im Anschluss genauso entlastet. Nach jedem Gewicht werden die elektrischen Signale des Drucksensors verfolgt.
5. Die Punkte 3. und 4. werden für die anderen Temperaturbereiche wiederholt.

Der Druck wird an ein Polynom dritter Ordnung für das Signal des Druckfühlers angepasst und durch folgende Gleichung dargestellt:

$$P_i = A_i x^3 + B_i x^2 + C_i x + D_i \quad (\text{Gleichung 89})$$

P_i ist der durchschnittliche Druck des Druckfühlers in bar, x ist das Signal des Druckfühlers in mV. Die anpassbaren Parameter A_i , B_i , C_i und D_i der verschiedenen Kalibrierdaten bei den verschiedenen Temperaturen i sind in **Tabelle A.2** des Anhangs aufgeführt.

4.2.4 Kalibrierung der Temperaturfühler

Zur Anzeige der Temperatur wird ein digitaler Indikator (F250, Automatic Systems Laboratories) verwendet. Die Kalibrierung der Temperaturfühler erfolgte mit einem Kalibrierungssystem (F300S, Automatic Systems Laboratories), das mit einem 25-Ohm-Referenz-Fühler (162CE, ± 0.005 K zertifizierte Genauigkeit, Rosemount) ausgestattet war.

Für die Durchführung werden die Widerstände der Temperaturfühler in einem thermostatisierten Zylinder aus einer Aluminium-Zink-Legierung zusammen mit dem Referenztemperaturfühler ermittelt, nachdem die Temperatur ausreichend stabil ist (± 0.01 K). Die Pt-100-Widerstandsthermometer werden in einem Bereich von 20 bis 90 °C in 10 K Schritten kalibriert.

Im Anschluss daran werden die Temperaturen der unterschiedlichen Temperaturfühler mit einer Polynom-Gleichung zweiten Grades korreliert:

$$T_{Pt_i} = A_{Pt_i} T_i^2 + B_{Pt_i} T_i + C_{Pt_i} \quad (\text{Gleichung 90})$$

T_{Pt_i} ist die reale Temperatur jedes einzelnen Thermometers. T_i ist die aufgezeichnete Temperatur, und A_{Pt_i} , B_{Pt_i} und C_{Pt_i} sind die korrelierten Parameter [62].

4.2.5 Experimentelle Resultate

Die isothermen Löslichkeiten und volumetrischen Eigenschaften für verschiedene Mischungen von Kohlendioxid + Palmitinsäure wurden bei 40, 45, 50 und 55 °C ermittelt. Die Ergebnisse sind in den **Abbildung 20** bis **Abbildung 22** grafisch dargestellt. Die Löslichkeitsdaten befinden sich in **Tabelle A.3** im Anhang.

Bei der isothermen Druckerhöhung wird ein Anstieg der Löslichkeit von Palmitinsäure beobachtet. Eine Temperaturerhöhung führte ebenfalls zu einer höheren Löslichkeit des Feststoffes in überkritischem Kohlendioxid.

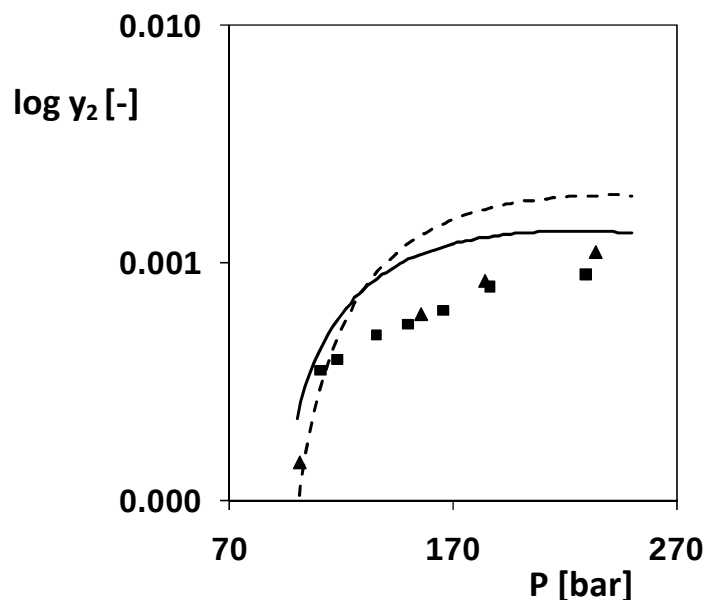


Abbildung 20: Experimentelle [46] und mit PSRK vorausberechnete Löslichkeiten von Palmitinsäure (2) in Kohlendioxid (1) (40 °C: experimentell ($\blacksquare$), PSRK ($-$); 45 °C: experimentell ($\blacktriangle$), PSRK ($--$))

Die bei 40 °C gemessenen Löslichkeiten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Daten von Bamberger, von Cho und von Ohgaki [63, 64 und 65] als auch mit der PSRK-Vorhersage (**Abbildung 21**).

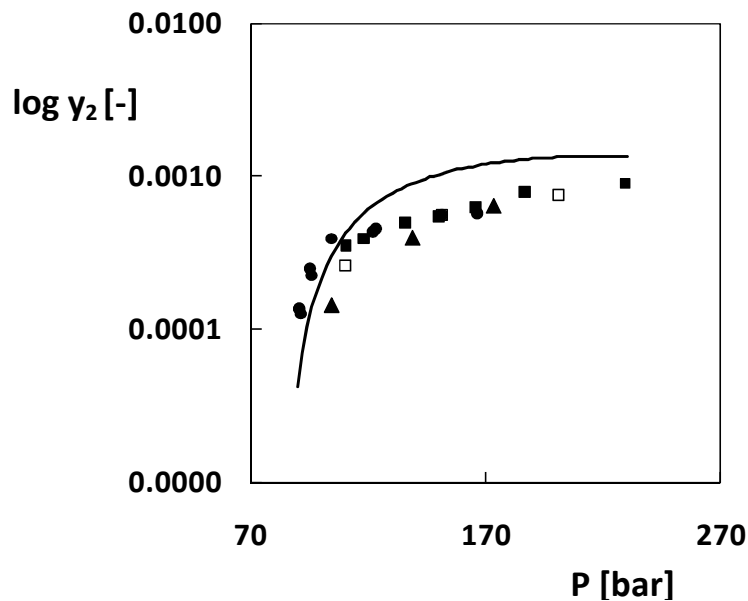


Abbildung 21: Experimentelle und mit PSRK vorausberechnete Löslichkeiten von Palmitinsäure (2) in Kohlendioxid (1) bei 40 °C (—) PSRK ■: eigene exp. Daten [46]; ▲: Cho et al. [64]; ●: Ohgaki et al. [65]; □: Bamberger et al. [63]

Während die experimentellen Daten der verschiedenen Autoren bei 40 °C gut übereinstimmen, beobachtet man für das gleiche System bei 45 °C den eher häufigeren Fall, dass die Werte stark streuen (s. Kapitel 3.3.3.3, **Abbildung 11**). Bei 50 und 55 °C konnten bei der Messung der Löslichkeit von Palmitinsäure in Kohlendioxid eine feste, flüssige und gasförmige Phase beobachtet werden.

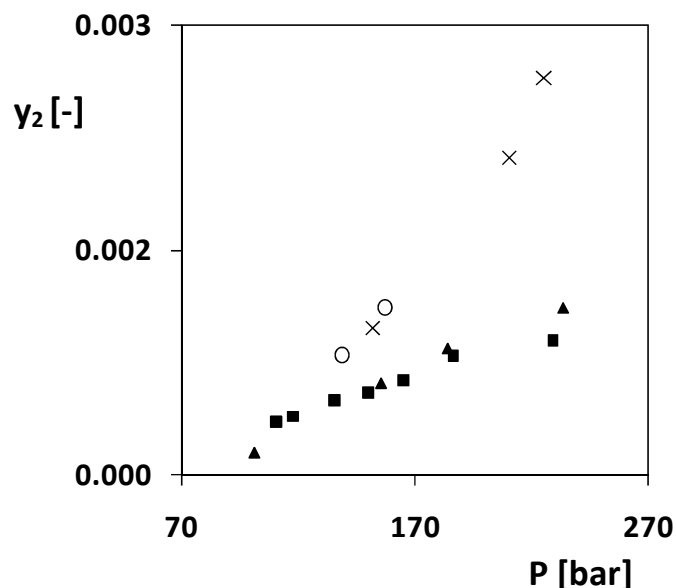


Abbildung 22: Experimentelle Löslichkeiten von Palmitinsäure (2) in Kohlendioxid (1): ■: 40 °C; ▲: 45 °C; ○: 50 °C (3-Phasen); X: 55 °C (3-Phasen)

Die Hochdruckdichten für das System Kohlendioxid + Palmitinsäure unterschiedlicher Zusammensetzung wurden bei Temperaturen von 40 bis 55 °C ermittelt. Die folgende Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Dichte von Druck und Temperatur bei 40, 45 und 55 °C für konstante Zusammensetzungen. Zum Vergleich sind in der Grafik noch die Reinstoffdichten von Kohlendioxid eingezeichnet, die mit der Zustandsgleichung von Wagner und Pruß berechnet wurden [52]. Die experimentell ermittelten Hochdruckdichten und die Kohlendioxidichten stimmen sehr gut überein, da der Stoffmengenanteil des Feststoffes in der Gasphase sehr niedrig ist ($y_2 < 1.6 \text{ mol}\%$). Der Abbildung ist zu entnehmen, dass sich die Dichte mit steigendem Druck und fallender Temperatur erhöht. Die genauen Zusammensetzungen der in der **Abbildung 23** gezeigten Hochdruckdichten können aus den **Tabellen A.16** und **A.17** entnommen werden.

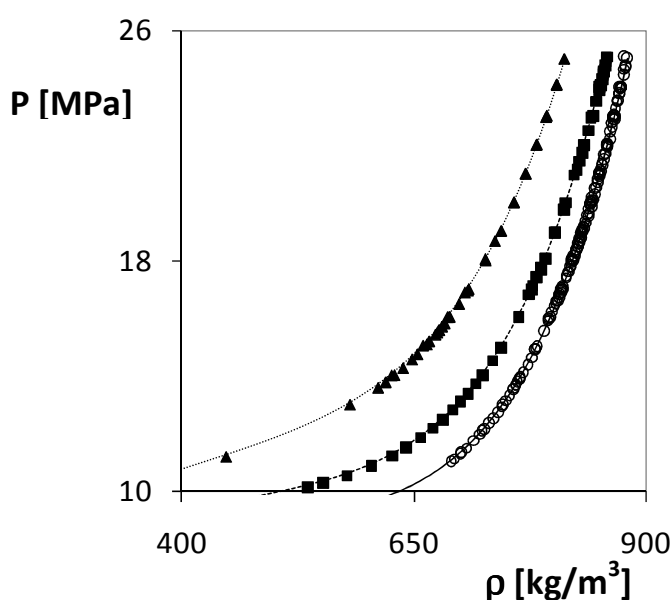


Abbildung 23: Experimentelle Hochdruckdichten der Mischungen von Kohlendioxid (1) + Palmitinsäure (2) bei 40, 45 und 55 °C (○, ■ und ▲), berechnete Hochdruckdichte von Kohlendioxid mit der Methode von Wagner und Pruß (---) [52].

Die folgende Abbildung veranschaulicht den Einfluss eines Cosolvens auf die Löslichkeit von Palmitinsäure in Kohlendioxid bei 40°C [46]. Aus dieser wird ersichtlich, dass die Zugabe eines polaren Cosolvens wie Ethanol oder 2-Propanol eine signifikante Erhöhung der Löslichkeit der Fettsäure zur Folge hat. Der Einfluss des Cosolvens kommt dabei offensichtlich mit steigendem Druck immer stärker zum Tragen. Die Anreicherung des Feststoffes in der Gasphase kann

durch eine erhöhte Konzentration an Cosolvens deutlich gesteigert werden. So erhöht sich die Löslichkeit der organischen Säure bei ca. 180 bar um mehr als das 7-fache (3mol%) bzw. 17- bis 20-fache (6mol%) bei Zugabe von Ethanol oder 2-Propanol. Die gemessenen ternären Daten sind der **Tabelle A.4** im Anhang zu entnehmen. Während des Experiments konnte bei Zusatz eines Cosolvens bei Druckminderung unterhalb von 120 bar eine zusätzliche, flüssige Phase beobachtet werden, die in der Literatur bisher nicht beschrieben wurde.

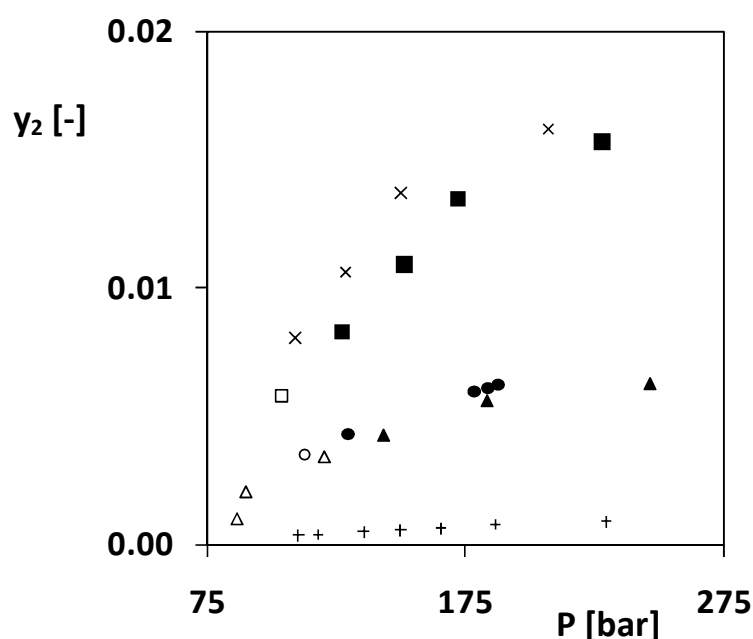


Abbildung 24: Gemessene Löslichkeiten von Palmitinsäure (2) in Kohlendioxid (1) ohne (+: binäres System) und mit Zusatz eines Cosolvens (3) bei 40 °C: Δ: + 3mol% Ethanol (3-Phasen); ▲ : + 3mol% Ethanol; □ : + 6mol% Ethanol (3-Phasen); ■ : + 6mol% Ethanol; ○ : + 3mol% 2-Propanol (3-Phasen); ● : + 3mol% 2-Propanol; X: 6mol% 2-Propanol.

Die mit der PSRK-Methode vorhergesagten Löslichkeiten weichen zum Teil sehr stark von den experimentellen Resultaten ab (s. **Abbildung 25**).

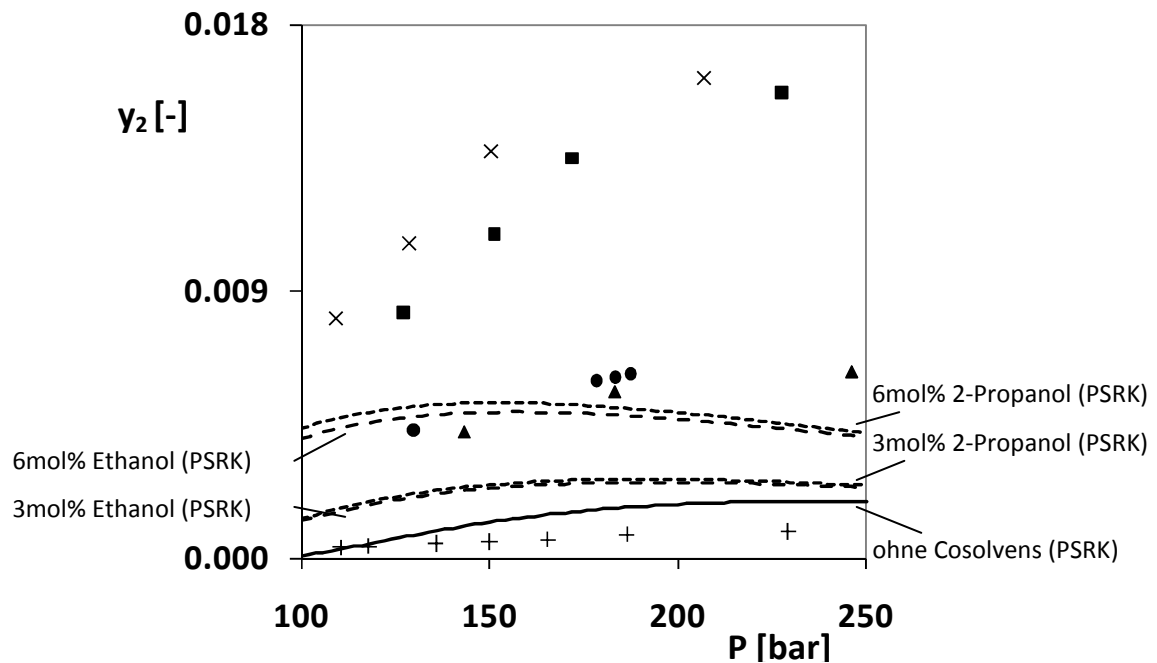


Abbildung 25: Gemessene [46] und mit PSRK vorausberechnete Löslichkeiten von Palmitinsäure (2) in Kohlendioxid (1) ohne (+: binäres System) und mit Zusatz eines Cosolvens (3) bei 40 °C: ▲ : + 3mol% Ethanol; ■ : + 6mol% Ethanol; ● : + 3mol% 2-Propanol; X: + 6mol% 2-Propanol.

In einem weiteren Schritt wurde untersucht, wie sich die Anwesenheit einer zweiten Fettsäure, in diesem Fall der Laurinsäure, auf die Löslichkeit von Palmitinsäure in Kohlendioxid auswirkt. Es wurden Messungen bei 40 °C mit einer Mischung von Palmitinsäure und Laurinsäure in einem (Molverhältnis 3:1) durchgeführt. Die Löslichkeitsgrenze ist bei dem Druck erreicht, an dem erste Kristalle in der Zelle ausfallen. Dabei ist unbekannt, ob die entstandenen Kristalle Palmitin- und/ oder Laurinsäure sind. Die Ergebnisse zeigen, dass die ermittelten Löslichkeiten der Palmitinsäure in dem ternären Gemisch höher sind als im entsprechenden binären System. Das kommt einem Cosolvens-Effekt gleich. In **Abbildung 26** sind die Ergebnisse grafisch dargestellt. Die Messdaten, für die sich in der Literatur keine Vergleichsdaten finden, sind in **Tabelle A.5** im Anhang aufgelistet.

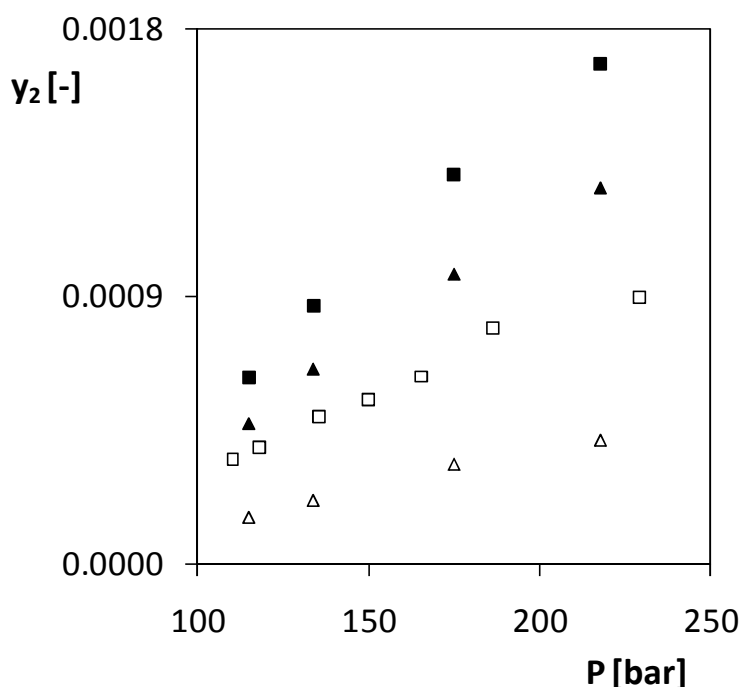


Abbildung 26: Löslichkeiten von Palmitin- (2) + Laurinsäure (3) (3:1) in Kohlendioxid (1) bei 40 °C. Δ: Laurinsäure im 3:1-Gemisch, ▲ : Palmitinsäure im 3:1-Gemisch ; ■ : Summe der Säuren aus dem 3:1-Gemisch □ : reine Palmitinsäure.

Die Hochdruckdichten dieser ternären Mischungen bei 40 °C wurden ebenfalls experimentell ermittelt. Die Daten sind **Tabelle A.21** im Anhang aufgeführt.

Die folgenden drei Abbildungen zeigen die Druck- und Temperaturabhängigkeit der verschiedenen ternären Mischungen im Vergleich zu den Reinstoffdichten von Kohlendioxid, die wieder mit der von Wagner und Pruß [52] vorgeschlagenen Zustandsgleichung für Kohlendioxid berechnet wurden.

