

Wissenschaftliche Berichte  
FZKA 5990

Phasengleichgewichts-  
berechnungen und  
Untersuchungen zum  
Stoffübergang an  
Einzeltropfen im System  
 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$

Jan Zappe  
Institut für Technische Chemie

Von der Naturwissenschaftlich - Mathematischen  
Gesamtfakultät der Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg  
genehmigte Dissertation

August 1997

---

# Phasengleichgewichtsberechnungen und Untersuchungen zum Stoffübergang an Einzeltropfen im System CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

**Zusammenfassung** Durch Anwendung der Mischphasenthermodynamik wurden im System CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mit einer modifizierten PENG-ROBINSON-Zustandsgleichung die Phasengleichgewichte für Drücke bis 50 MPa und bei Temperaturen zwischen 298 und 323 K berechnet. Das entwickelte Berechnungsmodell wurde zudem auf das System CO<sub>2</sub>/1,3-Butadien angewandt. Aus Meßdaten wurden für beide Systeme die binären Wechselwirkungsparameter der verwendeten MARGULES-Mischungsregeln ermittelt.

Der Stoffübergang von Kohlendioxid aus einer kontinuierlichen, ruhenden Kohlendioxidphase in einzelne Wassertropfen wurde durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit im Wassertropfen mit einer selbstkonstruierten Meßelektrode untersucht. Die erhaltenen Zeitcharakteristiken ergeben bei Drücken bis 30 MPa und bei Temperaturen zwischen 298 und 323 K eine Steigerung des Stoffübergangs mit der Temperatur und der Dichte der umgebenden Kohlendioxidphase. Aus den ermittelten Stofftransferkoeffizienten folgt, daß die wesentliche Hemmung des Stofftransportes in der Phasengrenzschicht liegt.

## Phase Equilibria Calculations and Investigations on Mass Transfer at Single Drops in the System CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

**Abstract** With thermodynamic relations the phase equilibria in the system CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O were calculated by a modified PENG-ROBINSON-equation of state up to pressures of 50 MPa and between temperatures of 298 and 323 K. The developed calculation model was additionally applied to the system CO<sub>2</sub>/1,3-butadiene. From measurement data of both systems binary interaction parameters for the used MARGULES-mixing rules were determined.

The mass transfer of carbon dioxide from a continuous, stagnant carbon dioxide phase into single water drops was investigated by measuring the electrical conductivity within the drop by a self-constructed electrode device. The achieved time characteristics show a increasing mass transfer with temperature and density of the surrounding carbon dioxide phase by pressures up to 30 MPa and temperatures between 298 and 323 K. Mass transfer coefficients were determined and it is indicated that the main resistance of transport lies in the phase boundary between carbon dioxide and water.

# Inhaltsverzeichnis

## Zusammenfassung

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Phasengleichgewichtsberechnungen</b>	<b>4</b>
2.1	Grundlagen und Methodik . . . . .	4
2.1.1	Gleichgewicht und Stabilität . . . . .	4
2.1.2	Das Verfahren zur Phasengleichgewichtsberechnung . . . . .	8
2.1.3	Zustandsgleichung und Fugazität . . . . .	14
2.1.4	Molvolumenbestimmung . . . . .	18
2.2	Das System CO <sub>2</sub> /1,3-Butadien . . . . .	20
2.3	Das System CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O . . . . .	24
2.3.1	Datenbasis zum System CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Stoffübergang in Wassertropfen</b>	<b>32</b>
3.1	Überblick . . . . .	32
3.1.1	Ionengleichgewichte zwischen Kohlendioxid und Wasser . . . . .	33
3.1.2	Kinetik der Teilprozesse . . . . .	36
3.1.3	Modelle zum Stoffübergang . . . . .	37
3.2	Experiment . . . . .	40
3.2.1	Apparatur . . . . .	40
3.2.2	Elektrodenanordnung und Tropfenbildung . . . . .	41
3.2.3	Meßwerterfassung . . . . .	42
3.3	Auswertung . . . . .	44
3.4	Diskussion . . . . .	48
3.4.1	Stofftransferkoeffizienten . . . . .	48
3.4.2	Diffusion . . . . .	53
3.4.3	Leitfähigkeit . . . . .	58
3.5	Fehlerbetrachtung . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Ausblick</b>	<b>64</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>66</b>
A.1	Fugazität und residuelle Freie Energie . . . . .	66
A.2	Residuelle Freie Energie aus der PR-Zustandsgleichung . . . . .	70
A.3	Fugazitäten aus der PR-Zustandsgleichung . . . . .	72
	<b>Symbol- und Indexverzeichnis</b>	<b>76</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>78</b>

# Zusammenfassung

Überkritische Fluide besitzen besondere Eigenschaften, die sich in technischen Prozessen vorteilhaft ausnutzen lassen. Überkritisches Kohlendioxid hat als Extraktionsmittel hervorragende Transport- und Lösungseigenschaften, die mit der Temperatur und dem Druck stark variiert werden können. Zudem ist Kohlendioxid leicht verfügbar und ungefährlich in der Handhabung.

