

Inhaltsverzeichnis

Abstract	VII
Inhaltsverzeichnis	XI
Formelzeichen, Indizes, Abkürzungen und Definitionen	XVI
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Nahe- und überkritische Fluide – Begriffsbestimmung und besondere Eigenschaften....	3
2.2 Einsatzmöglichkeiten nahe- und überkritischer Fluide.....	6
2.3 Hochdruckextraktion von Naturstoffen.....	7
2.3.1 Überkritische Extraktion von Naturstoffen aus einer Feststoffmatrix.....	8
2.3.2 Überkritische Extraktion von Naturstoffen aus flüssigen organischen Rohstoffen	11
2.3.3 Überkritische Extraktion von Naturstoffen aus einer wässrigen Lösung.....	12
2.3.4 Nahekritische Flüssig-flüssig Extraktion von Naturstoffen.....	14
2.4 Phasenverhalten in nahekritischen Mehrkomponentensystemen.....	17
2.4.1 Binäres Phasenverhalten mit ausschließlich fluiden Phasen.....	17
2.4.2 Binäres Phasenverhalten mit fluiden Phasen und Hydraten.....	23
2.4.3 Ternäres Phasenverhalten mit ausschließlich fluiden Phasen.....	28
2.4.4 Ternäres Phasenverhalten mit fluiden und festen Phasen.....	39
2.5 Hochdruck-flüssig-flüssig-Verteilungsmessungen von Naturstoffen in Anwesenheit eines nahekritischen Gases.....	42
2.6 Modellierung binärer und ternärer fluider Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte mit der Zustandsgleichung nach Peng und Robinson.....	44
2.6.1 Phasengleichgewichtsbedingungen.....	45
2.6.2 Bestimmung der Fugazitätskoeffizienten ϕ_1	47
2.6.3 Details zur numerischen Lösung des Phasengleichgewichtsproblems.....	53

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

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

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

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