

# 1 Einleitung

In der thermischen Verfahrenstechnik werden zur Trennung von flüssigen Gemischen neben den weitverbreiteten Grundoperationen Destillation und Extraktion zunehmend neuere, innovative Stofftrennverfahren eingesetzt, die bei entsprechenden Randbedingungen Vorteile gegenüber den Standardtrennverfahren besitzen. Eines dieser Trennverfahren ist die Hochdruckextraktion, bei der ein hochverdichtetes Gas, dessen kritische Temperatur in der Nähe der Raumtemperatur liegt, als Extraktionsmittel eingesetzt wird. Die Hochdruckextraktion ist ein thermisch schonendes Verfahren mit dem Vorteil, die gewünschte Komponente weitgehend lösungsmittelfrei gewinnen zu können.

Die ersten qualitativen Untersuchungen zur Eignung überkritischer Fluide als Lösungsmittel wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts von Hannay und Hogarth [48] durchgeführt. Elgin und Weinstock [38] untersuchten 1959 die Eignung der Hochdruckextraktion für die Trennung wässrig-organischer Gemische. Eine weite Verbreitung fand die Hochdruckextraktion bei der selektiven Gewinnung von Aromastoffen aus Früchten und anderen Lebensmitteln (vgl. Schultz und Randall [134]). Daraus entwickelten sich die heute großtechnisch durchgeführte Entkoffeinierung von Rohkaffee und die Hopfenextraktion. Potentielle Anwendungsgebiete der Hochdruckextraktion finden sich überwiegend im Bereich der Lebensmittel- und Biotechnologie, da dort hochwertige, hochpreisige Produkte, die sich z. B. aufgrund von thermischen Instabilitäten nicht destillativ gewinnen lassen, aufgearbeitet werden.

Zur Auslegung von Hochdruckextraktionsverfahren ist es notwendig, die entsprechenden Phasengleichgewichte zu kennen. Da es sich hierbei in der Regel um Mehrkomponentensysteme handelt und die experimentelle Bestimmung von Phasengleichgewichten mit einem sehr großen Aufwand verbunden ist, ist ein Ziel der Forschung, Möglichkeiten zu schaffen, Phasengleichgewichte von Mehrkomponentensystemen aus experimentellen Informationen von Teilsystemen z. B. reinen Stoffen und binären Gemischen zuverlässig vorhersagen zu können. Zur Überprüfung der Vorhersagemethoden müssen für Modellsysteme experimentelle Daten zum Phasengleichgewicht vorliegen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zunächst das Hochdruckphasengleichgewicht des ternären Modellsystems Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure im Druckbereich von 10 bis 29 MPa und bei Temperaturen von 313 bis 343 K experimentell bestimmt. Die Messungen wurden mit einer neu aufgebauten Hochdruckapparatur, die nach dem statischen

Prinzip arbeitet, durchgeführt.

Aufgrund der potentiellen Anwendungsgebiete der Hochdruckextraktion treten nicht nur wässrige Lösungen, sondern teilweise wässrige, salzhaltige Lösungen – z. B. Fermentationsbrühen – auf, aus denen man eine organische Komponente abtrennen möchte. Aus diesem Grund wurden auch quaternäre Modellsysteme (Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Salz) experimentell untersucht. So wurde aufbauend auf den Arbeiten am ternären „salzfreien“ System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure der Einfluss der Salze Natriumchlorid und Natriumacetat auf das Phasengleichgewicht untersucht. Für die experimentellen Arbeiten wurde eine Apparatur verwendet, die nach dem Durchflussprinzip arbeitet.

Zur Korrelation/Vorhersage der Phasengleichgewichtsdaten wurde für das salzfreie System die kubische Zustandsgleichung von Peng und Robinson [109] in der Modifikation von Melhelm et al. [90] mit verschiedenen Mischungsregeln verwendet. Die Anpassung der benötigten Wechselwirkungsparameter erfolgte an Dampf-Flüssigkeits-Daten der binären Randsysteme. Für die salzhaltigen Systeme wurde die Zustandsgleichung von Peng und Robinson auf die Beschreibung von elektrolythaltigen Gemischen erweitert – insbesondere mussten elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Mit dieser neu entwickelten Zustandsgleichung konnte – nach Anpassung einiger zusätzlicher Wechselwirkungsparameter an salzhaltige Randsysteme – das Hochdruckphasengleichgewicht der salzhaltigen Systeme berechnet werden.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Überkritische Fluide

Ein reiner Stoff liegt im überkritischen Zustand vor, wenn die Temperatur höher als seine kritische Temperatur  $T_c$  und der Druck höher als sein kritischer Druck  $p_c$  ist (vgl. Abb. 1).