Zunächst soll der Einfluss eines Cosolvens auf das *PVT*-Verhalten betrachtet werden. Aus der **Abbildung 27** ist zu erkennen, dass bei Zugabe von Ethanol die Dichte im Vergleich zu reinem Kohlendioxid zunimmt (**Tabelle A.17** und **A.18** im Anhang). Mit zunehmendem Druck nimmt die Dichte sowohl im binären als auch ternären System zu, die Dichteunterschiede zwischen den betrachteten Systemen werden dabei immer kleiner. Mit steigender Ethanolkonzentration, das heißt, mit zunehmendem Flüssigkeitsanteil, und bei sinkendem Druck weicht die Dichte der ternären Mischung immer stärker von der Reinstoffdichte des Kohlendioxids ab.

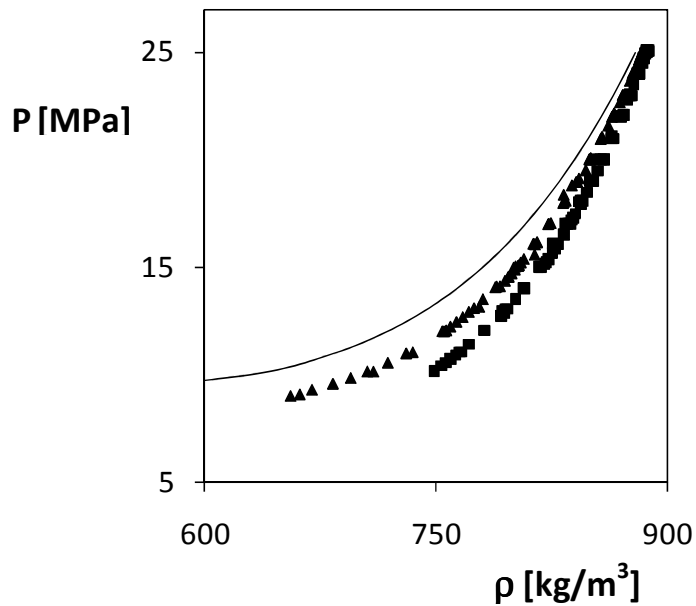


Abbildung 27: Vergleich experimenteller Hochdruckdichten verschiedener Ethanol-Kohlendioxid-Palmitinsäure-Mischungen mit der berechneten Reinstoffdichte von Kohlendioxid bei 40 °C. Kohlendioxid + Palmitinsäure + Ethanol; ▲ : + 3mol% Ethanol ; ■ : + 6mol% Ethanol; Wagner und Pruß (—) [52].

Auch beim vergleichbaren mit System 2-Propanol ist zu erkennen, dass die Dichte mit steigendem Flüssigkeitsanteil und Druck zunimmt und bei niedrigeren Drücken stärker von der berechneten Reinstoffdichte des Kohlendioxids abweicht (**Tabelle A.19** und **A.20** im Anhang).

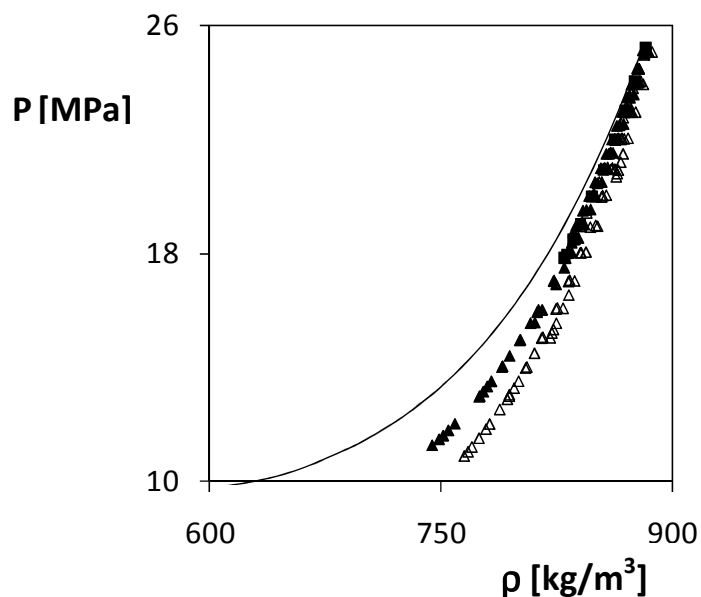


Abbildung 28: Vergleich experimentell ermittelter Hochdruckdichten verschiedener 2-Propanol + Kohlendioxid + Palmitinsäure-Mischungen mit der Reinstoffdichte (-) von Kohlendioxid bei 40 °C (△: + 6mol% 2-Propanol; ▲ : + 3mol% Propanol); Wagner und Pruß (—) [52]

Im Gegensatz hierzu zeigt die Dichte mit zwei verschiedenen festen Säuren keinen großen Unterschied zur Reinstoffdichte, was in **Abbildung 29** gezeigt wird. Dies lässt sich mit den geringen Konzentrationen der beiden Fettsäuren in der Gasphase erklären.

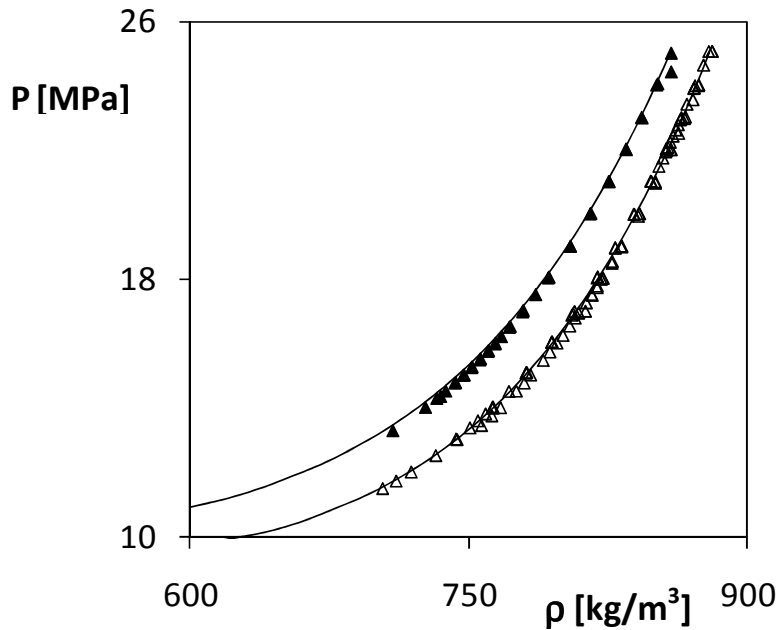


Abbildung 29: Vergleich experimenteller Hochdruckdichten des Systems Laurinsäure + Palmitinsäure + Kohlendioxid mit der Reinstoffdichte von Kohlendioxid bei 40 und 45 °C (Δ : 40 °C, $\blacktriangle$: 45 °C); Wagner und Pruß (—) [52]

4.3 Statisch-analytische Methoden

Für Messungen nach dem statisch-analytischen Prinzip standen zwei unterschiedlich funktionierende Apparaturen zur Verfügung. Ein auf einer Drehzelle basierendes Gerät (s. Kapitel **4.3.1**) und ein neu konzipiertes Gerät (s. Kapitel **4.3.3**), dessen Aufbau und Neu-Inbetriebnahme Schwerpunkt dieser Arbeit war.

4.3.1 Drehzelle

Zur Messung der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte von Propen + 2-Propanol bei 120 und 150 °C wurde eine auf einer Drehzelle beruhende Apparatur verwendet. Die Reinheit und Herkunft der jeweils eingesetzten Chemikalien sind der **Tabelle A.1** des Anhangs zu entnehmen. Die Probenahme wurde mit einem Mikroprobennehmer ohne Störung des Gleichgewichts (ROLSITM, Armines, Frankreich) durchgeführt. Die Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen (isotherme x , y , P -Daten) werden in einer magnetisch gerührten Druckzelle aus Hastelloy C-276 (**Abbildung 30**) durchgeführt. Diese Apparatur kann für die experimentelle Bestimmung von Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichten und Gaslöslichkeitsdaten in einem Temperaturbereich von -5 bis 200 °C und Drücken bis 100 bar herangezogen werden.

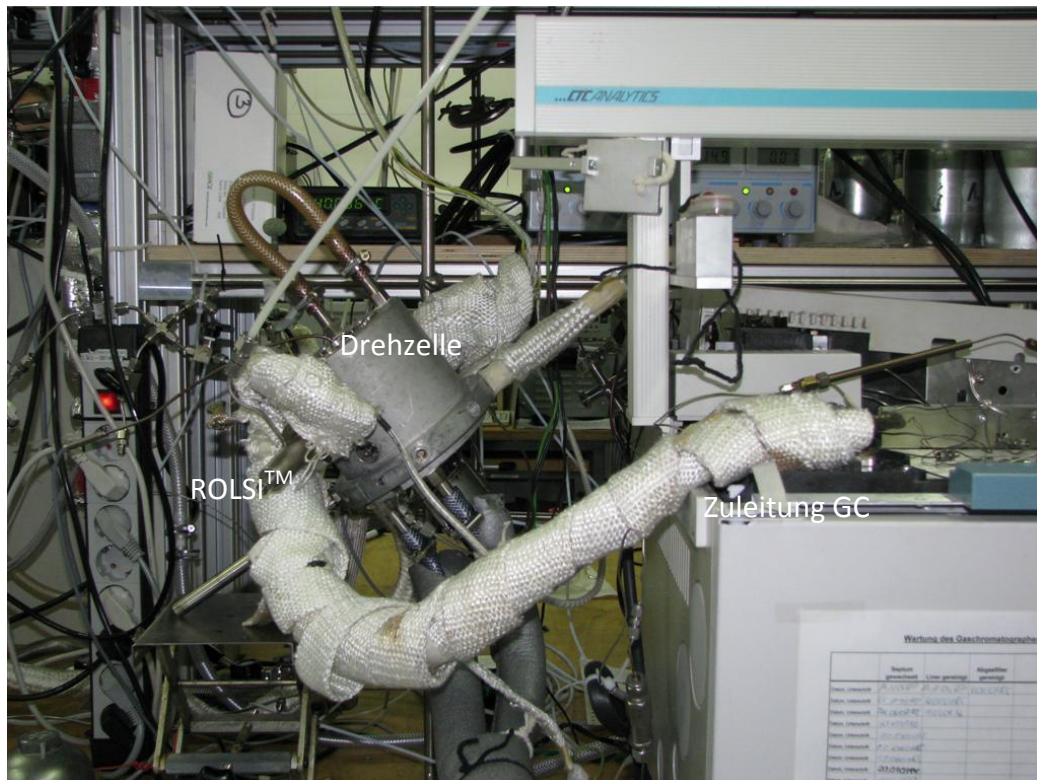


Abbildung 30: Foto der statischen Drehzelle

Die Funktionsweise wird durch das Schema der Zelle deutlicher (siehe **Abbildung 31** und **32**). Nach Gleichgewichtseinstellung und Absetzen der Phasen können Proben aus den unterschiedlichen Phasen entnommen und gaschromatographisch analysiert werden. Dazu werden mit einem Mikroprobennehmer kleine Substanzmengen direkt in den Trägergasstrom zum Gaschromatographen gegeben. Die komplette Zelle kann gedreht werden, so dass die Spitze der Probennehmerkapillare in die gewünschte Phase eintaucht. Aufgrund der sehr kleinen Probengröße wird das Gleichgewicht in der Zelle durch die Probenahme nicht gestört. Um Kondensations- oder Adsorptionseffekte zu verhindern, sind der Mikroprobennehmer und die Leitungen für den Trägergasstrom zum Gaschromatographen überhitzt.

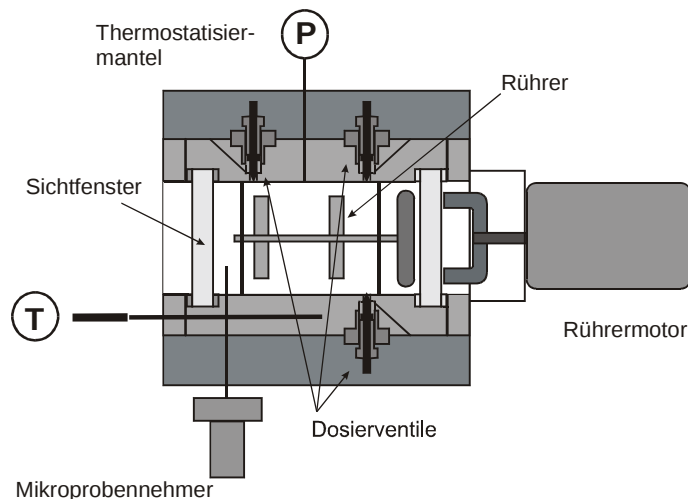


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Gleichgewichtszelle mit Sichtfenstern

Aus **Abbildung 31** ist ersichtlich, warum es vorteilhaft ist, dass der Probennehmer nicht auf eine bestimmte Höhe fixiert ist. So können mehrere Phasen analysiert werden. Um die Probenahme aus der Zelle zu ermöglichen, muss der Zellendruck größer sein als der Trägergasdruck des Gaschromatographen. Hierzu kann bei niedrigeren Systemdrücken ein inerter Stoff (z.B. Helium) zugegeben werden.

Die Probenentnahme findet über ein pneumatisch gesteuertes Ventil (ROLSI™; engl. *rapid online liquid sample injection*) statt. Der schematische Aufbau eines pneumatischen ROLSITM ist in **Abbildung 32** gezeigt. Das Ventil wird über Druckluft gesteuert. Wenn der Wert des Zellinnendrucks höher ist als der Trägergasstrom des Gaschromatographen, lässt sich die Probe zum Gaschromatographen transportieren. Die Menge der Probe kann über die Öffnungszeit des Ventils und über eine Einstellschraube variiert werden.

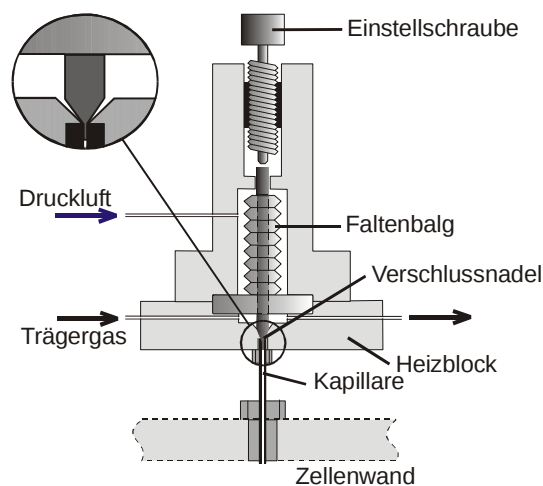


Abbildung 32: Schematische Darstellung eines pneumatisch gesteuerten ROLSITM

Die Thermostatisierung der Zelle erfolgt mit einem Metallmantel, der elektrisch beheizt oder mit einem externen Umlaufthermostaten gekühlt werden kann. Die Temperatur kann somit auf ± 0.05 °C konstant gehalten werden, wobei der Bereich der Temperaturschwankung von der Labor- und Arbeitstemperatur stark abhängig ist. Der Druck in der Zelle wird mit einem kalibrierten Drucksensor (Modell PDCR 4010, Druck) ermittelt. Die Temperatur wird mit einem Pt100-Widerstandsthermometer (Modell 1502, Hart Scientific) im Mantel der Zelle gemessen. Mit Dosierpumpen (Modell 2200-801, Ruska) oder Gasvorratsbehältern werden bekannte Mengen an Substanzen (Flüssigkeiten, Flüssiggase oder Gase) in die Messzelle eingebracht.

Der relative Fehler der gaschromatographischen Analyse ist abhängig von den zu untersuchenden Komponenten, Systemen und Konzentrationsniveaus. Der relative Fehler in der Zusammensetzung der Phasen in der Zelle liegt bei 0.5-2%. Um die Kalibrierung der gaschromatographischen Methode zu überprüfen, wird vor einer Messung eine homogene flüssige Mischung bekannter Zusammensetzung in der Messzelle angesetzt und analysiert.

4.3.2 Experimentelle Resultate

Die bei 120 und 150 °C gemessenen Dampf-Flüssig-Gleichgewichte des Systems Propen + 2-Propanol sind in **Abbildung 33** bzw. in **Tabelle A.6** des Anhangs dargestellt. Da Propen bei den Temperaturen bereits überkritisch ($T_c = 91.9^\circ\text{C}$, $P_c = 46.2 \text{ bar}$) und somit nicht kondensierbar ist, erstrecken sich Siede- und Taukurve nicht über den kompletten Konzentrationsbereich. Die Punkte, an denen sich die Siede- und Taulinie treffen, d.h. die Konzentrationen in Dampf- und Flüssigphase gleich sind, werden als kritische Punkte der Mischung bezeichnet. In diesem Fall nimmt mit steigender Temperatur der kritische Druck der Mischung zu, und der kritische Punkt verschiebt sich zu höheren Schwersiederkonzentrationen. Die Vorausberechnungen mit der Gruppenbeitragszustandsgleichung PSRK und die experimentell ermittelten Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung.

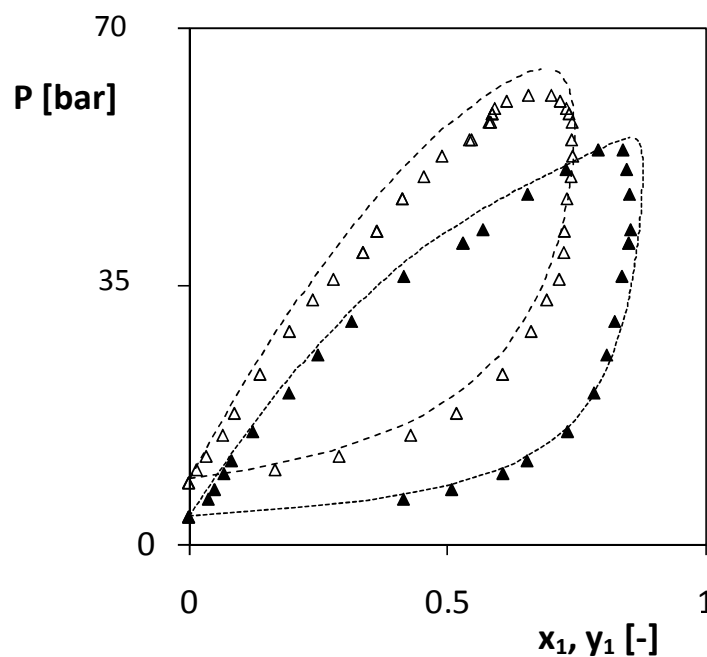


Abbildung 33: Vergleich experimentell ermittelter Hochdruck-Dampf-Flüssig-Gleichgewichte von Propen (1) + 2-Propanol (2) bei 120 und 150 °C ($\blacktriangle$, $\triangle$) mit Berechnungen der PSRK-Zustandsgleichung (---: 120 °C; —: 150 °C)

4.3.3 Zelle mit Probennehmer für Dampf- und Flüssigphase

In der neu konzipierten Apparatur werden Hochdruck-Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen in einer magnetisch gerührten Druckzelle durchgeführt, die auf dem Foto der **Abbildung 34** zu sehen ist.

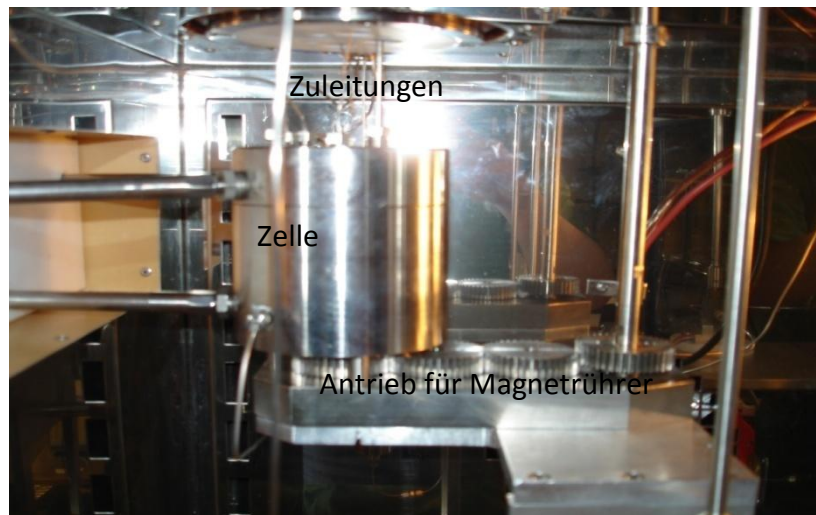


Abbildung 34: Zelle innerhalb der Apparatur nach dem statischen Prinzip

Die Zelle ist in einem Thermostat (Spame) untergebracht (s. rechts **Abbildung 35**). Links auf dem Foto ist der Gaschromatograph abgebildet, der bei der statisch-analytischen Methode zur Bestimmung der Molenbrüche in der Gas- und Flüssigphase eingesetzt wird. Der Arbeitsbereich der Apparatur liegt aufgrund der eingesetzten Materialien wie z.B. Teflon bei einer Temperatur von 40 bis 150 °C und einem Druckbereich von 1 bis 500 bar.