In der vorliegenden Arbeit werden theoretische und experimentelle Grundlagenuntersuchungen zur überkritischen Extraktion im System  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  dargestellt. Kenntnisse sowohl zu Phasengleichgewichten als auch zum Stoffübergang zwischen Phasen sind für die Auslegung eines Extraktionsapparates notwendig.

Zur Berechnung von Phasengleichgewichten wurde die Anwendbarkeit einer modifizierten PENG-ROBINSON-Zustandsgleichung getestet, zum einen für das System der Lösungsmittel  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  und zum anderen für das System  $\text{CO}_2/1,3\text{-Butadien}$ , dessen Phasengleichgewichtslage zuvor unbekannt war.

Durch die Verwendung von MARGULES-Mischungsregeln mit zwei binären Wechselwirkungsparametern konnten die Systeme zufriedenstellend berechnet werden:

- Das System  $\text{CO}_2/1,3\text{-Butadien}$  zeigt eine gewöhnliche gas-flüssig Entmischung. Die binären Wechselwirkungsparameter haben negative Werte:  $k_{\text{liq}} = -0.1166$ ,  $k_{\text{gas}} = -0.0468$ .

- Im System  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  ist der binäre Wechselwirkungsparameter der wässrigen Phase negativ und hat von 298 bis 323 K eine lineare Temperaturabhängigkeit:

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = 0.00131 \text{ K}^{-1} \cdot T - 0.50733$$

Der Parameter der Kohlendioxidphase ist positiv:  $k_{\text{CO}_2} = 0.1893$ .

Die hohen Werte der Wechselwirkungsparameter entsprechen der starken Abweichung vom idealen Mischungsverhalten in diesen Systemen. Die Daten können zur Berechnung von Phasengleichgewichten in Mehrkomponentensystemen verwendet werden.

Zur Untersuchung des Stoffübergangs zwischen einer kontinuierlichen Kohlendioxidphase und einem Wassertropfen wurde eine neue Meßmethode entwickelt, bei der ein Tropfen an zwei Elektroden fixiert wird und der Stoffübergang durch die Änderung der elektrolytischen Leitfähigkeit meßbar ist.

Auf diese Weise wurde der Stoffübergang von  $\text{CO}_2$  in ruhenden Wassertropfen untersucht. Die Stofftransferkoeffizienten  $\gamma$  variieren bei Temperaturen von 298 bis 323 K und Drücken von 2.5 bis 30 MPa zwischen  $0.887 \cdot 10^{-3}$  und  $2.192 \cdot 10^{-3}$  cm/s. Der Stoff-

transport im Tropfen wird durch Turbulenzen beschleunigt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Stofftransferkoeffizienten resultiert eine Aktivierungsenergie  $E_A$  von  $18.6 \pm 5.4$  kJ/mol, was auf eine Diffusionshemmung in der Grenzschicht hinweist. Es ergaben sich folgende Trends:

- Der Stoffübergang steigt geringfügig mit der Dichte der Kohlendioxidphase.
- Der Stoffübergang steigt deutlich mit der Temperatur.
- Die Tropfengröße beeinflusst den Stofftransport im Tropfen. Kleinere Tropfen neigen weniger zu inneren Turbulenzen.

Außerdem wurde in der Nähe des kritischen Punktes von Kohlendioxid eine ungewöhnliche Steigerung der elektrolytischen Leitfähigkeit festgestellt. Die Leitfähigkeit erreichte auch mehrere Stunden nach Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes keinen Endwert.

# 1 Einleitung

Kohlendioxid und Wasser sind Substanzen von einfacher Struktur, aber mit vielseitigen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Grundlegende Kenntnisse über ihr Mischungsverhalten sind notwendig für die Auslegung einer Extraktionsapparatur zur überkritischen Extraktion im System  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

## Die überkritische Extraktion

Die Extraktion ist ein leistungsfähiges und häufig angewendetes Verfahren zur Reinigung und Trennung von Stoffen. In ihrer klassischen Anwendung werden mit einem meist organischen Lösungsmittel Substanzen aus einer anderen Flüssigkeit oder einem Feststoff abgetrennt.

