

## 1 Einleitung

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

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

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

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

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

## 2 Grundlagen

### 2.1 Nahe- und überkritische Fluide – Begriffsbestimmung und besondere Eigenschaften

Ein reiner Stoff liegt in einem überkritischen Zustand vor, wenn die Temperatur höher als seine kritische Temperatur  $T_c$  und der Druck höher als sein kritischer Druck  $p_c$  ist. Von „nahekritischen“ Zuständen spricht man, wenn der Zustandspunkt in der Nähe des kritischen Punktes liegt. Die Abgrenzung dieser Zustandsbereiche ist eher willkürlich. Der Begriff „Fluid“ wird i. d. R. für einen Stoff dann verwendet, wenn seine kritische Temperatur überschritten ist, sonst wird eher von Gas oder Flüssigkeit gesprochen. Die Abb. 2.1 zeigt das  $p,T$ -Verhalten eines reinen Stoffes.

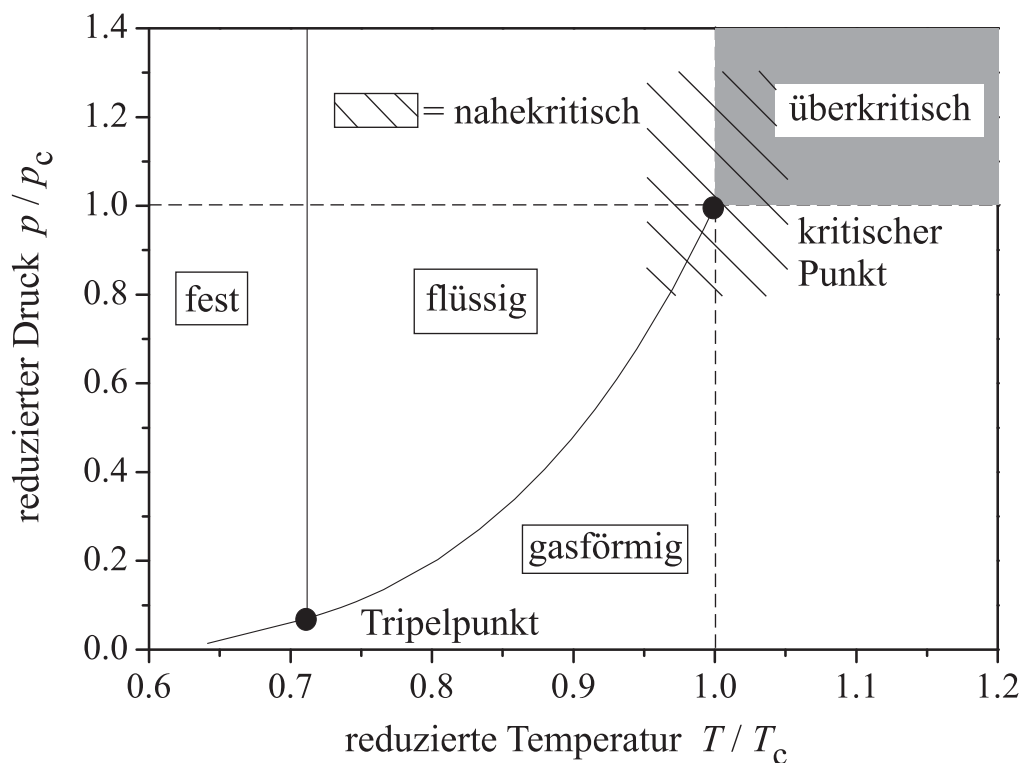


Abb. 2.1:  $p,T$ -Diagramm eines reinen Stoffes.

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

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

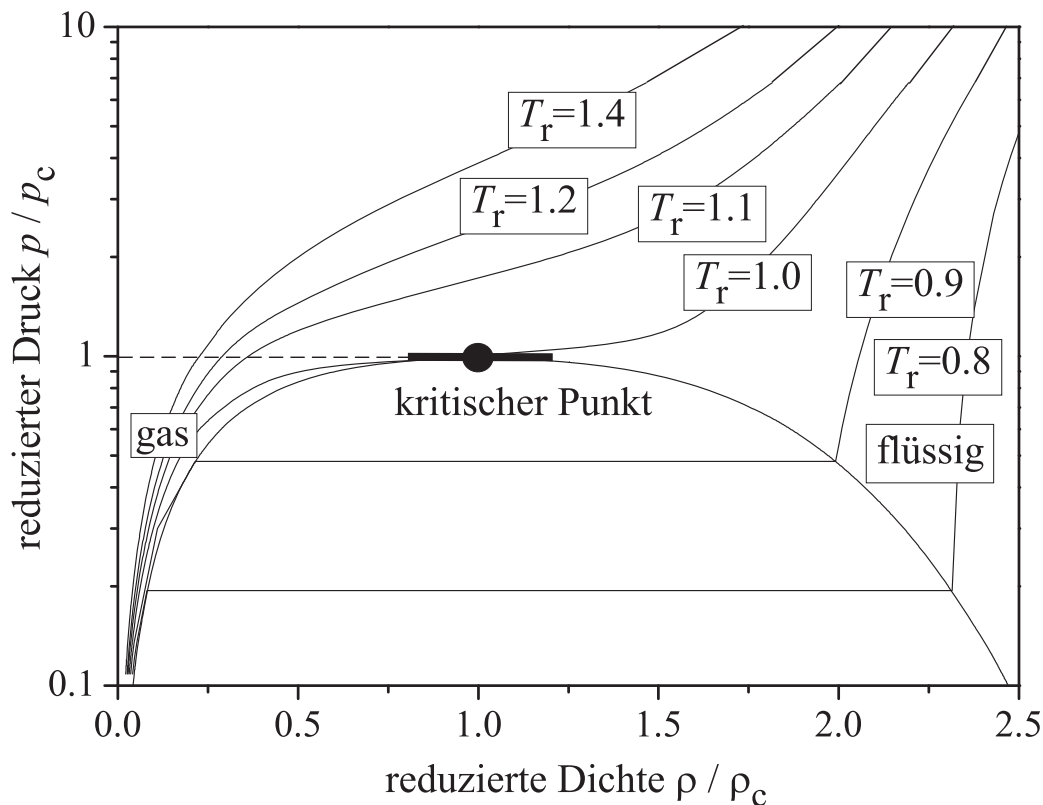


Abb. 2.2:  $p, \rho$ -Diagramm eines reinen Stoffes ( $T_r = T / T_c$ ).

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

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

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

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

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

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

<sup>b)</sup>Sengers (1994)

<sup>c)</sup>Levelt Sengers (2000)

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