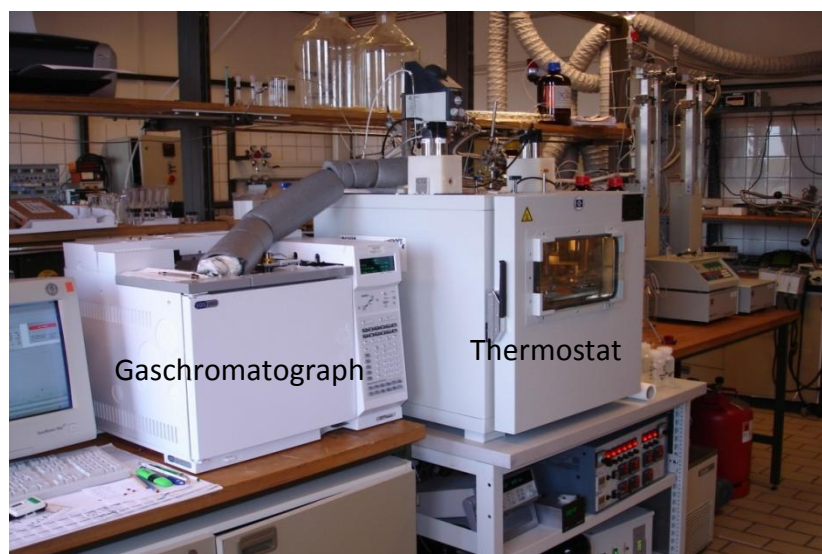


Abbildung 35: Foto der neu aufgebauten statisch-analytischen VLE-Apparatur

Der Zellendruck wird mit einem kalibrierten Drucksensor (GE Druck) ermittelt. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Widerstandsthermometer des Typs Pt100 in der Zelle. Die Daten werden mit dem Programm *BenchLink Data Logger* 3 der Firma Agilent Technologies aufgezeichnet. In diesem Aufbau können bekannte Mengen an Substanzen (Flüssigkeiten und Gase) durch Dosierpumpen (Isco, 260 D) in die Zelle eingebracht werden. Die Evakuierung des gesamten Systems erfolgt mit einer Vakuumpumpe. Eine schematische Darstellung der Apparatur ist in **Abbildung 36** gezeigt.

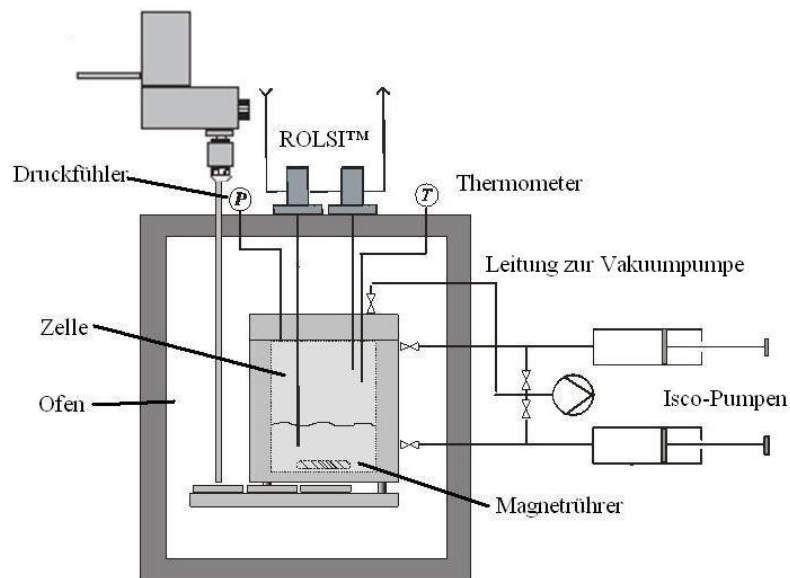


Abbildung 36: Schematische Darstellung der statisch-analytischen Zelle

Die Probenahme aus dieser Apparatur findet über zwei elektromagnetisch gesteuerte Ventile (ROLSI™) statt, deren Kapillaren unterschiedlich lang sind, so dass sowohl aus der flüssigen Phase als auch aus der Gasphase Proben entnommen werden können. Da die beiden Mikroprobennehmer an einen Gaschromatographen angeschlossen sind, ist die simultane Probenentnahme aus der Gas- und Flüssigphase nicht möglich. Der schematische Aufbau des elektromagnetisch gesteuerten Ventils ist in **Abbildung 37** gezeigt.

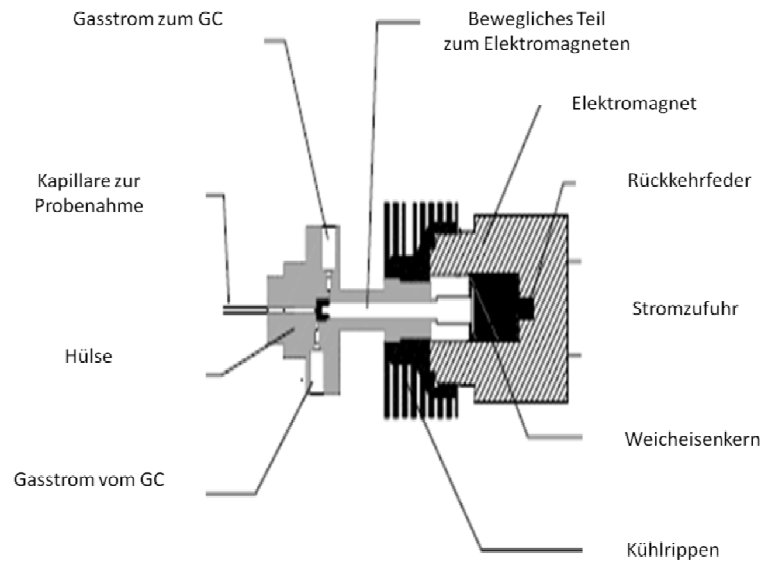


Abbildung 37: Schematische Darstellung eines elektromagnetisch-gesteuerten ROLSI™

Die Reinheit und Herkunft der jeweils eingesetzten Chemikalien sind der **Tabelle A.1** des Anhangs zu entnehmen.

Natürlich ist es auch bei diesem Aufbau notwendig, dass die Messinstrumente kalibriert sind. In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Kalibrierungen der eingesetzten Instrumente gezeigt sowie die Apparaturen und Methoden, um die verschiedenen Messungen zu verwirklichen.

4.3.3.1 Ermittlung des Kalibrierfaktors zur Bestimmung der Phasenzusammensetzungen (GC)

In der Gaschromatographie werden zwei Methoden zur externen Kalibrierung eingesetzt. Das rührt daher, dass für manche Anwendungen entweder die Stoffmengen aus der Gasphase oder aber aus der viel dichteren Flüssigphase benötigt werden. Für die quantitative Analyse eines Gases oder einer Flüssigkeit mittels Gaschromatographie wird eine externe Kalibrierung durchgeführt. Hierbei werden eingewogene Mengen von Ethanol und einem anderen Lösungsmittel wie z.B. Wasser eingesetzt. Über die manuelle Probenaufgabe wird mit 1- μ l-Spritzen aus Lösungen bekannter Konzentrationen eine Verdünnungsreihe erstellt. Die mit der Gaschromatographie ermittelten Flächeneinheiten (FE) werden, wie in **Abbildung 38** gezeigt, gegen den jeweiligen berechneten Molanteil aufgetragen. Durch lineare Regression kann so der Kalibrierfaktor aus der Steigung der Kalibriergeraden ermittelt werden.

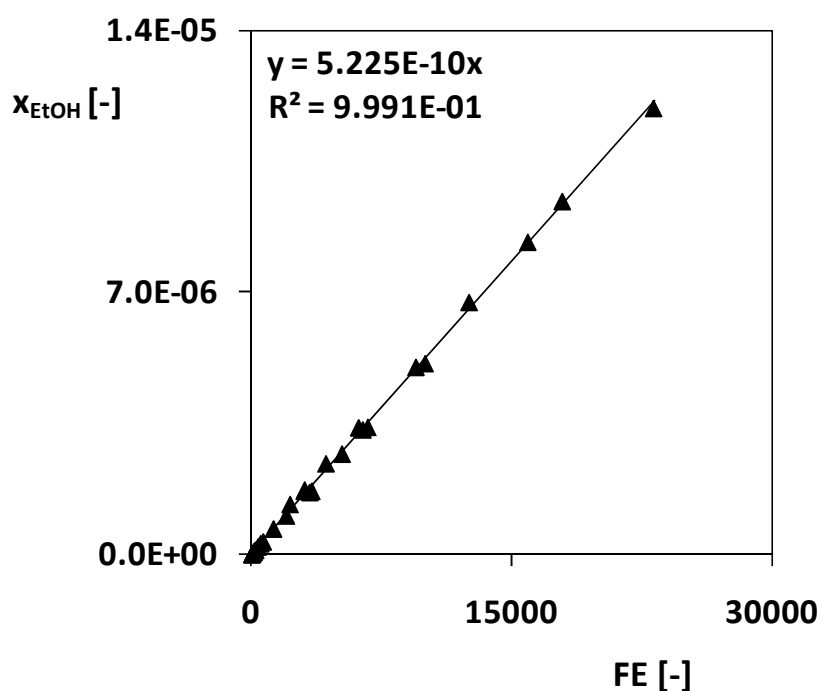


Abbildung 38: Ermittlung des Kalibrierfaktors mit der linearen Regression für Ethanol
▲: Messpunkte, —: Kalibriergerade.

In **Abbildung 39** sind die Resultate der Kalibrierung eines Gases dargestellt. Hierzu wurde das reine Gas bei Atmosphärendruck mit unterschiedlichen gasdichten Spritzen in den Gaschromatographen eingebracht. Das Volumen der kleinsten Spritze betrug 50 μ l und das der größten 500 μ l. Es wurde bei der

Kalibrierung darauf geachtet, dass möglichst unterschiedliche Volumina aus den einzelnen Spritzen eingebracht wurden. So wurden z.B. aus der 100 µl-Spritze je 10, 30, 50, 70 und 90 µl eingebracht, um eine möglichst breit gestreute Kalibrierung unterschiedlicher Zusammensetzungen zu erhalten. Auf diese Weise konnte ein sehr geringer Fehler von 1% für die Gas-Kalibrierung realisiert werden.

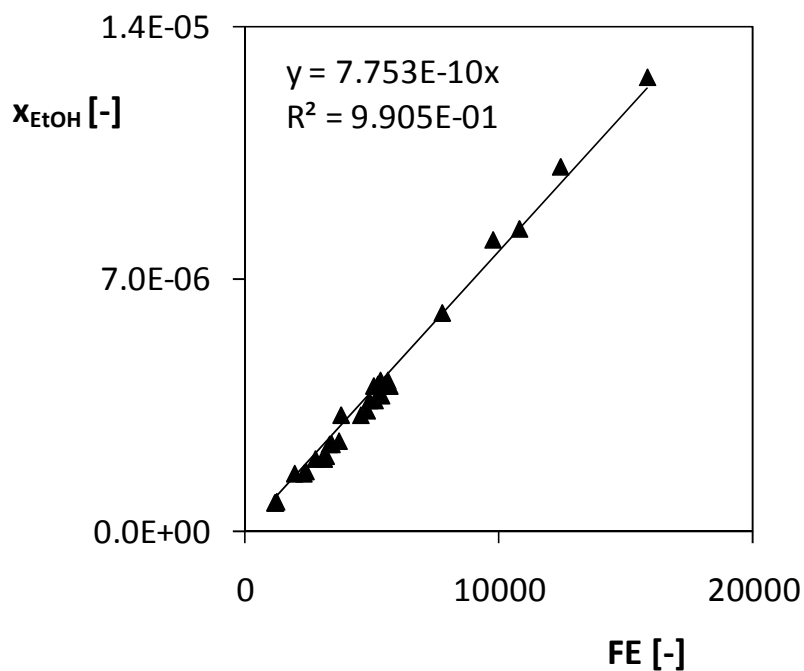


Abbildung 39: Ermittlung des Kalibrierfaktors mit der linearen Regression für Kohlendioxid

▲: Messpunkte, —: Kalibriergerade.

4.3.3.2 Experimentelle Resultate

In der Apparatur wurden verschiedene Experimente zur Ermittlung von Hochdruckphasengleichgewichten durchgeführt. Als überkritische Komponenten wurden Kohlendioxid und Lachgas eingesetzt. **Abbildung 40** zeigt das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Kohlendioxid + Ethanol bei 55 °C. Die mit der statisch-analytischen Methode erhaltenen Messdaten (**Tabelle A.7** des Anhangs) stimmen sehr gut sowohl mit den von Tsvintzelis veröffentlichten Werten sowie der PSRK-Vorhersage überein.

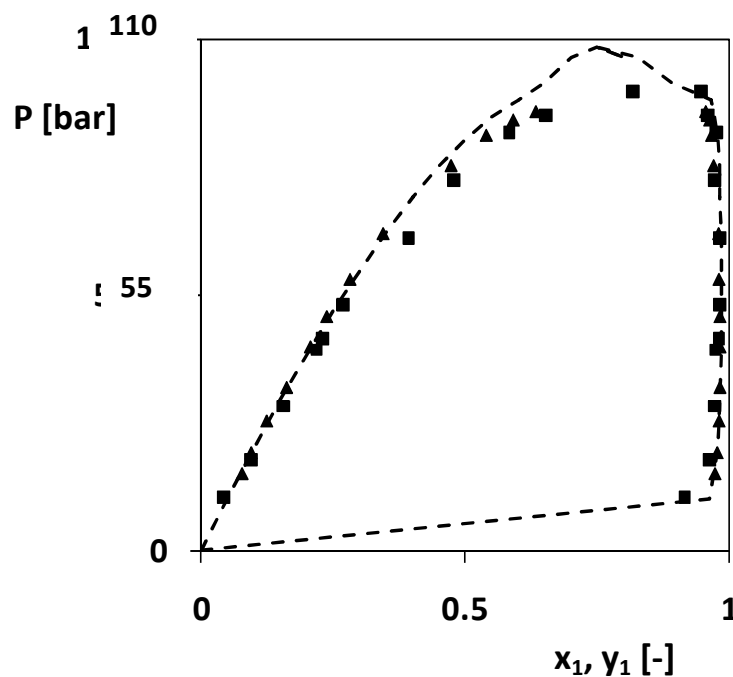


Abbildung 40: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Kohlendioxid (1) + Ethanol (2) bei 55 °C:
 ■: eigene Messungen; ▲ : Tsvintzelis [66]; --: Vorhersage mit der PSRK -Methode (siehe auch **Tabelle 12**)

Etwas größere Unterschiede zwischen Experiment und PSRK-Vorhersage ergeben sich für das in **Abbildung 41** gezeigte Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Kohlendioxid + 2-Butanon. Nach den experimentellen Befunden (**Tabelle A.9** des Anhangs) liegt der kritische Druck der Mischung bei ca. 60 bar, während die PSRK-Methode einen kritischen Druck von fast 100 bar voraussagt.

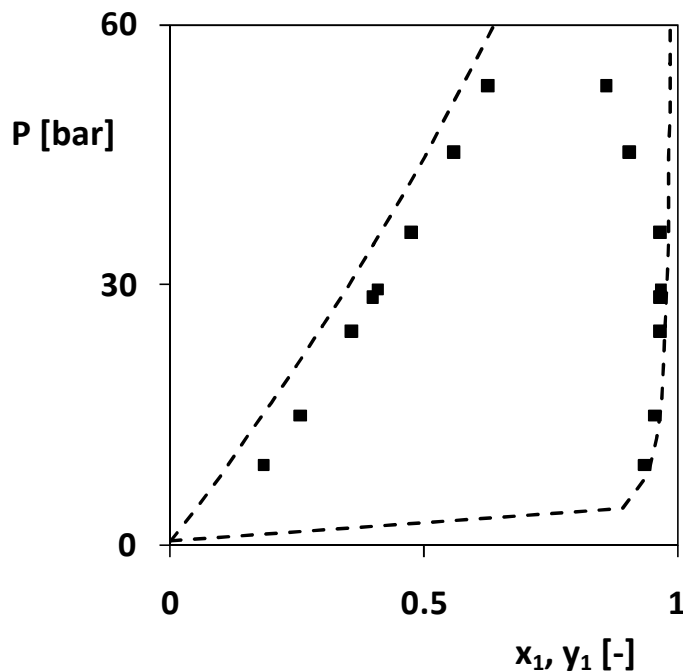


Abbildung 41: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Kohlendioxid (1) + Butanon (2) bei 55 °C:

■: eigene Messungen; --: Vorhersage mit der PSRK-Methode

Beim Austausch von Kohlendioxid durch Lachgas wird bei 55 °C ebenfalls eine geschlossene Kurve gemessen, da Lachgas mit einem kritischen Punkt bei 36.6 °C und 74 bar ebenfalls nicht kondensiert. Der kritische Punkt des Systems Lachgas + Butanon bei 55°C liegt bei ungefähr 0.8 - 0.85 Molanteilen Lachgas und 70 - 75 bar (siehe **Abbildung 42**).

Die gemessenen Systeme mit Lachgas als überkritischer Komponente können nicht mit der PSRK-Methode vorausberechnet werden, da größtenteils keine Gruppenwechselwirkungsparameter bzw. zu wenig Daten zur Anpassung der Parameter vorhanden sind. Daher wurden die mit Lachgas ermittelten Gleichgewichte mit der SRK-Zustandsgleichung korreliert.

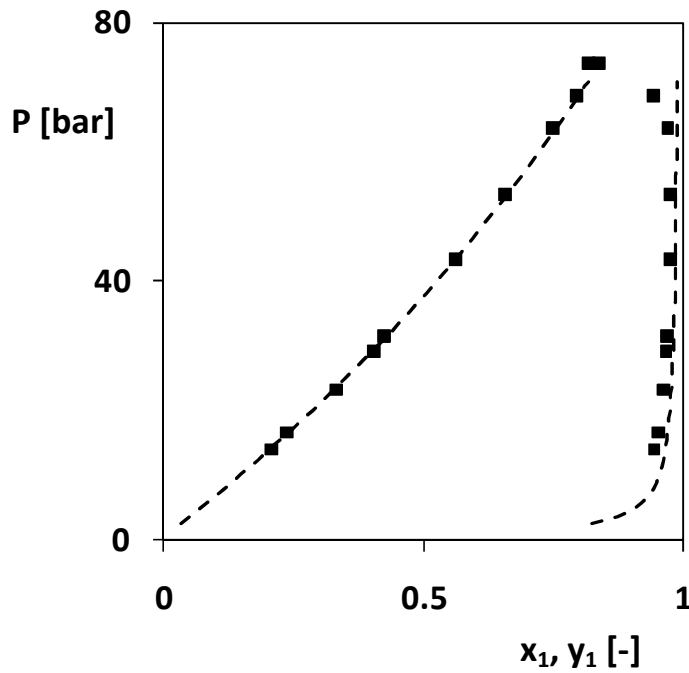


Abbildung 42: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Lachgas (1) + Butanon (2) bei 55 °C:

■: eigene Messungen; --: Korrelation mit SRK (quadratische Mischungsregel, $k_{ij} = -8.6 \times 10^{-3}$)

Vergleichbare Ergebnisse beobachtet man bei der gleichen Temperatur für das System Lachgas + Ethanol bzw. Dimethylcarbonat (**Abbildung 43** und **44**, **Tabellen A.8** und **A.11** im Anhang).

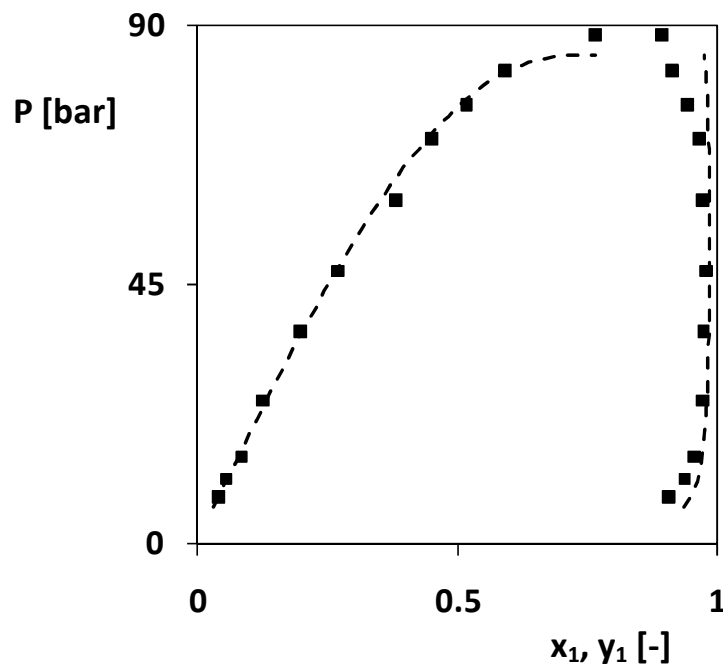


Abbildung 43: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Lachgas (1) + Ethanol (2) bei 55 °C:

■: eigene Messungen; --: Korrelation mit SRK (quadratische Mischungsregel, $k_{ij} = 9.2 \times 10^{-2}$)

Der kritische Punkt des Systems Lachgas + Dimethylcarbonat liegt bei ungefähr 0.9 Molanteilen Lachgas und 70 bar.