Eine Weiterentwicklung der klassischen Extraktion ist die überkritische Extraktion, wobei Lösungsmittel verwendet werden, die unter Normalbedingungen Gase sind und sich unter Anwendung von Druck verflüssigen. Indem Druck- und Temperaturbedingungen über den kritischen Bedingungen des Gases eingestellt werden, lassen sich die besonderen Eigenschaften des überkritischen Zustandes ausnutzen, der dadurch gekennzeichnet ist, daß weder durch Druckänderung bei gleicher Temperatur noch durch Temperaturänderung bei gleichem Druck eine Trennung in Flüssigkeit und Gas erfolgt. Eine Unterscheidung zwischen Gas und Flüssigkeit ist im überkritischen oder „fluiden“ Zustand nicht mehr möglich.

Im Sinne der Extraktion besitzen überkritische Fluide eine positive Kombination von hoher Dichte und sehr guten Transporteigenschaften.

Die Vorteile des Lösungsmittels Kohlendioxid sind:

- Die im wesentlichen von der Dichte bestimmten Lösungseigenschaften lassen sich über Druck und Temperatur in weitem Maße variieren.
- Eine rückstandsfreie Trennung des Lösungsmittels Kohlendioxid vom gelösten Stoff ist durch Entspannen problemlos möglich. Das gasförmige Lösungsmittel wird erneut komprimiert und rezykliert.
- Die Extraktion kann bei milden Temperaturbedingungen ausgeführt werden, da die kritische Temperatur des Kohlendioxids mit  $T_{\text{krit}} = 304 \text{ K}$  ( $31^\circ\text{C}$ ) niedrig ist.
- Kohlendioxid besitzt für den Menschen ungefährliche Eigenschaften. In geringen Mengen ist es ungiftig, es ist nicht entflammbar, nicht korrosiv, billig, und daher eignet es sich gut als Ersatz der klassischen organischen Lösungsmittel.

Erstmals angewendet wurde die überkritische Extraktion in den 30' er Jahren zur Deasphaltierung von schweren Mineralölen mit überkritischem Propan [65]. Kohlendioxid

wird heute als Extraktionsmittel bei großtechnischen Verfahren, hauptsächlich zur Gewinnung von Naturstoffen, eingesetzt. Beispiele sind die Dekoffeinierung von Kaffee und Tee sowie die Produktion von Hopfen-Extrakt [57].

Bei der Extraktion im fluid-flüssig System  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  hat die Abtrennung von Ethanol und anderen Alkoholen aus wässriger Lösung großtechnische Reife erlangt [7][12].

Das Interesse an der Erweiterung des Anwendungsgebietes der überkritischen Extraktion auf die Lösung von Trennproblemen in der Umwelttechnik hat in den letzten Jahren zugenommen, da das Verfahren eine aussichtsreiche Alternative zu anderen Trennmethoden, wie der Destillation oder der Membrantrennung, ist.

### **Phasengleichgewichtsberechnung und Stoffübergang**

Um eine Gegenstrom-Extraktionsapparatur auszulegen bzw. zu optimieren, sind folgende Kenntnisse notwendig:

- Phasengleichgewichte als Funktion von Druck und Temperatur
- Kinetik des Stoffübergangs
- Spezifische Austauschfläche zwischen den Phasen
- Hold-Up

Aufgrund der aufwendigen und teuren Hochdrucktechnik ist das Wissen in den einzelnen Themen lückenhaft. Zur Einsparung von Kosten gewinnt die computergestützte Modellierung von Prozessen immer mehr an Bedeutung.

Die Berechnung von Phasengleichgewichten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur basiert auf thermodynamischen Gesetzen, die Ende des 19. Jahrhunderts von M. PLANCK [68] und J.W. GIBBS [29] aufgestellt wurden. Mit Hilfe einer Zustandsgleichung werden die Eigenschaften der Flüssigkeiten und Gase beschrieben [78]. Kubische Zustandsgleichungen vom VAN-DER-WAALS-Typ [100] wurden erstmals verwendet, um Flüssig- und Gasphase eines Systems mit dem gleichen Modell zu beschreiben. Die bedeutendsten kubischen Gleichungen sind die REDLICH-KWONG-SOAVE-Gleichung [74][81] und die PENG-ROBINSON-Gleichung [66]. Durch erweiterte Mischungsregeln lassen sich Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten in den Rechnungen berücksichtigen.