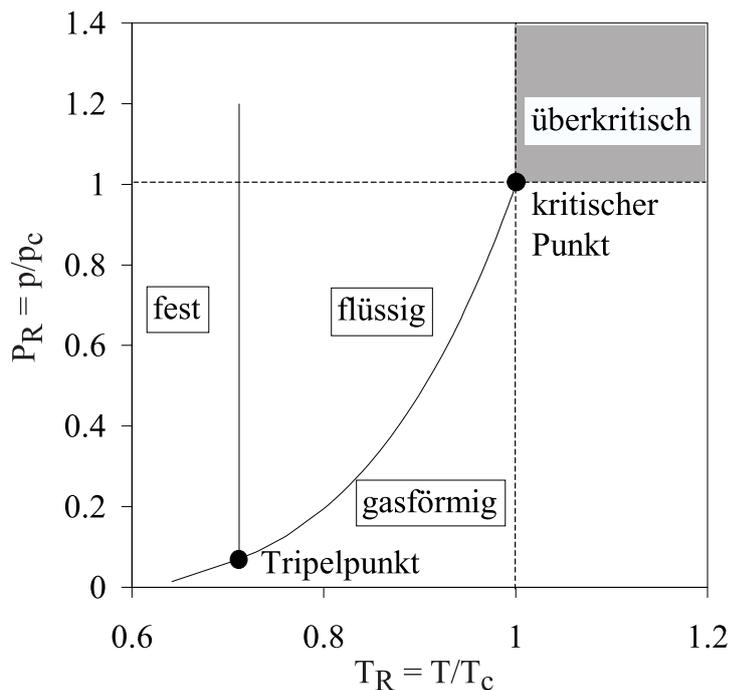


Abbildung 1:  $p,T$ -Diagramm für Kohlendioxid (berechnet mit der Zustandsgleichung nach Bender [17])

Bei Temperaturen zwischen dem kritischen Punkt und dem Tripelpunkt lässt sich ein reines Gas durch Druckerhöhung verflüssigen. Der Phasenübergang wird durch die Dampfdruckkurve beschrieben. Für eine überkritische Temperatur kann ein solcher Phasenübergang nicht beobachtet werden. Die Stoffeigenschaften, z. B. Dichte und Viskosität verändern sich im überkritischen Bereich kontinuierlich von Werten, die typisch sind für ein Gas bei niedrigen Drücken, zu flüssigkeitsähnlichen Werten bei hohen Drücken.

Dieses unterschiedliche Verhalten der Stoffeigenschaften im unterkritischen bzw. überkritischen Bereich ist am Beispiel der Dichte in der Abbildung 2 verdeutlicht. Betrachtet man einen isothermen Übergang von einem niedrigen zu einem hohen Druck, so tritt für eine unterkritische Temperatur ( $T < T_c$ ) beim Übergang vom Gasgebiet zum Flüssigkeits-

gebiet ein Dampf-Flüssigkeits-Gebiet (Nassdampfgebiet) auf. Mit zunehmender Annäherung an die kritische Temperatur wird der Dichteunterschied zwischen den koexistierenden Phasen immer geringer, bis er bei der kritischen Temperatur verschwindet. Bei einer überkritischen Temperatur verändert sich die Dichte bei einer isothermen Kompression kontinuierlich.

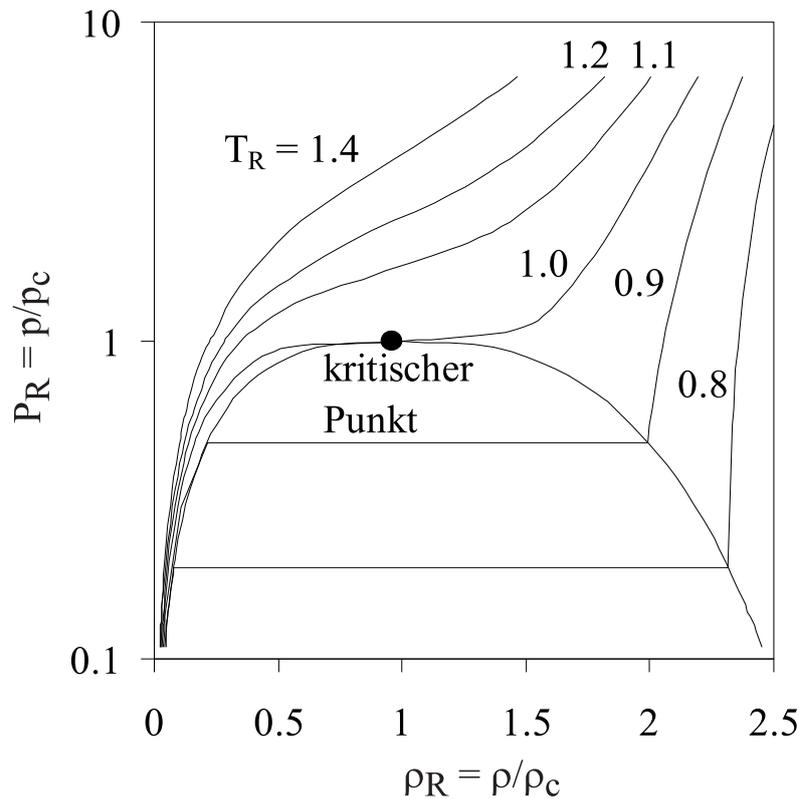


Abbildung 2:  $p, \rho$ -Diagramm für Kohlendioxid (berechnet mit der Zustandsgleichung nach Bender [17])

Für den kritischen Punkt eines reinen Stoffes gilt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (1)$$

Daraus folgt am kritischen Punkt eine unendlich hohe thermische Kompressibilität. Für eine Variation der Dichte im „nahe“ überkritischen Bereich bedeutet dies, dass geringe Änderungen in Druck und Temperatur große Dichteveränderungen zur Folge haben. Auch andere thermodynamische Größen z. B. der thermische Ausdehnungskoeffizient und die isobare Wärmekapazität zeigen am kritischen Punkt eine Unstetigkeit.