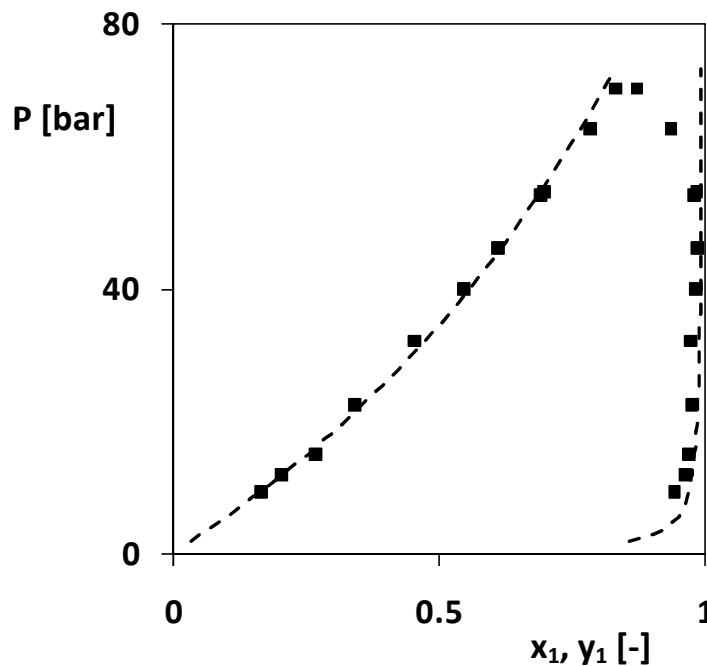


Abbildung 44: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Lachgas (1) + Dimethylcarbonat (2) bei 55 °C: ■: eigene Messungen; --: Korrelation mit SRK (quadratischer Mischungsregel, $k_{ij} = -6.3 \times 10^{-2}$)

Einen höheren kritischen Punkt beobachtet man für das System Lachgas + 2-Propanol mit Werten von ungefähr 0.8 Molanteilen Lachgas und einem Druck von ungefähr 80 bar (siehe **Abbildung 45** und **Tabelle A.12** im Anhang).

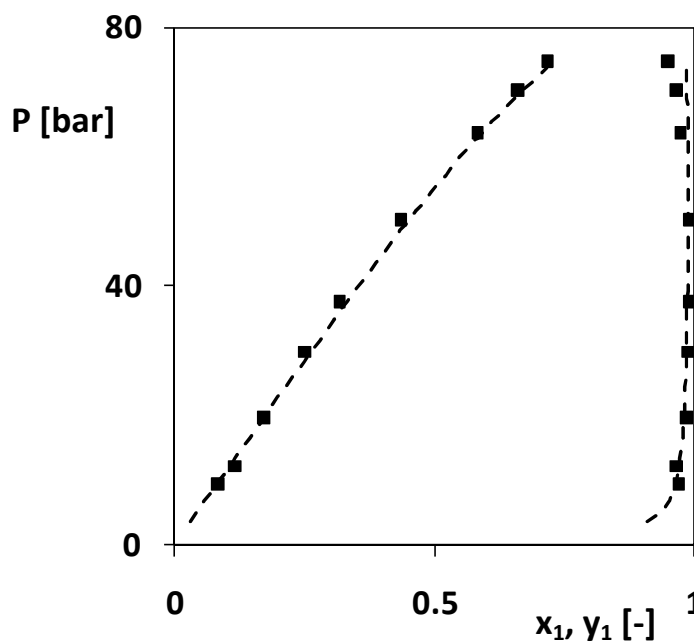


Abbildung 45: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Lachgas (1) + 2-Propanol (2) bei 55 °C: ■: eigene Messungen; --: Korrelation mit SRK (quadratische Mischungsregel, $k_{ij} = 6.3 \times 10^{-2}$)

4.4 Dynamisch-analytische Methoden

Mit der neu konzipierten Apparatur können aber nicht nur statisch-analytische Messungen durchgeführt werden (s. Kapitel 4.3.3). Durch die Anordnung der beiden Zellen innerhalb des Ofens ist es möglich, in der Apparatur simultan die Phasengleichgewichte von zwei verschiedenen Systemen mit unterschiedlichen Methoden zu ermitteln. In der Zelle, die nach dem dynamisch-analytischen Prinzip arbeitet, lassen sich Löslichkeitsdaten von Feststoffen mit niedrigen Dampfdrücken bestimmen. Ein Schema ist in **Abbildung 46** gezeigt.

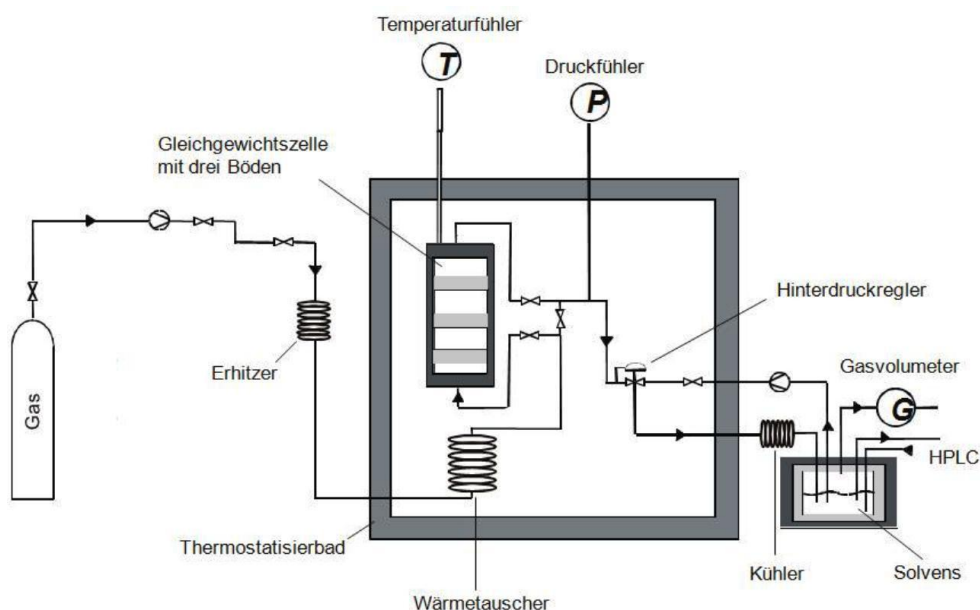


Abbildung 46: Schema der dynamisch-analytischen Anlage

Bei der zum Einsatz gekommenen Methode handelt es sich nicht um ein starres System. Stattdessen wird in der Apparatur das überkritische Fluid durch die feste Phase geleitet. Die gesättigte Phase wird mit einem Hinterdruckregler (*BPR, engl. back pressure regulator*) auf Raumdruck gedrosselt. In einem nachgeschalteten Lösungsmittelkreislauf wird der Feststoff gelöst und kann sich anreichern. Dadurch erreichen auch schwersiedende Substanzen in Abhängigkeit von der Messzeit in dem gewählten Lösungsmittel Konzentrationen, die von einer geeigneten Analytik (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) quantitativ erfasst werden können. Die Gasmenge wird durch ein Flowmeter ermittelt. Aus

diesen Werten, der Zelltemperatur und dem Systemdruck erhält man die Werte für Druck, Temperatur und Konzentration des Schwersieders in der Dampfphase (P , T , y_2 -Datenpunkte).

4.4.1 Messapparatur

Die dynamische Apparatur ist eine Sonderanfertigung. Eine ähnliche Anlage wird bereits erfolgreich für Messungen der Löslichkeit von Naphthalin in überkritischem Kohlendioxid eingesetzt [67].

Die Gleichgewichtszelle wird durch einen Umluftofen (Spame) thermostatisiert. Im Inneren der Zelle befinden sich drei Böden, auf denen der Feststoff aufgebracht wird.

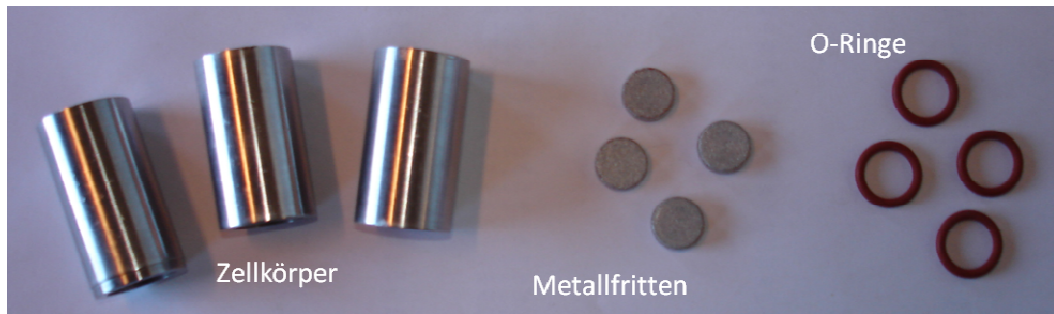


Abbildung 47: Foto der zerlegten Gleichgewichtszelle

Beim Durchströmen der Gleichgewichtszelle über die einzelnen Böden reichert sich das Fluid mit Feststoff an, und das Phasengleichgewicht stellt sich ein.



Abbildung 48: Foto der Gleichgewichtszelle

Der Druck wird mit einem Hinterdruckregler (Dreiwege-Hochdruckventil, HIP) konstant gehalten. Mit diesem Aufbau können Messungen bei einem Systemdruck bis 500 bar und einer Temperatur bis 150 °C durchgeführt werden. Mit einer thermostatisierbaren Spritzenpumpe (Isco, Modell 260D) wird flüssiges Kohlendioxid bei konstanter Temperatur auf den gewünschten Druck komprimiert. Die Pumpe lässt sich entweder mit konstantem Druck oder mit konstantem Durchfluss betreiben. Das verflüssigte Kohlendioxid wird vor dem Eintritt in das Luftbad vorgewärmt. Mit einem Wärmetauscher, der sich im Ofen befindet, wird das Kohlendioxid auf Arbeitstemperatur gebracht. Der Ofen hält die Temperatur in einem Bereich von 0.1 K konstant.

Das so auf Arbeitstemperatur gebrachte Kohlendioxid wird anschließend mit dem auf drei Stufen eingebrachten Feststoff gesättigt und durch den Hinterdruckregler auf Raumdruck gedrosselt.

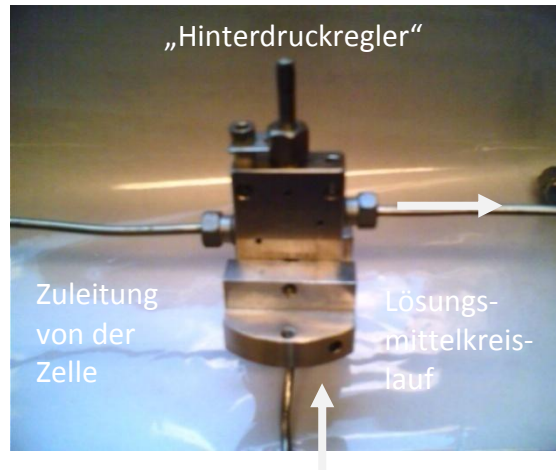


Abbildung 49: Foto des Drei-Wege-Ventils als Hinterdruckregler

Durch diesen Hinterdruckregler wird ein zusätzliches Lösungsmittel gepumpt. Die Aufgabe dieses Lösungsmittels besteht darin, aus dem austretenden Gasstrom den Feststoff zu lösen und anzureichern bis Konzentrationen erreicht sind, die adäquat quantitativ analysierbar sind. Zur Anreicherung wird das Lösungsmittel mit einer Schlauchpumpe im Kreis gepumpt. Die quantitative Analyse erfolgt durch eine direkt angeschlossene hochleistungsflüssigkeitschromatographische Analytik (Shimadzu, Software: Shimadzu Class-VP, Version 7.4 SP1, Build 3.2.854) über ein 6-Wege-Ventil (Rheodyne). Die Bestimmung des Anteils des überkritischen Fluids erfolgt mit einem Flowmeter (Analyt-MTC Serie 358).

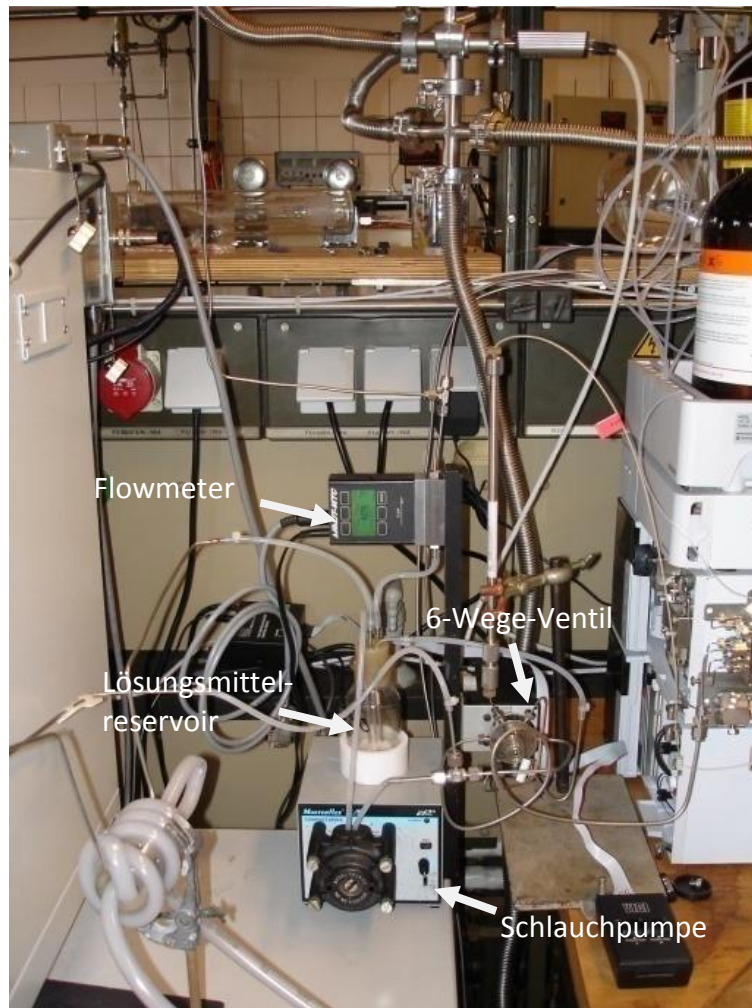


Abbildung 50: Foto des Lösungsmittelkreislaufs mit Schlauchpumpe und direkter Verbindung zur hochleistungsflüssigkeitschromatographischen Analytik

Es besteht ebenfalls die Möglichkeit, dass das Kohlendioxid über einen Bypass zum Hinterdruckregler gelangt.

4.4.2 Problemanalyse der gelieferten Apparatur

Bei der Bestimmung der Löslichkeit von Naphthalin in überkritischem Kohlendioxid ergaben sich mehrere Probleme in der vom Hersteller gelieferten Apparatur (Armines, Frankreich). Durch den Einsatz eines einfachen Drei-Wege-Ventils als Hinterdruckregler ist es nicht möglich, den Kohlendioxidstrom am Ausgang der Zelle konstant zu halten. In **Abbildung 51** werden die Resultate der ersten experimentellen Arbeiten an der Apparatur im Auslieferungszustand mit Literaturdaten sowie Daten der PSRK-Vorhersage verglichen.

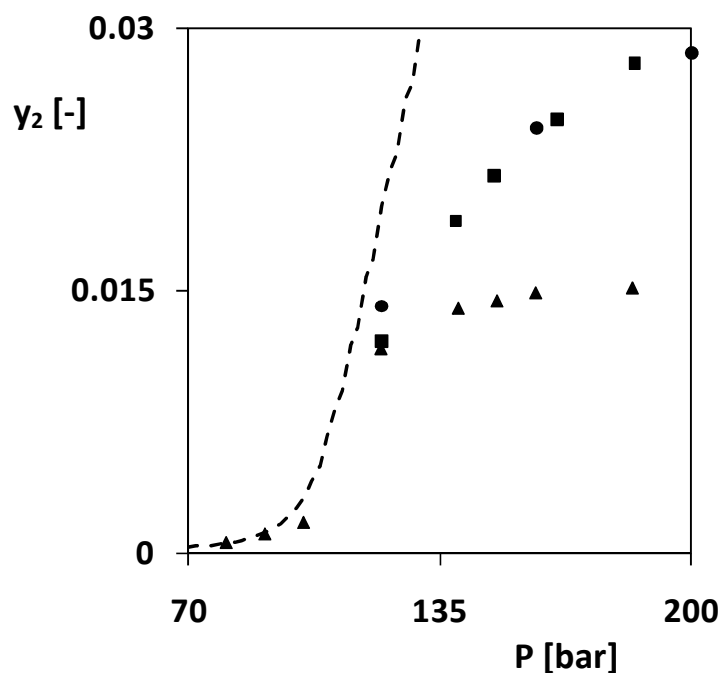


Abbildung 51: Resultate mit der Apparatur im Auslieferungszustand für das System Kohlendioxid (1) + Naphthalin (2) bei 50 °C (▲ : eigene Resultate; --- PSRK-Methode; ■ : Hourri [68]; ● : Lamb [69])

Der nachgeschaltete Lösungsmittelkreislauf erwies sich als gasdurchlässig. Das Schlauchmaterial hielt der Belastung nicht stand. Eine direkte Probenahme aus dem Lösungsmittelreservoir durch ein elektromagnetisch gesteuertes 6-Wege-Ventil ist zwar möglich, lieferte aber keine reproduzierbaren Resultate. Hinzu kam, dass das Ventil bedingt durch die relativ hohe Löslichkeit von Naphthalin in Kohlendioxid ständig verstopfte. Beispielhaft sei hierfür die Zusammenfassung verschiedener Messungen in **Tabelle A.22** im Anhang gezeigt.

Zur Inbetriebnahme der Apparatur wurde anstelle von Naphthalin deshalb *p*-Cumarsäure verwendet. *p*-Cumarsäure hat eine wesentlich geringere Löslichkeit und eignet sich deshalb besser für die gewählte Apparatur. Zudem wurde dieses System bereits in einer bauähnlichen Apparatur vermessen [55]. Die Messungen erfolgten bei Drücken von 100, 125, 150, 200 und 250 bar sowie bei Temperaturen von 40, 45 und 50 °C. Die Reinheit und Herkunft der jeweils eingesetzten Chemikalien sind der **Tabelle A.1** des Anhangs zu entnehmen. Die Bestimmung der Löslichkeit von Cumarsäure in Kohlendioxid teilt sich in mehrere Abschnitte auf.

Tabelle 5: Experimentelle Resultate der Bestimmung der Löslichkeit von *p*-Cumarsäure in Kohlendioxid.

Druck [bar]	Temperatur [°C]	exp. Löslichkeit y_2	Löslichkeit y_2 [55]
100	40	1.29×10^{-6}	7.58×10^{-8}
150	40	4.28×10^{-8}	1.19×10^{-7}
200	40	1.50×10^{-6}	2.49×10^{-7}
250	50	2.03×10^{-6}	3.89×10^{-7}

Diese Resultate führten dazu, dass an der Anlage mehrere Änderungen vorgenommen wurden, da die Messungen offensichtlich mit Fehlern behaftet waren.

Das 3-Wege-Ventil, das als Hinterdruckregler diente, wurde gegen ein Ventil anderer Bauart ausgetauscht. Der Lösungsmittelkreislauf wurde von der hochleistungsflüssigkeitschromatographischen Analytik getrennt und durch ein System aus der hochleistungsflüssigkeitschromatographischen Analytik ersetzt. Die Schlauchpumpe wurde durch eine Zahnradpumpe (Ismatec, Reglo-Z mit einem Pumpenkopf 140) ersetzt. Die durchgeführten Änderungen der Apparatur sind in dem Schema (**Abbildung 52**) gezeigt.