Besonders bei wässrigen Mischungen muß die Eignung eines gewählten Zustandsgleichungsmodells zur Beschreibung der Mischungseigenschaften getestet werden, da Wasserstoffbrückenbindungen zu kompliziertem Mischungsverhalten führen [24]. Zur Beschreibung von Mehrstoffsystemen müssen die binären Wechselwirkungen zwischen allen Stoffpaaren berücksichtigt werden.

Der Mechanismus und die Kinetik des Stoffübergangs zwischen zwei Phasen war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [80]. Die wichtigsten daraus entstandenen Theorien sind die Filmtheorie [62][99], die Penetrationstheorie [40] und die Oberflächenerneuerungstheorie [19], welche die Vorgänge in der Phasengrenzschicht jeweils für spezielle äußere Bedingungen erklären und auf starken Vereinfachungen der tatsächlichen Verhältnisse basieren.

Aufgrund der komplexen Phänomene beim Stofftransport über Phasengrenzen existiert bis heute keine geschlossene Theorie zu deren Beschreibung [91]. In der Praxis wird meist eine Phase tropfenförmig dispergiert, um durch eine große spezifische Austauschfläche zwischen den Phasen den Stofftransport zu begünstigen. Bei den klassischen Untersuchungen zum Stoffübergang in Tropfen wird die Methode des steigenden oder fallenden Tropfens [64] oder die Methode des schwebenden Tropfens [35][59] angewendet. Dabei lassen sich Strömungseffekte und reine Stoffübergangsphänomene nicht unabhängig voneinander analysieren.

### **Zielsetzung der Arbeit**

Im Hinblick auf die spätere Modellierung eines überkritischen Extraktionsprozesses sollten Phasengleichgewichtsberechnungen und Untersuchungen zum Stoffübergang durchgeführt werden.

Die Fähigkeiten einer modifizierten PENG-ROBINSON-Zustandsgleichung sollten getestet werden. Zur Ermittlung von binären Wechselwirkungsparametern sollte zum einen das System der Lösungsmittel  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  untersucht werden, und zum anderen das System  $\text{CO}_2/1,3\text{-Butadien}$ . 1,3-Butadien rückt in Verbindung mit Kohlendioxid zunehmend in den Brennpunkt bei der Entwicklung von organischen Synthesen in überkritischen Fluiden [22].

Zur Untersuchung des Stoffübergangs an einem Wassertropfen sollte eine neue Methode entwickelt werden, die Messungen innerhalb eines fixierten Tropfens ermöglicht.

Die Experimente sollten folgende Fragen klären:

- Wie schnell und nach welchem Mechanismus verläuft die Stoffanreicherung im Wassertropfen ?
- Wie hängt der Stoffübergang von den äußeren Bedingungen Druck, Temperatur und Dichte ab ?
- Welchen Einfluß hat die Tropfengröße auf den Stoffübergang ?

Dabei sollten Tropfen und kontinuierliche Phase unbewegt sein, um genaue Aussagen über den Mechanismus treffen zu können. Zunächst sollte der Stoffübergang vom Lösungsmittel Kohlendioxid in einen Wassertropfen untersucht werden.

## 2 Phasengleichgewichtsberechnungen

### 2.1 Grundlagen und Methodik

Die Berechnung von Phasengleichgewichten dient zur Vorhersage, wieviele Phasen sich in einem geschlossenen Ein- oder Mehrstoffsystem ausbilden und welche Werte thermodynamische Variablen wie Molenbrüche, Dichten, Druck und Temperatur unter den gegebenen Bedingungen annehmen.

Grundlegend für die theoretische Behandlung sind die *Gleichgewichts-* und *Stabilitätskriterien* (HAASE [33]).

#### 2.1.1 Gleichgewicht und Stabilität

In den meisten Systemen von praktischer Bedeutung sind der Druck  $p$  und die Temperatur  $T$  als äußere Bedingungen vorgegeben.

Die GIBBSsche Freie Enthalpie  $G$  eines geschlossenen, isothermen und isobaren Systems hat im stabilen Gleichgewicht bezüglich der freien Variablen (Molvolumina, Molenbrüche und Phasenverhältnisse) ein globales Minimum. Jeder denkbare Prozeß aus der Gleichgewichtslage muß eine Erhöhung der Freien Enthalpie bedingen.

$$\Delta G \geq 0 \quad \iff \quad G_{\text{equil}} = \text{Min}[G(p, T, \mathbf{n})] \quad (1)$$

$\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_N)$  steht für den Vektor der im System auftretenden Stoffmengenvariablen von  $N$  Komponenten.