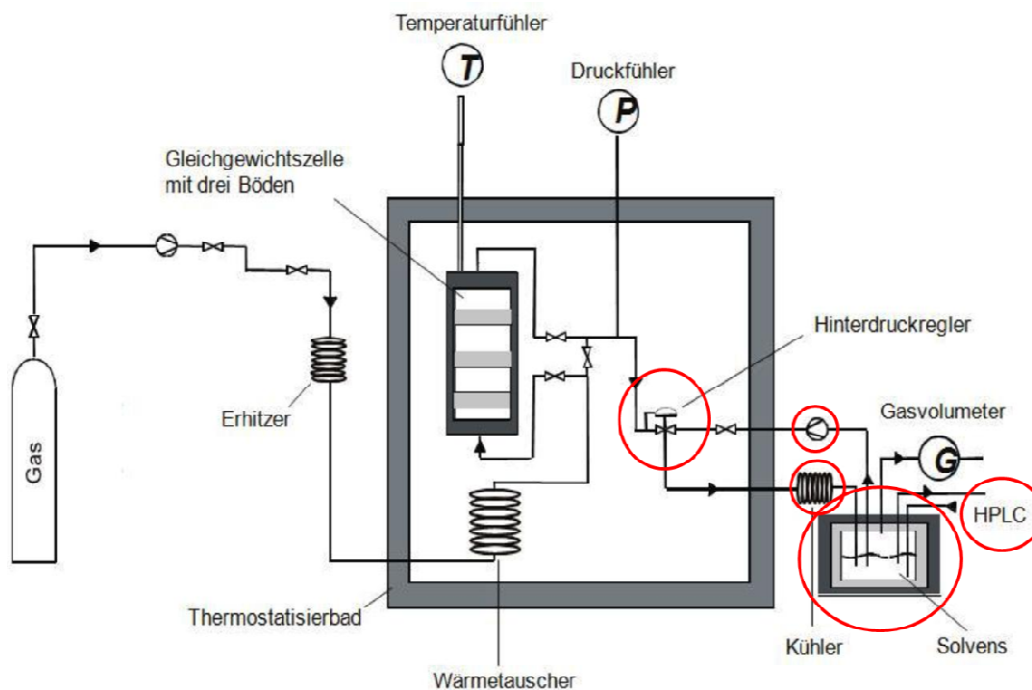
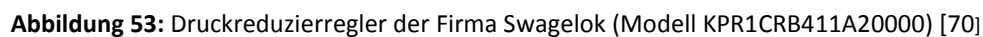


Abbildung 52: Veränderungen an der ursprünglichen Messapparatur



Seite 82



Abbildung 54: Foto des geänderten Lösungsmittelreservoirs

Die Anreicherung des Feststoffes zwischen der Gleichgewichtszelle und dem Hinterdruckregler ist ein weiteres Problem, dem durch Überhitzung der Leitung entgegengewirkt wurde. Das Kondensieren des Feststoffes vor dem Lösungsmittelkreislauf konnte dadurch verhindert werden.

Bei steigender Temperatur treten nicht weit entfernt vom kritischen Punkt des überkritischen Fluids verschiedene Phänomene auf. Die Dichte des überkritischen Fluids nimmt ab, während der Sättigungsdampfdruck des Feststoffes zunimmt. Die Löslichkeit des Schwersieders hängt sowohl von der Dichte des komprimierten Gases als auch von dem Sättigungsdampfdruck des Feststoffes ab. Dadurch kann es passieren, dass bis zu einem gewissen Punkt bei einer niedrigeren Temperatur eine höhere Löslichkeit gemessen wird als bei einer höheren Temperatur (*engl. crosspoint*). Nach diesem Punkt kann die Löslichkeit bei höherer Temperatur dann auch wieder höher sein. Daher kann die Überhitzung der Leitung zu einer Ab- oder Zunahme der Löslichkeit durch Kristallisation führen. Deshalb muss die Leitung je nach Druckbereich überhitzt oder gekühlt werden [2].

Die direkte Probenahme über ein computergesteuertes 6-Wege-Ventil aus dem Lösungsmittelreservoir wurde aus der Anlage entfernt, da durch den Überdruck im Lösungsmittelsystem auch Kohlendioxid in die 10 μ l-Probenschleife

eingbracht wurde. Unter Zuhilfenahme des 6-Wege-Ventils war es somit nicht möglich, reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die Proben wurden daher manuell nach jedem Versuch entnommen und analysiert.

4.4.3 Beschreibung des Versuchsablaufs mit veränderter Apparatur

Abbildung 55 illustriert den schematischen Aufbau der veränderten Messapparatur.

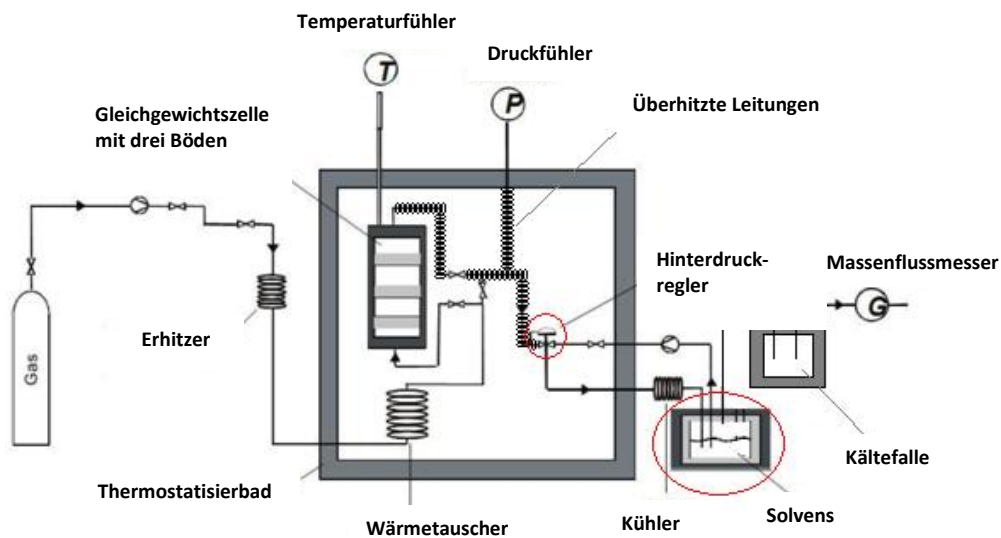


Abbildung 55: Veränderte Messapparatur nach der dynamisch-analytischen Methode

Im folgenden Abschnitt wird eine Methode beschrieben, bei der der zur Analyse der Dampfphasenzusammensetzung verwendete Hochleistungsflüssigkeitschromatograph extern kalibriert wird. Die Kalibrierungen für die Ermittlung der anderen Prozessgrößen wie Druck und Temperatur wurden ähnlich oder gleich den vorher beschriebenen Methoden (siehe Kapitel **4.2.3** und **4.2.4**) durchgeführt.

4.4.3.1 Ermittlung des Kalibrierfaktors zur Bestimmung der Gasphasenzusammensetzung (HPLC)

Bevor mit der Bestimmung der Löslichkeit eines Feststoffes in einem Gas begonnen werden kann, muss das Verhältnis Stoffmenge zu Fläche bestimmt

werden. Zur quantitativen Analyse von *p*-Cumarsäure in der Gasphase wurde eine externe Kalibrierung durchgeführt. Hierbei wurden eingewogene Lösungen von Cumarsäure + Methanol eingesetzt. Über die manuelle Probenaufgabe wurde mit 1-ml-Spritzen aus Lösungen bekannter Konzentrationen eine Verdünnungsreihe erstellt. Die jeweiligen berechneten Molanteile werden gegen die jeweiligen Flächeneinheiten (FE) aufgetragen (**Abbildung 56**). Durch lineare Regression wird eine Kalibriergerade ermittelt.

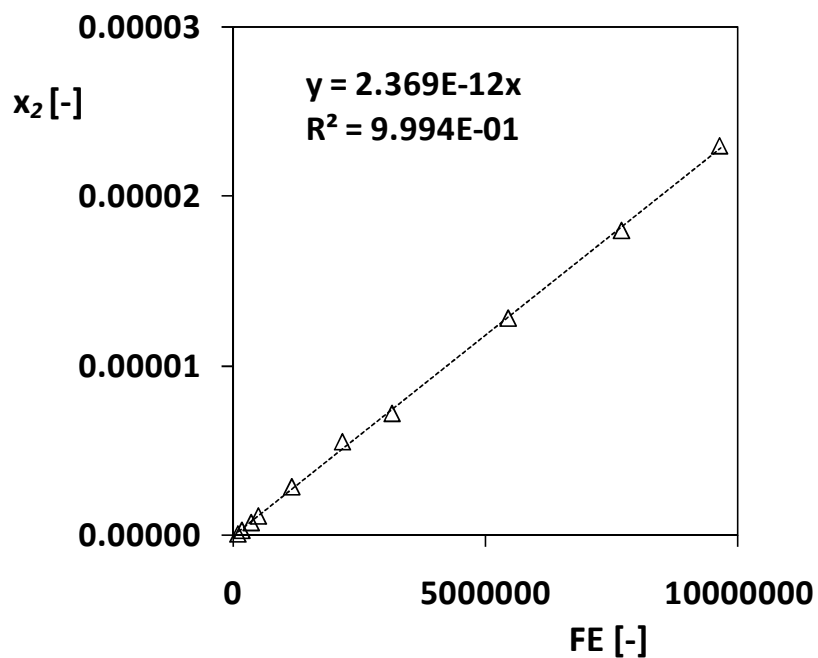


Abbildung 56: Ermittlung einer Kalibriergeraden (--) mit der linearen Regression für das System: Methanol (1) + *p*-Cumarsäure (2); Δ : Messpunkte der Methanol + *p*-Cumarsäure-Lösungen

Die Kalibrierfunktion ist in dem gemessenen Bereich linear und kann in folgender Weise dargestellt werden:

$$x_{p\text{-Cumarsäure}} = 2.369 \cdot 10^{-12} \cdot FE \quad (\text{Gleichung 91})$$

Der Kalibrierfaktor ist die Steigung der Kalibriergeraden. Diese lineare Abhängigkeit wird zur Bestimmung der Konzentration von *p*-Cumarsäure in Methanol eingesetzt.

4.4.3.2 Messablauf

Die Zelle wird mit ca. 200 mg Cumarsäure beladen. Die Zelle musste dafür demontiert werden. Es wird auf jeden der drei Böden Feststoff aufgebracht. Wichtig dabei ist ein äußerst umsichtiges Vorgehen, da jedes Bauteil mit einem auswechselbaren Metallfritten-Boden versehen ist, der lediglich durch ein Silikon-O-Ring gehalten wird. Anschließend wird die gefüllte Zelle mehrmals evakuiert und mit Kohlendioxid belüftet. Im Anschluss an die Belüftung wird der Arbeitsdruck durch die Pumpe eingestellt. Dann wird auf die Einstellung des Gleichgewichts gewartet. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn Temperatur und Druck über einen gewissen Zeitraum konstant sind. Zu Beginn der Messung werden alle wichtigen Daten wie z.B. Druck (Zell- und Pumpendruck), Temperatur- und Flowmeterdaten aufgezeichnet. Mit dem Hinterdruckregler wird der gewünschte Gasfluss oder der Druck eingestellt. Wichtig ist, dass der Fluss nicht zu hoch ist, damit gewährleistet ist, dass der Gasstrom durch den Feststoff gesättigt wird. Nach der Messung wird der Kreislauf mehrmals mit frischem Lösungsmittel gespült. Anschließend wird das zusammengeführte Lösungsmittelgemisch gewogen. Aus der Masse und der Konzentration an Feststoff im Lösungsmittel kann nun die Menge an Feststoff bestimmt werden.

4.4.3.3 Reinigung der Apparatur

Bevor mit einer neuen Messung begonnen werden kann, wird der Hinterdruckregler über den Bypass mit Kohlendioxid gespült. Anschließend wird nochmals der Lösungsmittelkreislauf mit frischem Lösungsmittel gereinigt.

4.4.3.4 Experimentelle Resultate

In **Abbildung 57** sind die Resultate der Löslichkeitsbestimmung von Cumarsäure in überkritischem Kohlendioxid bei 40 °C zusammen mit den Literaturdaten dargestellt. Die experimentellen Daten dieser Arbeit sind in **Tabelle A.13** des Anhangs aufgeführt.

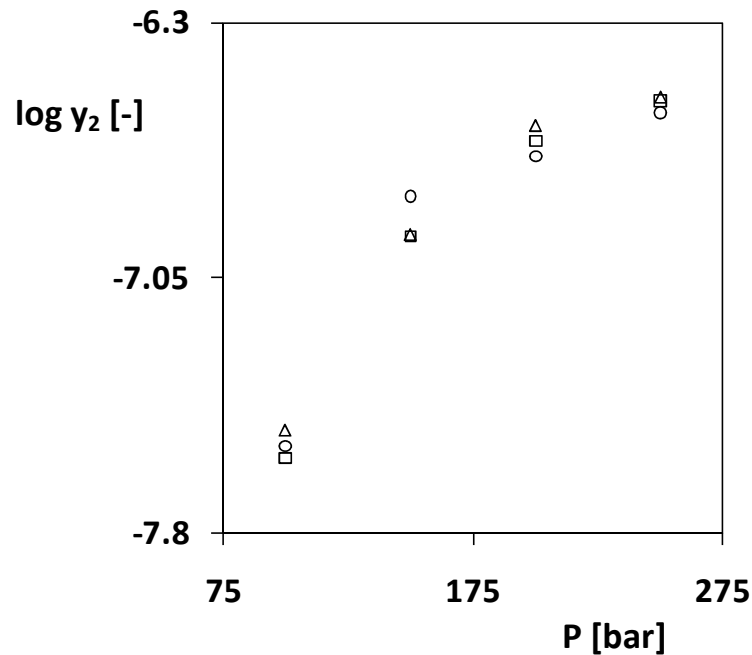


Abbildung 57: Vergleich der Messwerte des Systems Kohlendioxid (1) + *p*-Cumarsäure (2) bei 40 °C mit Literaturdaten: Δ : eigene Messungen; $\square$: Choi et al. [54]; $\circ$: Murga et al. [55]

Der Vergleich mit Literaturdaten (Choi et al. [54] und Murga et al. [55]) zeigt eine gute Übereinstimmung mit denen der veränderten Apparatur bestimmten Messwerten.

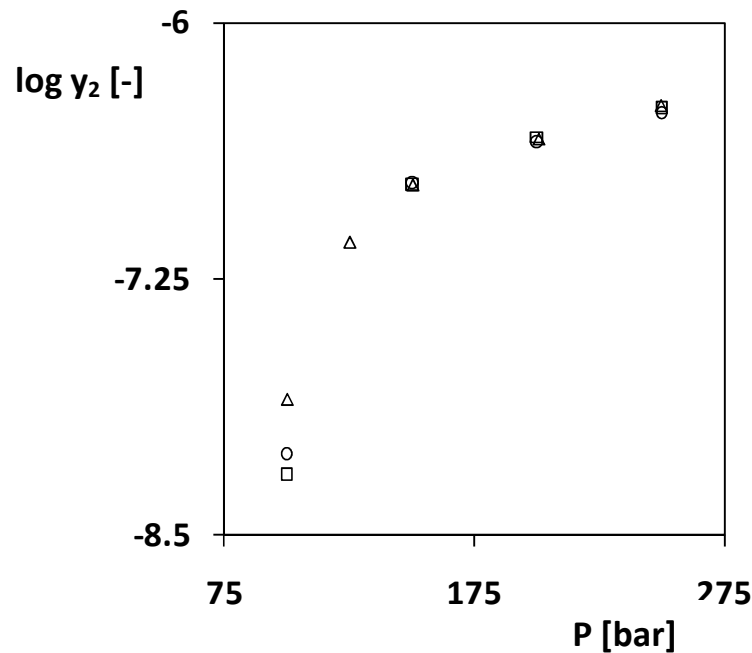


Abbildung 58: Vergleich der Messwerte des Systems Kohlendioxid (1) + *p*-Cumarsäure (2) bei 50 °C, Δ : eigene Messungen; $\circ$: Choi et al. [54]; $\square$: Murga et al. [55]

Wie schon bei einer Temperatur von 40 °C kann auch bei 50 °C ein Anstieg der Löslichkeit mit steigendem Druck beobachtet werden (**Abbildung 58**). Der stärkste Anstieg tritt auch hier wieder zwischen 100 und 150 bar auf. Dieser Anstieg flacht mit steigendem Druck immer weiter ab. Ein Vergleich mit den Literaturdaten zeigt, dass Choi et al. [54] und Murga et al. [55] ähnliche Resultate erhielten. Lediglich die Resultate für 100 bar weichen von den Literaturdaten ab. Nachdem sich herausgestellt hat, dass sich die in der Literatur angegebenen Werte zur Löslichkeit von *p*-Cumarsäure in Kohlendioxid bei 40 und 50 °C mit dieser Apparatur nach der dynamisch-analytischen Methode reproduzieren lassen, wurden die Löslichkeiten bei Temperaturen untersucht, für die es bislang noch keine Ergebnisse gab. Die folgende Abbildung zeigt z.B. die Löslichkeit von *p*-Cumarsäure in überkritischem Kohlendioxid bei 45 °C.

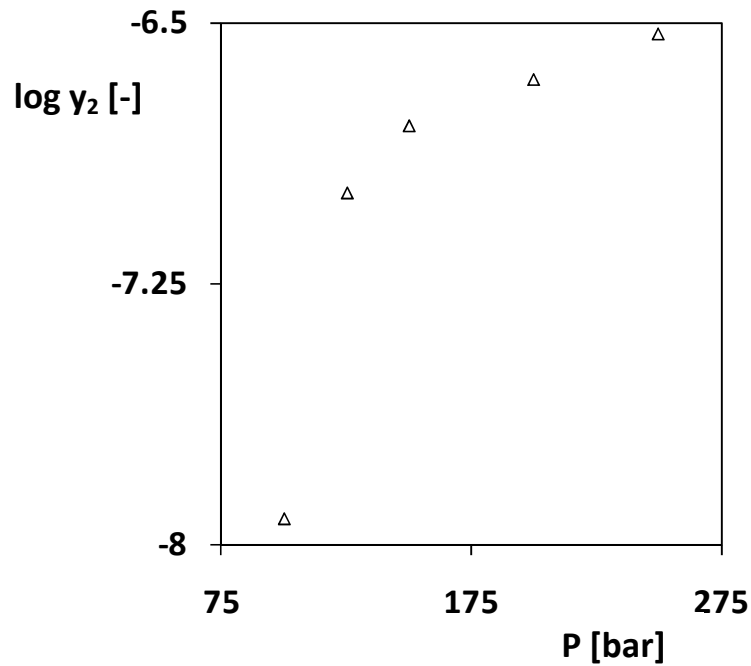


Abbildung 59: Löslichkeit von *p*-Cumarsäure (2) in Kohlendioxid (1) bei 45 °C: Δ : eigene Resultate

In **Abbildung 60** sind die Ergebnisse für alle drei Temperaturen zusammengefasst. Es lässt sich erkennen, dass bei geringeren Drücke bei 40 °C eine höhere Löslichkeit erzielt wird als bei 50 °C.

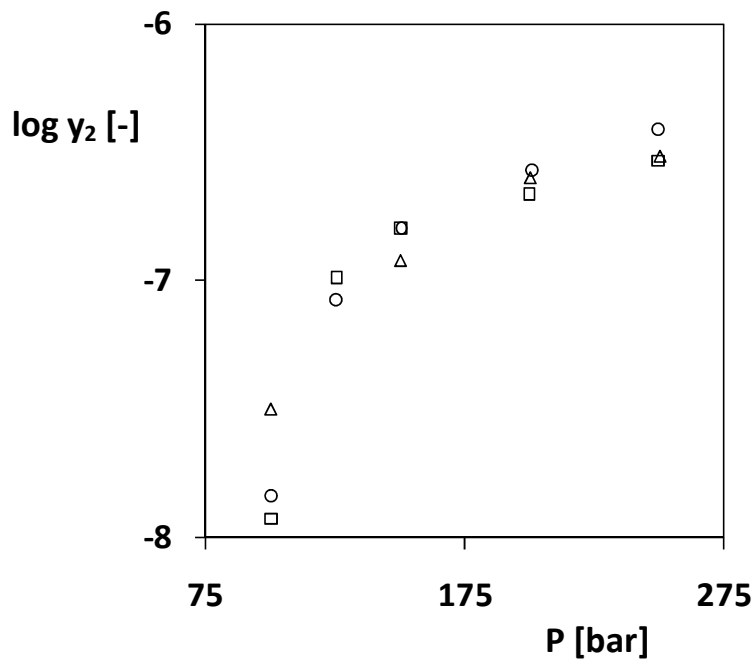


Abbildung 60: Zusammenfassung der Messwerte des Systems Kohlendioxid (1) + *p*-Cumarsäure (2) für verschiedene Temperaturen: Δ : 40 °C; $\square$: 45 °C; $\circ$: 50 °C

In **Abbildung 61** sind die Löslichkeiten von 1-Naphthol in Kohlendioxid bei 45, 55 und 65 °C dargestellt. Bei einem Druck von ca. 100 bar schneiden sich die Isothermen. Für höhere Drücke ab 180 bar steigt die Löslichkeit von 1-Naphthol deutlich an. Die vorhergesagten Resultate mit der PSRK-Methode weichen bei höheren Drücken z.T. stark von den experimentell ermittelten Ergebnissen ab.

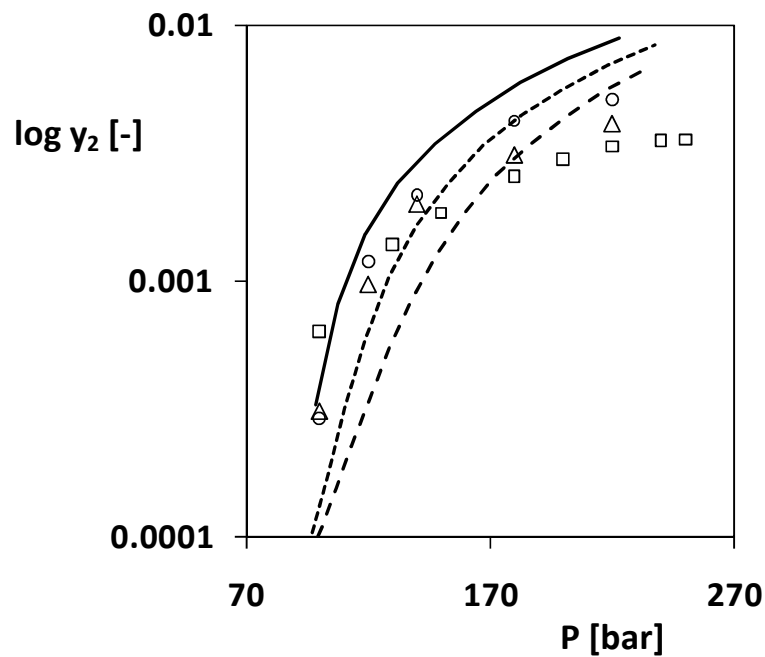


Abbildung 61: Vergleich der experimentellen und mit dem PSRK-Modell berechneten Löslichkeiten von 1-Naphthol (2) in Kohlendioxid (1) bei verschiedenen Temperaturen. Experimentelle Daten: □: 45 °C; △: 55 °C; ○: 65 °C; PSRK-Modell: 45 °C: --; 55 °C: ···; 65 °C: —.

5 Zusammenfassung

Bereits seit Jahrzehnten werden überkritische Fluide als Extraktionsmittel für empfindliche Naturstoffe verwendet. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die Koffeinextraktion aus grünen Kaffeebohnen mit überkritischem Kohlendioxid als Extraktionsmittel.

In der vorliegenden Dissertation mit dem Thema „Einsatz überkritischer Fluide für die Trenntechnik“ werden verschiedene Methoden zur Bestimmung von Hochdruckphasengleichgewichten aufgezeigt. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt bei der experimentellen Ermittlung von Phasengleichgewichten mit einer überkritischen Komponente. Als überkritische Komponenten werden vor allem Kohlendioxid und Lachgas eingesetzt. Beide Gase finden ein breites Anwendungsfeld in der Industrie.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diverse Systeme mit unterschiedlichen Apparaturen und unter verschiedenen Bedingungen vermessen. Es wurden auch Experimente bei einem An-Institut der Universität Oldenburg (*LTP GmbH*) sowie während eines sechsmonatigen Auslandsaufenthalts in Mexiko durchgeführt. Dabei kamen verschiedene Apparaturen zum Einsatz.

Bei der *LTP GmbH* wurde mit einer statisch-analytischen Methode das System Propen-2-Propanol bei 120 und 150 °C vermessen.

Während des Auslandsaufenthaltes in Mexiko am *Instituto Politécnico Nacional (IPN)* an der *Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQUIE)* im *Laboratorio Termodinámica* konnten in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. L. A. Galicia Luna Experimente in einer Zelle durchgeführt werden, die nach dem statisch-synthetischen Prinzip arbeitet. Bei diesen Experimenten konnten durch Kopplung mit einem Biegeschwinger simultan zu Phasengleichgewichtsbestimmungen volumetrische Eigenschaften dieser Mischungen bestimmt werden.

In Mexiko wurde u.a. die Löslichkeit von Palmitinsäure in Kohlendioxid im Temperaturbereich 40 bis 50 °C gemessen. Der Stoffmengenanteil in der überkritischen Phase liegt bei den verschiedenen Isothermen zwischen 1.44×10^{-4} und 1.12×10^{-3} . Oberhalb von 50 °C wurden für dieses System Fest-Flüssig-Fluid-Gleichgewichte beobachtet.

Weiterhin wurden Löslichkeiten und Hochdruckdichten von ternären Gemischen mit Palmitinsäure, Kohlendioxid und Ethanol bzw. 2-Propanol als Cosolvenzien bei

40 °C mit einem Stoffmengenanteil in der überkritischen Phase von 1.01×10^{-4} bis 1.62×10^{-2} gemessen. Für diese Systeme konnten ebenfalls Fest-Flüssig-Fluid-Gleichgewichte ermittelt werden.

Zusätzlich wurden in Mexiko die Hochdruckdichten und Löslichkeiten einer Mischung von Palmitin- und Laurinsäure (3:1) in Kohlendioxid gemessen. Auch über diese Daten wird bisher in der Literatur noch nichts berichtet. In dieser Mischung scheint die Laurinsäure als ein festes Cosolvens zu wirken, denn die Löslichkeit der Palmitinsäure in der ternären Mischung ist höher als in der binären Mischung aus Palmitinsäure und Kohlendioxid.

Den Schwerpunkt des experimentellen Teiles dieser Arbeit bildete aber der Aufbau und die Inbetriebnahme einer Apparatur zur Messung von Hochdruckphasengleichgewichten. Die Apparatur besteht aus zwei Zellen, die nach unterschiedlichen Methoden arbeiten. Die erste Zelle der Apparatur ist eine statisch-analytische Zelle. Für die Probenahme aus dieser Zelle sorgen zwei elektromagnetisch gesteuerte Ventile. Durch die bauliche Festlegung erfolgt die Probenahme entweder vom Boden oder vom Deckel der Zelle. Dies ermöglicht die Probenahme aus der Gas- und der Flüssigphase. Die zweite Zelle arbeitet nach einem dynamisch-analytischen Prinzip. Die Analyse der Zusammensetzung der Fluidphase erfolgt hierbei indirekt, d.h. außerhalb der Zelle. Zahlreiche Änderungen an der Apparatur wurden vorgenommen und neue Messverfahren eingeführt, so dass beide Zellen in den Routinemessbetrieb überführt werden konnten. Eine wesentliche Verbesserung wurde mit der Entwicklung eines anderen Anreicherungssystems, das aus Teilen der Hochleistungsflüssigchromatographie aufgebaut ist, erreicht.

Mit der Zelle, die nach der statisch analytischen Methode arbeitet, wurden verschiedene Gleichgewichtsmessungen durchgeführt. Bei 55 °C wurden die Zusammensetzungen der Flüssig- und Dampfphase von Kohlendioxid + Ethanol, bzw. 2-Butanon ermittelt. Mit Lachgas als überkritische Komponente konnten die Gleichgewichte mit Butanon, Dimethylcarbonat, Ethanol, und 2-Propanol bei 55 °C bestimmt werden.

Zur experimentellen Bestimmung von Feststofflöslichkeiten in überkritischen Fluiden (u.a. *p*-Cumarsäure oder 1-Naphthol in Kohlendioxid, bzw. Lachgas) wurden verschiedene Experimente in der Zelle durchgeführt, die nach dem dynamisch-analytischen Prinzip arbeitet.

Eine wesentliche Erhöhung der Löslichkeit eines Schwersieders in einem überkritischen Gas kann durch Zugabe eines Cosolvens erreicht werden. Der Vorteil

der Zugabe von Cosolvens liegt darin, dass ein Prozess bei einem niedrigeren Arbeitsdruck durchgeführt werden kann.

Im theoretischen Teil der Arbeit werden zur Beschreibung von Phasengleichgewichten mit einer überkritischen Komponente verschiedene Berechnungen durchgeführt. Als Beispiel sei hier die semi-empirische Methode von Méndez und Teja genannt, bei der auf experimentelle Daten zurückgegriffen werden muss.

Außerdem werden Methoden zur Berechnung von Sublimationsdrücken vorgestellt und verglichen. Die Berücksichtigung der Wärmekapazitäten bei der Berechnung der Sublimationsdrücke liefert nur eine geringfügig verbesserte Beschreibung mit den Gruppenbeitragszustandsgleichungen PSRK und VTPR. Die Korrelation mit der Antoine-Gleichung liefert eine Abweichung von ca. 10%.

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, wie komplex sich die experimentelle Bestimmung von Phasengleichgewichten mit überkritischen Komponenten gestaltet. Diese Dissertation soll Grundlage und Anstoß zugleich für weitere Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet sein.

6 Resume

For decades supercritical fluids are used as extractants for sensitive substances. The best known example is the caffeine extraction from green coffee beans with supercritical carbon dioxide as extractant.

This thesis with the topic "Use of supercritical fluids for separation processes" deals with different measurement techniques to determine high pressure phase equilibrium data, especially with a supercritical component as one component in the mixture. Carbon dioxide and nitrous oxide are primarily used as supercritical components. Both gases are used in a wide range of applications in industry.

In this work, different systems were measured with different devices and under different conditions. Experiments were performed at the An-Institute of the University of Oldenburg (*LTP GmbH*) and at an institute in Mexico during a six-month stay. Various devices were used for these measurements.

As part of the project together with *LTP GmbH* phase equilibrium data of the system propene + 2-propanol at 120 and 150 °C were determined with a static analytical method.

In cooperation with the working group of Prof. Dr. L. A. Galicia Luna at the *Instituto Politécnico Nacional* (IPN) at the *Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas* (ESIQUE) in the *Laboratorio Termodinámica*, experiments were carried out in a cell which worked on the static-synthetic principle. Since the cell was coupled with a vibrating tube densimeter, volumetric properties of these compounds could be determined simultaneously with the phase equilibria.

The isothermal solubility of palmitic acid in carbon dioxide belongs to the experimental data measured during my stay in Mexico. The solubility range is between 1.44×10^{-4} to 1.12×10^{-3} and covers a temperature range of 40 to 55 °C. For temperatures higher than 50 °C, solid-liquid-fluid equilibria are observed for that system.

Furthermore, isothermal solubilities and high pressure densities of ternary mixtures containing palmitic acid, carbon dioxide and ethanol or 2-propanol at 40 °C were measured up to pressures of nearly 230 bars. The solubility values varied between 1.01×10^{-4} to 1.62×10^{-2} . For these systems solid-liquid-fluid equilibria can also be determined.

Additionally, high-density and solubility data of a mixture of palmitic and lauric acid (3:1) in carbon dioxide were measured in Mexico. Until now no data are available

for this system. In this mixture, the lauric acid appears to act as a solid cosolvent because the solubility of palmitic acid in the ternary mixture is higher than in the binary mixture of palmitic acid and carbon dioxide.

But the focus of the experimental part of this thesis was the set-up and new commissioning of an apparatus for measuring high pressure phase equilibrium data. The apparatus consists of two cells which operate on different methods. The first cell is a static analytical cell. Two electromagnetically controlled valves are used for the sampling out of this cell. One sample comes from the bottom and the other one from the top of the cell. By doing so, it is drawn from the liquid and the gas phase. The second cell is a dynamic-analytical cell. The analysis of the composition of this fluid phase is done indirectly, i.e. outside the cell. Many changes had to be made to the apparatus and the measuring methods, so that both cell types could be used for routine measurements. A significant improvement was achieved by developing another enrichment system, which is made up of parts of the high performance liquid chromatography technique.

Different equilibrium measurements were carried out with the cell operating on the static-analytical method. The compositions of the liquid and vapor phase of carbon dioxide + ethanol or 2-butanone were determined at 55 °C. With nitrous oxide as a supercritical component the phase equilibria with 2-butanone, dimethylcarbonate, ethanol, and 2-propanol at 55 °C were measured.

For the experimental determination of the solubility of solids in supercritical fluids (e.g. *p*-coumaric acid or 1-naphthol in carbon dioxide or nitrous oxide), several experiments were carried out in the cell operating on the dynamic-analytical principle.

A significant increase in solubility of a high boiler in a supercritical gas can be achieved by the addition of a cosolvent. The advantage of the addition of a cosolvent is that the process can be performed at a lower working pressure.

In the theoretical part of this thesis various calculations are carried out for the description of the phase equilibrium behavior with a supercritical component. One example is the semi-empirical method of Méndez and Teja which is based on experimental data.

Moreover, methods for the calculation of the sublimation pressure are presented and compared. When taking into account the heat capacities for the calculation of the sublimation pressure, only a small improvement can be achieved using the group contribution equations of state PSRK and VTPR. In comparison to the prediction, a much less relative deviation of ca. 10% of the scattered data was achieved when applying a correlation equation like Antoine.

The present study has shown how complex the experimental determination of phase equilibrium data with supercritical components is. This thesis shall be both the basis and impetus for further research in this area.

7 Literaturverzeichnis

- 1 Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hofmann, H., Onken, U., Renken, A., *Technische Chemie*, 1. Auflage, VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- 2 Brunner, G., *Gasextraction, Topics in Physical Chemistry*, Springer, New York, **1994**.
- 3 McHugh, M., Krukonis, V., *Supercritical Extraction*, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, **1994**.
- 4 Igl-Schmid, N., *GIT Laborfachzeitschrift* **2009**, 11, 748.
- 5 Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- 6 Gmehling, J., Kolbe, B., *Thermodynamik*, 2. Auflage, VCH Verlag, Weinheim, **1992**.
- 7 Huron, M.-J., Vidal, J., *J. Fluid Phase Equilib.* **1979**, 3, 255.
- 8 van der Waals, J. D., *Over de Continuïteit van den Gasen Vloestoftoestand*, Dissertation, Leiden, Niederlande, **1873**, deutsche Übersetzung, Leipzig, **1899**.
- 9 Redlich, O., Kwong, J.N.S., *Chem. Rev.* **1949**, 44, 233.
- 10 Soave, G., *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27, 1197.
- 11 Peng, D.Y.; Robinson, D.B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, 15, 59.
- 12 Ahlers, J., *Entwicklung einer universellen Gruppenbeitragszustandsgleichung*, Dissertation, Oldenburg, **2003**.
- 13 Noll, O., *Analyse der Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften von Reinstoffen und Mischungen unter Verwendung kubischer Zustandsgleichungen*, Dissertation, Oldenburg, **1998**.
- 14 Ihmels, E. C., *Experimentelle Bestimmung, Korrelation und Vorhersage von Dichten und Dampfdrücken*, Dissertation, Oldenburg, **2001**.
- 15 Diedrichs, A., *Optimierung eines Dynamischen Differenzkalorimeters zur experimentellen Bestimmung von Wärmekapazitäten*, Diplomarbeit, Oldenburg, **2006**.
- 16 Diedrichs, A., Gmehling, J., *Fluid Phase Equilib.* **2006**, 248, 56.
- 17 Gasem, K.A.M., Gao, W., Pan, Z., Robinson Jr., R. L., *Fluid Phase Equilib.* **2001**, 181, 113.
- 18 Holderbaum, T., Gmehling, J., *Fluid Phase Equilib.* **1991**, 70, 251.
- 19 Margules, M., S.-B., *Akad. Wiss., Wien, Math.-Naturwiss. Kl.II*, **1895**, 104, 1234.
- 20 Van Laar, J. J., *Z. Phys. Chem.* **1910**, 72, 723.

- 21 Wilson, G.M., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 127.
- 22 Renon, H., Prausnitz, J. M., *AIChE J.* **1968**, 14, 135.
- 23 Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., *AIChE J.* **1975**, 21, 116.
- 24 Fredenslund, Aa., Jones, R.L., Prausnitz, J.M., *AIChE J.* **1975**, 21, 1086.
- 25 Weidlich, U., *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Erweiterung der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC*, Dissertation, Dortmund, **1985**.
- 26 Larsen, B.L., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 2274.
- 27 Derr, E.L., Deal, C.H., I., *Chem. E. Symp. Series* **1969**, 3 (32), 40.
- 28 Staverman, A.J., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1950**, 69, 163.
- 29 Bondi, A., *Physical Properties of Molecular Crystal, Liquids and Glasses*, J. Wiley & Sons, Inc., New York, **1968**.
- 30 Hansen, H.K., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., Schiller, M., Gmehling, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 2352.
- 31 Weidlich, U., Gmehling, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, 26, 1372.
- 32 Schiller, M., *Vorausberechnung thermodynamischer Eigenschaften mit der Gruppenbeitragsmethode Mod. UNIFAC (Do) und Messung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung*, Dissertation, Oldenburg, **1993**.
- 33 DDBSP **2010**, Oldenburg, www.ddbst.de
- 34 Horstmann, S., Fischer, K., Gmehling, J., *Fluid Phase Equilib.* **2000**, 167, 173.
- 35 Mathias, P. M., Copeman, T. W., *Fluid Phase Equilib.* **1983**, 13, 91.
- 36 Peneloux, A., Rauzy, E., Freze, R., *Fluid Phase Equilib.* **1982**, 8, 7.
- 37 Twu, C. H., Sim, W. D., Tassone, V., *CEP* **2002**, 11, 58.
- 38 Twu, C. H., Bluck, D., Cunningham, J. R., Coon, J. E., *Fluid Phase Equilib.* **1991**, 69, 33.
- 39 Chen, J., Fischer, K., Gmehling, J., *Fluid Phase Equilib.* **2002**, 200, 411.
- 40 Mackay, M.E., Paulaitis, M.E., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1979**, 18 (2), 149.
- 41 Gardeler, H., *Experimentelle Bestimmung und Vergleich experimenteller und berechneter Phasengleichgewichtsdaten aus schwersiedenden und überkritischen Komponenten*, Dissertation, Oldenburg, **2004**.
- 42 Hahnenkamp, I., *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Löslichkeit von Wirkstoffen in Lösungsmitteln*, Diplomarbeit, Oldenburg, **2008**.
- 43 Kramer, A., Thodos, G., *J. Chem. Eng. Data* **1988**, 33, 230.

- 44 Garlapati C., Madras G., *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53(12), 2913.
- 45 Gordillo, D., Pereyra, C., Martínez de la Ossa, E.C., *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49, 435.
- 46 Brandt, L., Elizalde-Solis, O., Galicia-Luna L. A., Gmehling, J., *Fluid Phase Equilib.*, **2010**, 289, 72.
- 47 Sparks, D., Hernandez, R., Estévez, L. A., *Chemical Engineering Science* **2008**, 63, 17, 4292.
- 48 Méndez-Santiago, J., Teja, A. S., *Fluid Phase Equilib.* **1999**, 158-160, 501.
- 49 Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3. Auflage, Prentice Hall, New Jersey, **1999**.
- 50 Dohrn, R., *Berechnung von Phasengleichgewichten*, Vieweg-Verlag, Braunschweig, Wiesbaden, **1994**.
- 51 Nannoolal, Y., Rarey, J., Ramjugernath, D., *Fluid Phase Equilib.* **2008**, 269(1), 117.
- 52 Wagner, W., Pruß, A. J., *Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, 31, 387.
- 53 Zymelka, M., *Messung der Löslichkeit ausgewählter Feststoffe in überkritischem Kohlendioxid*, Bachelor-Arbeit, Universität Oldenburg, **2008**.
- 54 Choi, E. S., Shin, H.Y., You, S., Yoo, K. P., *Kor. J. of Chem. Eng.* **1997**, 14(2), 292.
- 55 Murga, R., Sanz, M.T., Beltran, S., Cabezas, J.L., *J. of Supercrit. Fluids* **2002**, 23, 113.
- 56 Méndez-Santiago, J., Teja, A. S., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 4767.
- 57 Richon, D., *private Mitteilung*, **2009**.
- 58 Dohrn, R., Brunner, G., *Fluid Phase Equilib.* **1995**, 106, 213.
- 59 Galicia-Luna, L.A., Richon, D., Renon, H.J., *Chem. Eng. Data* **1994**, 39, 424.
- 60 Zúñiga Moreno, A., *Desarrollo de un método experimental para determinar solubilidades de sólidos en solventes supercriticos*, Dissertation, SEPI-ESIQUE-IPN, México, D.F., **2006**.
- 61 Span, W., Lemmon, E.W., Jacobsen, R.T., Wagner, W. Yokozeki, A., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, 29, 1361.
- 62 Elizalde-Solis, O., *Solubilidades de la capsaicina y pigmentos liposolubles (carotenoides) del chile poblano en Kohlendioxid supercritico*, Dissertation, SEPI-ESIQUE-IPN, México, D.F., **2008**.
- 63 Bamberger, T., Erickson, J. C., Cooney, C. L., *J. Chem. Eng. Data* **1988**, 33, 327.

64 Cho, Y. S., Yang, H., Choi, B. O., Kang, J. W., Lee, C. S., *Hwahak Konghak* **1993**, 31, 352.

65 Ohgaki, K., Tsukahara, I., Semba, K., Katayama, T., *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **1987**, 13, 298.

66 Tsivintzelis I., Missopolinou D., Kalogiannis K., Panayiotou C., *Fluid Phase Equilib.*, **2004**, 224(1), 89.

67 Sauceau, M., Fages, J., Letourneau, J.J., Richon, D., *Ind. Eng. Chem. Res* **2000**, 39, 4609.

68 Hourri A., St-Arnaud J.M., Bose T.K., *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, 69(7), 2732.

69 Lamb D.M., Barbara T.M., Jonas J., *J. Phys. Chem.* **1986**, 90(17), 4210.

70 <http://www.swagelok.com/downloads/webcatalogs/de/MS-02-230.PDF>; Zugriff am 25.04.2009.

8 Anhang

Geräteliste (statisch- und dynamisch-analytische Apparatur):

Flowmeter:	Analyt-MTC Modelnummer 35809
Schlauchpumpe:	Masterflex
Zahnradpumpe:	ISMATEC Reglo-Z mit Pumpenkopf 140
Lösungsmittelreservoir:	Schottflaschen und Verschraubungen der hochleistungsflüssigkeitschromatographischen Technik
Hochdruckventile und -verschraubungen:	SWAGELOK TM - und HIP-System
Luftbad:	Spame, France Etuves C3000
Dynamische und statische Zelle:	Armines/ CEP TEP
Gaschromatographie:	Agilent HP 5890, AGILENT: DB-FFAP 50/0.32/0.5 (Säule), GC Chemstation Rev. B.02.01.SR1 (260) (Software)
HPLC-Technik:	Shimadzu: DGU 20A5 (Entgaser), LC 20AT (Hochdruckpumpe), SPD M20A (Controller), PDA (Fotodiodenfelddetektor), Multospher 100 RP18 - 5 μ , 125 x 4 mm (HPLC-Säule), Shimadzu CLASS-VP, Version 7.4 SP1 Build 3.2.854 (Software)
Manometer:	Leybolt Display One (Vakuum), GE Druck (10 und 500 bar)
Thermostat:	Lauda RC6CP
Datenauslesung:	AGILENT Data Logger 3, Version 3.10.00
Multimeter:	AGILENT 34970A
EDV:	MicrosoftOffice TM 2007 Business

Erläuterung des Verstärkungsfaktors E [49, 50]:

Das Isofugazitätskriterium für Feststoffe (2) in Gasen (1) lautet:

$$f_2^S = f_2^V \quad (\text{Gleichung A.1})$$

Weil der Molenbruch gleich Eins ist ($x_2^S = 1$), ergibt sich:

$$f_2^S = f_2^{OS} = \phi_2^S P_2^{sub} Poy_2 \quad (\text{Gleichung A.2})$$

$$f_2^V = y_2 \phi_2^V P \quad (\text{Gleichung A.3})$$

$$\phi_2^S P_2^{sub} Poy_2 = y_2 \phi_2^V P \quad (\text{Gleichung A.4})$$

Der Poynting-Faktor des Feststoffes ist:

$$Poy_2 = \exp \left(\frac{v_2^S (P - P_2^S)}{RT} \right) \quad (\text{Gleichung A.5})$$

Somit ergibt sich aus den Gleichungen A.4 und A.5:

$$\phi_2^S P_2^{sub} \exp \left(\frac{v_2^S (P - P_2^S)}{RT} \right) = y_2 \phi_2^V P \quad (\text{Gleichung A.6})$$

Die Löslichkeit der schweren Komponente im Gas ist:

$$y_2 = \frac{P_2^{sub}}{P} \frac{\phi_2^S}{\phi_2^V} \exp \left(\frac{v_2^S (P - P_2^S)}{RT} \right) \quad (\text{Gleichung A.7})$$

Der Verstärkungsfaktor wird definiert.

$$E \equiv \frac{\phi_2^S}{\phi_2^V} \exp \left(\frac{v_2^S (P - P_2^S)}{RT} \right) = \frac{\phi_2^S}{\phi_2^V} Poy_2 \quad (\text{Gleichung A.8})$$

Der Verstärkung-Faktor enthält drei Korrektur-Terme: Der Fugazitätskoeffizient des Feststoffes im Sättigungszustand ϕ_2^S berücksichtigt die Realität des Reinstoffdampfdruckes. Der Poynting-Faktor Poy_2 gibt den Effekt des Druckes auf die Fugazität des reinen Feststoffes wieder. Der Dampfphasenfugazitätskoeffizient ϕ_2^V erfasst die Realität der Dampfphase. Die Definition des Verstärkung-Faktors führt zu folgender Löslichkeit:

$$y_2 = \frac{P_2^{sub}}{P} E \quad (\text{Gleichung A.9})$$

bzw. nach dem Verstärkungsfaktor aufgelöst:

$$E = \frac{y_2 P}{P_2^{sub}} \quad (\text{Gleichung A.10})$$

Eingesetzte Chemikalien:

Die verwendeten Flüssigkeiten wurden in hochleistungsflüssigkeitschromatographischer Qualität bezogen. Der Wassergehalt wurde mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt und ist in allen Fällen kleiner als 100 ppm. Die als Lösemittel verwendeten Gase wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. In **Tabelle A.1** sind die Bezugsquellen, Molmassen, Reinheiten, Summen- und Strukturformeln der eingesetzten Chemikalien aufgelistet.

Tabelle A.1: Informationen über die eingesetzten Chemikalien

Name	Molare Masse [g/mol]	Summenformel	Reinheit (Methode)	Lieferant
Butanon	72.11	C ₄ H ₈ O	>99%	Acros Organics
<i>p</i> -Cumarsäure	164.16	C ₉ H ₈ O ₃	>98% (GC)	Fluka
Dimethylcarbonat	90.08	C ₃ H ₆ O ₃	>99% (GC)	Fluka
Ethanol	46.07	C ₂ H ₆ O	>99.8%	Roth
Kohlendioxid	44.01	CO ₂	99.95%	Lübke
Lachgas	44.01	N ₂ O	99.995%	Air Liquide
Laurinsäure	200.3	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	>99.0% (GC)	Fluka
1-Naphthol	144.17	C ₁₀ H ₈ O	>99%	Sigma Aldrich
Palmitinsäure	256.43	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	>99%	Sigma
2-Propanol	60.1	C ₃ H ₈ O	HPLC rein	Fisher Scientific
Stickstoff	28.01	N ₂	99.998%	Infra
Wasser	18	H ₂ O	HPLC rein	Aldrich

Tabelle A.2: Drucksensorkalibrierung: Parameter der angepassten Parameter für unterschiedliche Temperaturen

Temperatur [K]	A_i [MPa ⁻³ /10 ⁻⁶]	B_i [MPa ⁻² /10 ⁻⁴]	C_i [MPa ⁻¹]	D_i [MPa/10 ⁻¹]
313	-1.521	7.112	5.641	- 9.305
318	2.124	3.614	5.656	- 9.638
323	2.740	4.072	5.651	- 9.273
328	3.213	3.081	5.656	- 9.156
333	4.846	2.918	5.655	- 9.092
343	1.468	4.054	5.657	- 8.581
353	-2.598	7.569	5.655	- 7.773
363	2.352	3.487	5.668	- 7.242

Tabelle A.3: Löslichkeiten von Palmitinsäure (2) in Kohlendioxid (1) bei verschiedenen Temperaturen

40 °C		45 °C	
P/ bar	$y_2/10^{-4}$	P/ bar	$y_2/10^{-4}$
121.1	3.53	101.4	1.48
128.8	3.91	125.0	6.08
145.7	4.97	136.7	8.40
155.2	5.62	168.0	14.6
170.7	6.30	239.3	21.0
201.5	7.92		
229.3	8.98		

50 °C		55 °C	
P/ bar	$y_2/10^{-4}$	P/ bar	$y_2/10^{-4}$
139.1	8.00	152	9.79
157.2	11.2	210.7	21.2
		225.5	26.5

Tabelle A.4: Löslichkeiten von Palmitinsäure (2) in verschiedenen Kohlendioxid (1) + Alkohol (3) Mischungen bei 40 °C

Kohlendioxid P/ bar	+ 3mol% EtOH $y_2/10^{-3}$	Kohlendioxid P/ bar	+ 6mol% EtOH $y_2/10^{-3}$
82.1	1.01	104.1	5.81
95.3	2.07	127.2	8.27
120.3	3.45	151.3	10.9
140.1	4.26	171.9	13.5
183.2	5.70	227.6	15.7
246.1	5.90		

Kohlendioxid P/ bar	+ 3mol% i-PrOH $y_2/10^{-3}$	Kohlendioxid P/ bar	+ 6mol% i-PrOH $y_2/10^{-3}$
112.8	3.51	109.0	8.06
129.8	4.30	128.7	10.6
178.6	5.54	150.2	13.7
183.5	6.10	206.9	16.2
187.5	6.22		

Tabelle A.5: Löslichkeiten von Palmitin- und Laurinsäure-Mischungen (3:1) in Kohlendioxid bei 40 °C

P/ bar	$y_{\text{Palmitinsäure}}/10^{-4}$	$y_{\text{Laurinsäure}}/10^{-4}$
115.1	4.70	1.57
133.9	6.55	2.14
175	9.76	3.34
217.7	12.7	4.15

Tabelle A.6: Dampf-Flüssig-Gleichgewichte von Propen (1) + 2-Propanol (2) bei verschiedenen Temperaturen

120 °C:

P/ bar	x_1	y_1
6.2	0.038	0.415
7.5	0.050	0.508
9.7	0.068	0.607
11.4	0.083	0.654
15.3	0.124	0.732
20.6	0.193	0.783
25.7	0.249	0.808
30.3	0.314	0.823
36.4	0.415	0.837
40.9	0.529	0.850
42.8	0.567	0.854
47.6	0.653	0.852
50.9	0.727	0.846
53.6	0.789	0.839

150 °C:

P/ bar	x_1	y_1
10.1	0.015	0.167
12.0	0.034	0.290
14.8	0.066	0.428
17.8	0.089	0.516
23.1	0.138	0.605
28.9	0.195	0.660
33.2	0.240	0.690
36.0	0.280	0.714
39.6	0.337	0.723
42.5	0.364	0.724
46.9	0.413	0.729
49.9	0.455	0.737
52.7	0.490	0.740
54.9	0.547	0.738
57.3	0.584	0.739
58.5	0.587	0.733
59.2	0.592	0.728
60.2	0.615	0.716
61.0	0.657	0.699

Tabelle A.7: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von Kohlendioxid (1) + Ethanol (2) bei 55 °C

P/ bar	x_1	y_1
11.57	0.042	0.916
19.75	0.094	0.963
31.25	0.156	0.973
43.33	0.218	0.974
45.74	0.23	0.98
53.13	0.269	0.982
67.45	0.393	0.982
79.87	0.478	0.972
90.05	0.583	0.976
93.83	0.652	0.959
98.91	0.817	0.945

Tabelle A.8: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von Lachgas (1) + Ethanol (2) bei 55 °C

P/ bar	x_1	y_1
8.2	0.040	0.906
11.2	0.054	0.937
15.1	0.084	0.956
24.9	0.124	0.972
36.8	0.198	0.973
47.4	0.269	0.978
59.7	0.380	0.972
70.3	0.451	0.965
76.2	0.517	0.943
82.2	0.592	0.913
88.4	0.764	0.893

Tabelle A.9: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von Kohlendioxid (1) + 2-Butanon (2) bei 55 °C

P/ bar	x_1	y_1
8.1	0.111	0.882
14.1	0.184	0.935
20.1	0.257	0.955
30.1	0.357	0.966
34.1	0.409	0.968
34.1	0.399	0.966
47.1	0.523	0.933
50.1	0.56	0.906
58.1	0.625	0.86
65.1	0.683	0.708

Tabelle A.10: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von Lachgas (1) + 2-Butanon (2) bei 55 °C

P/ bar	x_1	y_1
14	0.207	0.944
16.6	0.236	0.953
23.2	0.332	0.963
29.2	0.403	0.967
31.6	0.423	0.968
43.4	0.562	0.975
53.4	0.657	0.974
63.6	0.748	0.97
68.6	0.795	0.942
73.7	0.817	0.837

Tabelle A.11: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von Lachgas (1) + Dimethylcarbonat (2) bei 55 °C

P/ bar	x_1	y_1
9.4	0.164	0.942
12	0.203	0.963
15.2	0.268	0.969
22.6	0.341	0.973
32.2	0.453	0.971
40.1	0.546	0.982
46.2	0.609	0.985
54.2	0.69	0.978
54.7	0.696	0.983
64.2	0.783	0.935
70.3	0.832	0.871

Tabelle A.12: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von Lachgas (1) + 2-Propanol (2) bei 55 °C

P/ bar	x_1	y_1
9.4	0.083	0.97
12.2	0.115	0.966
19.7	0.17	0.985
29.8	0.249	0.989
37.6	0.317	0.991
50.2	0.435	0.991
63.6	0.583	0.973
70.2	0.66	0.965
74.8	0.717	0.948

Tabelle A.13: Löslichkeit von *p*-Cumarsäure (2) in Kohlendioxid (1) bei verschiedenen Temperaturen

40 °C	
P/ bar	$y_2 / 10^{-8}$
100	3.17
150	12.0
200	25.0
250	30.3

45 °C	
P/ bar	$y_2 / 10^{-8}$
100	1.18
125	10.2
150	15.9
200	21.6
249	29.3

50 °C	
P/ bar	$y_2 / 10^{-8}$
100	1.45
125	8.42
150	16.0
200	26.7
249	38.9

Tabelle A.14: Löslichkeit von 1-Naphthol (2) in Kohlendioxid (1) bei verschiedenen Temperaturen

45 °C	
P/ bar	$y_2/ 10^{-4}$
100	6.36
130	13.9
150	18.41
180	25.6
200	30.0
220	33.5
240	35.3
250	35.5

55 °C	
P/ bar	$y_2/ 10^{-4}$
100	3.11
120	9.70
140	20.0
180	31.1
220	41.2

65 °C	
P/ bar	$y_2/ 10^{-4}$
100	2.92
120	11.9
140	21.7
180	42.2
220	50.8

Tabelle A.15: Hochdruckdichten des Systems Kohlendioxid (1) + Palmitinsäure (2) bei 40 °C

y_2	3.53×10^{-4}	y_2	4.97×10^{-4}	y_2	5.36×10^{-4}	y_2	6.30×10^{-4}
P/ MPa	$\rho/ \text{kg/m}^3$	P/ MPa	$\rho/ \text{kg/m}^3$	P/MPa	$\rho/ \text{kg/m}^3$	P/MPa	$\rho/ \text{kg/m}^3$
24.045	873.71	25.031	879.64	24.641	876.71	24.739	877.36
22.993	866.00	24.012	872.72	23.989	872.19	24.000	872.29
21.975	857.97	22.787	863.52	23.033	865.08	23.003	864.91
21.036	850.28	22.020	857.52	22.034	857.33	22.049	857.51
20.045	841.39	21.020	849.33	21.047	849.12	20.995	848.73
19.039	831.84	19.962	839.85	20.064	840.45	19.986	839.73
18.031	821.34	19.002	830.55	19.071	830.90	18.991	830.15
17.038	810.12	18.046	820.58	18.066	819.98	17.969	819.49
16.054	796.96	17.620	815.86	17.032	808.54	17.495	814.26
15.569	790.53	15.973	795.60	16.820	806.01	17.064	809.06
15.026	782.65	14.957	780.91	16.614	803.37	16.836	806.34
14.647	776.61	17.116	809.97	16.430	801.26	16.649	804.08
14.405	772.72	14.946	780.84	16.229	798.47	16.543	802.75
14.124	767.74	13.988	764.74	16.024	795.74		
13.936	764.37	13.917	763.47	14.944	780.51		
13.680	759.83	13.809	761.36	13.022	745.30		
13.551	757.17						
13.330	752.98						
13.149	749.28						
12.933	744.74						
12.766	740.96						
12.527	735.30						
12.363	731.20						
12.153	725.83						
11.984	720.95						
11.766	714.65						
11.507	706.69						
11.370	700.74						
11.134	693.76						
11.041	690.36						

Tabelle A.15 (Fortsetzung): Hochdruckdichten des Systems Kohlendioxid (1) + Palmitinsäure (2) bei 40 °C

y_2 P/MPa	6.32×10^{-4} ρ / kg/m ³	y_2 P/MPa	7.92×10^{-4} ρ / kg/m ³	y_2 P/MPa	8.68×10^{-4} ρ / kg/m ³	y_2 P/MPa	8.98×10^{-4} ρ / kg/m ³
23.788	871.54	25.080	875.92	24.459	875.78	24.777	877.94
23.045	866.04	24.022	871.64	24.044	872.70	24.005	872.56
22.021	858.23	23.518	868.94	23.550	869.10	23.812	871.13
21.011	849.79	22.907	865.91	23.065	865.66	23.574	869.48
20.088	841.78	22.645	863.96	22.471	861.01	23.280	867.33
19.072	832.20	22.232	860.81	22.023	857.34	22.932	864.80
18.914	830.57	21.966	858.73	21.702	854.95		
18.793	829.38	21.714	856.67	21.386	852.30		
18.700	828.37	21.516	854.99	21.142	850.49		
18.595	827.37	21.303	853.26	20.848	848.03		
18.506	826.38	21.121	851.71	20.522	844.79		
18.401	825.21	20.940	850.16	20.193	841.86		
18.296	824.25	20.739	848.47	20.047	840.63		
18.184	823.10	20.539	846.74	19.798	838.33		
18.004	821.00	20.298	844.59	19.595	836.36		
17.806	819.01	20.118	843.02	19.377	834.15		
17.611	816.88	19.896	840.96	19.188	832.15		
17.412	814.46	19.683	839.01	19.017	830.67		
17.009	809.80	19.566	837.90	18.790	828.34		
16.901	808.35	19.328	835.76	18.610	826.70		
16.742	806.54	19.129	833.76	18.408	824.75		
16.604	804.73	18.825	830.81	18.194	822.13		
		18.651	829.23	18.024	820.35		
				17.808	818.16		
				16.988	808.54		
				15.925	794.64		

Tabelle A.16: Hochdruckdichten des Systems Kohlendioxid (1) + Palmitinsäure (2) bei 45 und 55 °C

45 °C:

y_2 P/MPa	1.43×10^{-4} ρ / kg/m ³	y_2 P/MPa	1.46×10^{-3} ρ / kg/m ³	y_2 P/MPa	1.83×10^{-3} ρ / kg/m ³	y_2 P/MPa	2.11×10^{-3} ρ / kg/m ³
19.758	811.39	25.046	857.19	24.576	854.74	24.952	857.41
19.001	802.78	24.024	849.36	24.065	850.98	24.523	854.15
18.087	791.81	22.984	840.78	23.530	846.91	24.066	850.68
17.696	786.76	22.043	832.68	23.020	842.74	25.062	858.37
17.014	777.37	20.975	822.62	22.517	838.42	24.790	856.41
16.054	762.84	20.015	813.01	22.006	833.91	24.631	855.27
14.986	744.00	18.984	801.65	21.726	831.31	24.446	853.83
14.524	734.82	18.096	790.92	21.447	828.81	24.290	852.56
14.028	723.96	17.738	786.32	21.153	825.99	24.108	851.26
13.728	716.76	17.423	782.05			23.934	849.89
13.390	708.27	17.139	778.11				
13.105	700.30	16.819	773.67				
12.824	691.98						
12.480	680.85						
12.194	670.63						
11.865	657.33						
11.517	641.23						
11.234	626.21						
10.886	604.23						
10.550	577.78						
10.291	551.87						
10.143	535.86						

Tabelle A.16 (Fortsetzung): Hochdruckdichten des Systems Kohlendioxid (1) + Palmitinsäure (2) bei 45 und 55 °C
55 °C:

y_2	9.79×10^{-4}	y_2	4.03×10^{-3}
P/MPa	$\rho / \text{kg/m}^3$	P/MPa	$\rho / \text{kg/m}^3$
24.079	804.06	25.009	811.96
23.018	793.54	24.127	803.89
22.024	782.78	22.990	792.36
21.007	770.84	22.026	781.84
20.023	758.05	21.034	770.04
19.034	744.09	20.033	757.73
18.011	727.26	18.696	737.34
17.025	708.92	18.077	727.02
16.057	687.71	16.914	705.03
15.596	676.49	16.064	686.36
15.212	666.11	15.069	660.11
16.967	708.06	14.039	626.25
16.511	698.59	13.026	581.41
16.063	688.44	11.217	448.29
15.836	682.87		
15.722	680.01		
15.605	677.15		
15.519	674.88		
15.448	672.98		
15.110	663.57		
14.767	653.32		
14.588	647.65		
14.291	637.90		
14.047	628.50		
13.797	618.99		
13.609	610.75		

Tabelle A.17: Hochdruckdichten des Systems Kohlendioxid (1) + Palmitinsäure (2) mit 3mol% Ethanol (3) bei 40 °C

y_2	1.01×10^{-4}	y_2	2.07×10^{-3}	y_2	3.45×10^{-3}
P/ MPa	$\rho/ \text{kg/m}^3$	P/ MPa	$\rho/ \text{kg/m}^3$	P/ MPa	$\rho/ \text{kg/m}^3$
25.044	883.63	25.040	884.07	24.885	883.12
23.952	877.07	23.990	877.68	24.006	877.79
23.036	871.01	23.012	871.39	22.996	871.38
22.492	867.66	22.039	864.82	21.998	864.38
25.073	863.69	21.033	857.64	20.967	857.06
21.815	862.61	20.038	850.07	20.023	849.66
21.618	861.16	18.947	841.23	18.966	841.09
21.442	859.89	17.975	832.71	18.046	833.29
21.282	858.67	17.009	823.45	17.012	823.05
21.146	857.78	16.067	813.79	16.102	813.48
20.984	856.59	15.016	801.8	14.993	800.73
20.797	855.22	14.075	789.64	14.084	788.92
20.629	853.78	13.064	774.93	13.526	780.86
20.438	852.66	12.024	756.91	12.939	771.74
20.294	851.22	11.006	735.15	12.694	767.73
20.128	849.99	10.103	709.76	12.466	763.72
19.941	848.48	9.038	661.96	12.246	759.79
19.744	846.92	8.268	521.4	12.029	755.68
19.149	841.93				
18.954	840.21				
18.535	836.69				
18.120	833.08				
17.471	826.84				
16.562	809.22				
15.568	784.76				
14.632	773.31				
13.611	759.33				
12.581	746.45				
11.561	730.12				
10.541	721.43				
9.584	710.88				
8.698	657.42				
8.208	618.38				

Tabelle A.17 (Fortsetzung): Hochdruckdichten des Systems Kohlendioxid (1) + Palmitinsäure (2) mit 3mol% Ethanol (3) bei 40 °C

y_2	4.26×10^{-3}	y_2	5.70×10^{-3}	y_2	5.90×10^{-3}
P/ MPa	ρ / kg/m ³	P/ MPa	ρ / kg/m ³	P/ MPa	ρ / kg/m ³
25.056	884.35	24.980	883.66	25.073	884.11
24.027	878.20	24.694	881.98	24.901	883.27
22.964	871.57	24.375	880.20	24.754	882.15
22.019	865.14	24.098	878.49	24.610	881.23
21.021	858.08	23.862	877.01		
20.039	850.69	23.621	875.51		
18.932	841.88	22.623	869.05		
18.048	834.31	22.112	865.47		
17.013	824.66	21.544	861.66		
16.123	815.71	20.947	857.27		
15.058	803.89	19.947	849.83		
14.070	791.49	19.459	847.06		
13.116	777.98	19.077	842.69		
		18.762	838.07		
		18.321	832.79		

Tabelle A.18: Hochdruckdichten des Systems Kohlendioxid (1) + Palmitinsäure (2) mit 6mol% Ethanol (3) bei 40 °C

y_2	5.81×10^{-3}	y_2	8.27×10^{-3}	y_2	1.09×10^{-2}
P/ MPa	$\rho/ \text{kg/m}^3$	P/ MPa	$\rho/ \text{kg/m}^3$	P/ MPa	$\rho/ \text{kg/m}^3$
25.108	887.04	25.003	887.09	24.739	877.36
24.001	881.09	23.984	881.60	24.000	872.29
23.009	875.51	23.014	876.09	23.003	864.91
22.021	869.57	22.012	870.34	22.049	857.51
21.097	863.85	20.958	863.87	20.995	848.73
20.003	856.66	19.985	853.51	19.986	839.73
19.017	849.96	19.026	850.84	18.991	830.15
18.036	842.57	18.059	844.06	17.969	819.49
16.988	834.35	17.007	835.50	17.495	814.26
16.056	826.31	16.052	827.38	17.064	809.06
15.025	816.75	15.020	818.00	16.836	806.34
14.039	806.54	13.994	807.32	16.649	804.08
13.020	794.75	13.504	801.82	16.543	802.75
12.050	781.89	13.049	796.34		
11.046	766.00	12.866	794.00		
10.169	748.77	12.725	792.06		

y_2	1.35×10^{-2}	y_2	1.57×10^{-2}
P/ MPa	$\rho/ \text{kg/m}^3$	P/ MPa	$\rho/ \text{kg/m}^3$
25.092	887.97	25.067	886.57
23.993	882.31	24.911	886.04
22.977	876.52	24.726	884.89
22.100	871.51	24.498	883.83
20.973	864.79	23.524	878.45
20.023	858.67	22.985	875.43
19.460	854.87	22.763	874.27
18.964	851.50		
18.463	847.97		
17.954	844.13		
17.478	840.57		
17.311	839.27		
17.192	838.21		

Tabelle A.19: Hochdruckdichten des Systems Kohlendioxid (1) +Palmitinsäure (2) mit 3mol% 2-Propanol (3) bei 40 °C

y_2 P/ MPa	3.51×10^{-3} ρ / kg/m ³	y_2 P/ MPa	4.30×10^{-3} ρ / kg/m ³	y_2 P/ MPa	5.54×10^{-3} ρ / kg/m ³	y_2 P/ MPa	5.86×10^{-3} ρ / kg/m ³
25.002	881.94	24.956	881.65	25.033	882.23	25.053	884.23
24.02	875.94	23.998	875.70	24.005	876.11	23.970	877.83
23.022	869.50	23.009	869.67	23.024	870.29	23.556	875.28
22.003	862.90	21.991	862.91	24.982	882.18	23.032	871.93
20.927	855.27	20.989	856.02	24.495	878.84	22.523	868.63
20.059	848.92	20.083	849.18	23.964	875.79	22.019	865.25
19.059	841.04	19.051	841.16	23.816	874.86	21.508	861.81
18.045	832.37	18.030	832.54	23.648	874.05	20.994	858.22
17.032	823.04	17.041	823.36	23.482	872.89	20.482	854.49
15.944	812.31	16.016	813.23	23.278	871.72	19.974	850.69
14.955	801.05	15.545	808.12	23.144	870.7	19.515	847.19
14.020	789.44	14.961	801.53	22.964	869.61	18.993	843.12
12.977	774.66	14.394	794.57	22.782	868.55	18.520	839.22
12.034	758.90	14.033	790.09	22.578	867.06	18.009	834.86
11.802	754.68	13.505	782.87	21.998	863.38	17.469	830.02
11.617	751.34	13.324	780.17	21.559	860.3	16.890	824.74
11.489	748.64	13.138	777.55	21.016	856.49	15.987	815.61
11.282	744.13	12.981	775.25	20.527	852.85	15.547	810.90
				20.073	849.36	15.312	808.29
				19.443	844.77	15.130	806.20
				18.973	840.65	14.988	804.63
				18.523	837.07		
				18.04	833.		
				17.86	830.97		

Tabelle A.19 (Fortsetzung): Hochdruckdichten des Systems Kohlendioxid (1) +Palmitinsäure (2) mit 3mol% 2-Propanol (3) bei 40 °C

y_2	5.98×10^{-3}	y_2	6.10×10^{-3}	y_2	6.22×10^{-3}
P/ MPa	$\rho/ \text{kg/m}^3$	P/ MPa	$\rho/ \text{kg/m}^3$	P/ MPa	$\rho/ \text{kg/m}^3$
25.205	882.77	25.141	882.18	25.137	881.31
24.019	875.71	24.498	878.64	24.501	877.43
23.045	869.61	23.972	875.42	23.93	873.83
22.015	862.8	23.491	872.42	23.486	871.06
20.945	855.29	22.973	869.15	22.973	867.75
20.006	848.26	22.497	866.04	22.483	864.45
19.012	840.33	22.011	862.75	22.008	861.17
18.5	836.01	21.494	859.16	21.498	857.56
17.974	831.4	20.973	855.46	20.997	853.89
17.851	830.25	20.45	851.62	20.504	850.18
		20.014	848.33	20.014	846.34
		19.51	844.36	19.503	842.25
		18.991	840.22	18.985	837.92
		18.64	837.07	18.755	835.95
		18.479	835.91		
		18.352	834.81		

Tabelle A.20: Hochdruckdichten des Systems Kohlendioxid (1) + Palmitinsäure (2) mit 6mol% 2-Propanol (3) bei 40 °C

y_2 P/ MPa	8.06×10^{-3} $\rho/ \text{kg/m}^3$	y_2 P/ MPa	1.06×10^{-2} $\rho/ \text{kg/m}^3$	y_2 P/ MPa	1.37×10^{-2} $\rho/ \text{kg/m}^3$	y_2 P/ MPa	1.62×10^{-2} $\rho/ \text{kg/m}^3$
25.082	883.93	25.088	884.02	25.093	884.6	25.082	886.52
24.012	878.26	24.057	878.65	24.055	879.38	23.941	880.89
23.016	872.67	23.005	872.89	22.97	873.68	22.967	875.87
22.013	866.82	22.048	867.37	22.032	868.59	22.046	870.92
20.966	860.39	21.006	861.08	20.96	862.41	21.500	867.74
19.994	854.10	20.026	854.8	20.043	856.86	21.208	866.23
18.935	846.82	18.953	851.5	18.977	850.05	20.926	864.6
18.038	840.36	18.021	840.76	18.039	843.67	20.807	863.91
17.025	832.51	17.052	833.27	17.022	836.3	20.694	863.25
16.062	824.46	16.081	825.23	16.523	832.48		
15.04	815.18	15.048	815.81	16.057	828.81		
13.991	804.62	14.486	810.3	15.529	824.43		
13.054	794.14	14.001	805.37	15.311	822.55		
12.534	787.85	13.502	799.98	15.186	821.49		
12.025	781.26	13.257	797.04	15.015	820.45		
11.847	778.90	12.974	793.88				
11.527	774.35	12.867	792.56				
11.22	769.75						

Tabelle A.21: Hochdruckdichten des Systems Kohlendioxid + Palmitinsäure + Laurinsäure bei 40 °C

$y_{\text{Palmitinsäure}}$	4.70×10^{-4}	$y_{\text{Palmitinsäure}}$	6.55×10^{-4}	$y_{\text{Palmitinsäure}}$	7.89×10^{-4}	$y_{\text{Palmitinsäure}}$	9.76×10^{-4}
$y_{\text{Laurinsäure}}$	1.57×10^{-4}	$y_{\text{Laurinsäure}}$	2.14×10^{-4}	$y_{\text{Laurinsäure}}$	2.58×10^{-4}	$y_{\text{Laurinsäure}}$	3.34×10^{-4}
P/ MPa	$\rho/ \text{ kg/m}^3$	P/ MPa	$\rho/ \text{ kg/m}^3$	P/ MPa	$\rho/ \text{ kg/m}^3$	P/ MPa	$\rho/ \text{ kg/m}^3$
22.044	856.69	25.070	878.85	25.052	881.03	25.043	880.63
21.033	848.29	24.007	871.45	23.988	873.69	24.012	873.49
20.012	839.18	22.946	863.53	22.969	866.17	23.550	870.33
18.976	829.13	22.000	856.17	21.998	858.84	23.018	866.32
18.072	819.69	21.034	848.02	21.006	850.56	22.512	862.66
16.997	807.16	20.011	838.86	20.011	841.84	22.005	858.61
16.053	795.07	18.965	828.69	19.006	832.26	20.970	850.20
15.102	781.35	18.038	818.85	18.535	827.49	20.023	841.72
14.002	763.11	16.934	806.04	17.979	821.53	19.017	832.17
13.025	743.66	16.053	794.64	17.769	819.34	18.021	822.01
12.527	732.15	15.091	780.77	17.508	816.36	17.009	812.65
12.019	718.85	14.037	762.92	17.244	813.48	19.945	841.02
11.736	710.75	13.038	743.10	16.928	809.35	18.994	832.04
11.506	703.41	16.883	805.39	16.769	807.53	18.493	826.88
		16.037	794.44	16.527	804.54	18.034	822.11
		15.097	780.77	16.233	800.95	17.738	818.87
		14.516	771.51	15.999	797.74	17.500	816.20
		14.001	762.54	15.721	793.94		
		13.817	759.04	15.458	790.37		
		13.603	754.91	15.001	783.57		
		13.385	750.61	14.753	780.11		
				14.508	775.85		
				13.989	767.40		
				13.735	762.76		
				13.439	757.21		
				9.070	763.08		

Tabelle A.21 (Fortsetzung): Hochdruckdichten des Systems Kohlendioxid + Palmitinsäure + Laurinsäure bei 40 °C

$y_{\text{Palmitinsäure}}$	1.14×10^{-3}	$y_{\text{Palmitinsäure}}$	1.27×10^{-3}	$y_{\text{Palmitinsäure}}$	1.35×10^{-3}
$y_{\text{Laurinsäure}}$	3.70×10^{-4}	$y_{\text{Laurinsäure}}$	4.14×10^{-4}	$y_{\text{Laurinsäure}}$	4.53×10^{-4}
P/ MPa	ρ / kg/m ³	P/ MPa	ρ / kg/m ³	P/ MPa	ρ / kg/m ³
24.397	858.93	24.649	876.51	24.981	858.66
24.028	851.72	23.923	871.36	23.995	850.79
22.969	843.20	22.969	864.27	22.999	842.69
21.987	834.73	23.943	871.47	22.015	834.36
21.000	825.58	23.438	867.66	21.015	825.05
20.011	815.72	23.022	864.67	20.011	815.00
18.989	804.67	22.805	863.05	19.017	804.53
18.038	793.26	22.640	861.78	18.037	792.59
16.962	779.04	22.453	860.29	17.520	785.79
16.509	772.40	22.263	858.75	17.028	779.14
15.989	764.41	22.106	857.5	16.508	771.66
15.759	760.73	21.961	856.39	16.220	767.41
15.507	756.40	21.771	854.82	15.992	763.93
15.253	751.87	21.519	852.72	15.762	760.15
14.996	747.24			15.504	755.84
14.751	742.52			15.263	751.38
14.508	737.74			15.034	747.46
14.280	732.90			14.800	742.83
14.001	726.82			14.372	734.74
13.282	709.31				

Tabelle A.22: Resultate fehlerhafter Messungen an der dynamisch-analytischen Zelle

Temperatur [°C]	Druck [bar]	$y_2^{\text{exp.}}$ [-]	$y_2^{\text{lit.}}$ [-]	Abweichung [%] $\text{rel. Abw.} = \left \frac{y_2^{\text{exp}} - y_2^{\text{lit}}}{y_2^{\text{lit}}} \right \cdot 100$	Messzeit [min]/ Flow [ml/min]
45	85	0.000927	0.0011	15.7	30/ 0.1 - 0.4
45	85	0.000917	0.0011	16.6	30/ 0.3 - 0.4
45	85	0.000782	0.0011	29.0	Flow schlecht/ zu hoch
45	85	0.000809	0.0011	26.4	Flow schlecht/ zu hoch
70	100	0.00272	n.a.	n.a.	45/ 0.5 - 0.6
70	100	0.00186	n.a.	n.a.	30/ 0.2
70	100	0.000194	n.a.	n.a.	15/ 0.1
70	100	0.00185	n.a.	n.a.	15/ 0.2
50	150	0.0157	0.0216	27.3	40/ verschiedene
50	150	0.00761	0.0216	64.8	Flow schlecht/ zu hoch
60	150	0.0189	0.0281	n.a.	40/ 0.04

Tabelle A.23: Benötigte van der Waalsche Volumen- und Oberflächenparameter [33]

Hauptgruppe	Untergruppe	R	Q
1 CH ₂	1 CH ₃	0.9011	0.848
1 CH ₂	2 CH ₂	0.6744	0.540
1 CH ₂	3 CH	0.4469	0.228
2 C=C	5 CH ₂ =CH	1.3454	1.176
3 ACH	9 ACH	0.5313	0.400
3 ACH	10 AC	0.3652	0.120
5 OH	14 OH	1.0000	1.200
9 CH ₂ CO	19 CH ₂ CO	1.4457	1.180
8 ACOH	17 ACOH	0.8952	0.680
20 COOH	42 COOH	1.3013	1.224
56 CO ₂	117 CO ₂	1.300	0.982

Tabelle A.24: Kritische Daten und Mathias-Copeman- α -Funktionsparameter [33]

Komponente	P _c [bar]	T _c [K]	ω [-]	c ₁ [-]	c ₂ [-]	c ₃ [-]
2-Butanon	41.54	535.6	0.329	1.075	-0.77	1.095
Dimethylcarbonat	48.00	557.0	0.332	0.9833		
Ethanol	63.83	516.2	0.635	1.333	0.9695	-3.1879
Kohlendioxid	73.77	304.2	0.225	0.825	0.1676	-1.7039
Lachgas	72.44	309.6	0.173	0.7273	-0.6429	2.9128
Naphthalin	40.53	748.4	0.302	0.9652	-0.3538	0.7823
1-Naphthol	48.53	825.0	0.474	1.1859		
Palmitinsäure	16.42	804.0	0.93	1.791		
2-Propanol	47.62	508.3	0.665	1.299	1.4449	-3.047
Propen	46.20	365.0	0.148	0.709	-0.104	0.14989

Tabelle A.25: Gruppenwechselwirkungsparameter für das PSRK-Modell [33]

n	m	a_{nm} / K	a_{mn} / K	b_{nm}	b_{mn}	c_{nm} / K^{-1}	c_{mn} / K^{-1}
1	20	663.5	315.3				
1	2	86.02	-35.36				
1	5	986.5	156.4				
1	9	476.4	26.76				
2	5	524.1	457				
3	8	1329	25.34				
56	1	38.672	919.8	0.86149	-3.9132	-1.79×10^{-3}	4.63×10^{-3}
56	20	50.349	73.859				
56	5	148.16	510.64				
56	9	18.074	132.28	1.8879	-1.4761		
56	3	-29.4	219.25				
56	8	628.8	695.7				

1: CH₂; 2: C=C; 3: ACH; 5: OH; 8: ACOH; 9: CH₂CO; 20: COOH; 56: CO₂

Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Name: Lars Brandt
Geboren: 13.02.1978 in Otterndorf
Familienstand: ledig

Schulische Ausbildung:

08/ 1984 - 07/ 1988	Grundschule Neuhaus/ Oste
08/ 1988 - 07/ 1990	Orientierungsstufe Cadenberge
08/ 1990 - 06/ 1997	Gymnasium Otterndorf
06/ 1997	Abitur

Berufliche Ausbildung:

08/ 1997 - 07/ 1999	Ausbildung zum Fliesen-, Platten- und Mosaiklegergesellen bei <i>Fa. Heller</i> in Cadenberge
---------------------	---

Zivildienst:

08/ 1999 - 06/ 2000	Zivildienstleistender beim <i>Deutschen Roten Kreuz</i> Otterndorf Abteilung Rettungsdienst
04/ 2000	Prüfung zum staatl. gepr. Rettungssanitäter in Bodenstein/ Thüringen

Wissenschaftliche Ausbildung:

10/ 2000 - 03/ 2005	Chemiestudium an der <i>Carl von Ossietzky Universität</i> zu Oldenburg
02/ 2004 - 04/ 2004	Schwerpunktpraktikum in der Arbeitsgruppe von Privatdozent Dr. Arne Lützen (Supramolekulare Chemie) mit dem Thema: <i>Synthese von spirocyclischen Tetraarylammoniumsalzen</i>
09/ 2004 - 03/ 2005	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von PD Dr. Arne Lützen (Supramolekulare Chemie) mit dem Thema: <i>Anwendung neuer Synthesemethoden für die Darstellung von 2,2'-Bipyridinen</i>
seit 05/ 2005	Promotion in dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Gmehling (Technische Chemie) mit dem Thema: <i>Einsatz überkritischer Fluide für die Trenntechnik und als Lösungsmittel für chemische Reaktionen</i>

Berufserfahrung:

02/ 2003 - 07/ 2004	Stud. Hilfskraft im Fachbereich Chemie der <i>Carl-von-Ossietzky-Universität</i> zu Oldenburg in der Betreuung von AC- und OC-Grundpraktika
05/ 2005 - 03/2009	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Gmehling am Institut für Reine und Angewandte Chemie an der <i>Carl-von-Ossietzky-Universität</i> zu Oldenburg
07/ 2006 - 10/ 2006	Praktikum bei der LTP GmbH (<i>Laboratory for Thermophysical Properties</i>)
seit 04/ 2009	Anwendungsberater und Produktentwickler bei <i>TEGEE-CHEMIE Bremen GmbH</i>

Auslandserfahrung:

03/ 2007 – 09/ 2007	Forschungsaufenthalt bei Prof. Dr. L. A. Galicia Luna im <i>Laboratorio de Termodinamica</i> an der <i>E.S.Q.I.E.</i> am <i>Instituto Politecnico Nacional</i> in Mexiko-Stadt, Mexiko
---------------------	--

Stipendien:

10/ 2005 - 09/ 2007	Promotionsstipendium des <i>Fonds der Chemischen Industrie (FCI)</i>
11/ 2005 - 06/ 2009	Online-Stipendium von <i>e-fellows.net</i>
05/ 2006	Kongress-Stipendium der <i>Oldenburger Bankleiter</i> für den Besuch der „6 th international Symposium of the ESQIE“ im Rahmen des „70 th Anniversy of the Instituto Politecnico Nacional“ in Mexiko-Stadt
01/ 2008 - 12/ 2008	Stipendium der <i>Heinz-Neumüller-Stiftung</i>

Munderloh, der 14. Dezember 2010

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen verwendet habe. Des Weiteren erkläre ich hiermit, dass die Dissertation weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorliegt oder vorgelegen hat.

Munderloh, der 14. Dezember 2010

Lars Brandt