**Gleichgewicht** bedeutet, daß innerhalb eines Systems von Phasen unter den gegebenen äußeren Bedingungen makroskopisch keine Prozesse mehr stattfinden.

Ein Beispiel für einen Prozeß aus dem Gleichgewicht ist die Vermehrung einer Phase auf Kosten der anderen durch Stoffübergang und Volumenänderung.

Erfahrungsgemäß streben isolierte Systeme freiwillig das Gleichgewicht an, und der Prozeß dorthin ist ein spontaner Prozeß. Aus Gl. (1) folgt, wenn man als Prozeß eine beliebig kleine Verrückung aus dem Gleichgewicht betrachtet, für ein System von  $P$  Phasen bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und konstanter Zusammensetzung:

$$dG = \sum_{j=1}^P dG_j = 0 \quad (2)$$

Dies bedeutet,  $G$  besitzt für diese Bedingungen im Gleichgewicht ein lokales oder globales Minimum. Ein globales Minimum liegt nur bei einem *stabilen* Gleichgewicht vor (s.u.).

Die Abhängigkeit zwischen  $G_j$  und den meßbaren Größen Druck, Temperatur und Stoffmengen beschreibt die GIBBSSche Fundamentalgleichung:

$$dG_j = -S_j dT + V_j dP + \sum_{k=1}^N \mu_{kj} dn_{kj}$$

Für das chemische Potential  $\mu_{ij} = (\partial G_j / \partial n_{ij})_{p,T,n_{k \neq i,j}}$  aller Komponenten  $i$  in allen Phasen  $j$  ergeben sich nach Einsetzen in das Kriterium (2) *spezielle Gleichgewichtsbedingungen*.

Bei konstantem  $p$  und  $T$  (d.h.  $dT = 0$  und  $dp = 0$ ) resultiert nämlich für diesen Punkt im  $p, T$ -Raum:

$$dG = \sum_{j=1}^P \sum_{k=1}^N \mu_{kj} dn_{kj} = 0$$

Mit der Stoffmengenbilanz  $dn_i = \sum_{j=1}^P dn_{ij} = 0$  im geschlossenen System folgt die bekannte Beziehung für das stoffliche Phasengleichgewicht:

$$\mu_{ij} = \mu_{il} \quad \begin{array}{l} i = 1, \dots, N \\ j, l = 1, \dots, P \end{array} \quad j \neq l \quad (3)$$

**Stabilität** bedeutet, daß ein geschlossenes System von Phasen im Gleichgewicht gegen den Zerfall in neue (andere) Phasen mit neuem Gleichgewicht stabil ist.

Unter „neuen Phasen“ ist in diesem Zusammenhang kein komplett neues System, sondern das gleiche System mit neuem Zustand gemeint. Ein solcher Prozeß liegt beispielsweise vor, wenn ein homogenes, einphasiges System sich in zwei Phasen aufspaltet und ist beobachtbar, wenn sich aus übersättigter Lösung eine Flüssigkeit aus einer anderen abscheidet.

Um dies wiederum mathematisch mit Hilfe von Gl. (1) auszudrücken betrachtet man Prozesse, ausgehend von einem

„gegebenen System von  $P$  Phasen (Index  $j$ ) im Gleichgewicht“,

zu einem *beliebigen*

„neuen System von  $P'$  Phasen (Index  $j'$ ) im Gleichgewicht“,

deren Zustandsgrößen gestrichen gekennzeichnet werden sollen.

Gilt  $\Delta G \geq 0$  für den Prozeß, dann sind die gegebenen Phasen stabil, andernfalls instabil, und im Grenzfall sind alle Phasen  $j$  und  $j'$  koexistent. Ein System ist bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und konstanter Zusammensetzung stabil,

wenn gilt

$$\Delta G = \sum_{j'=1}^{P'} n_{j'} \bar{G}_{j'} - \sum_{j=1}^P n_j \bar{G}_j \geq 0 \quad (p, T, \mathbf{n} = \text{const.})$$

mit  $\bar{G} = G/n$  (molare Freie Enthalpie). Die  $n_{j'}$  sind die Stoffmengen in den neuen Phasen. Das Gleichheitszeichen gilt bei Koexistenz aller Phasen.

Ein instabiles System nennt man metastabil, wenn es gegen lokale Fluktuationen seiner Zustandsvariablen stabil ist, d.h. es ist in einem instabilen Gleichgewicht.

Daraus kann man speziellere Aussagen über die zweiten Ableitungen der Zustandfunktionen einer Phase, die *Stabilitätskriterien im engeren Sinne*, gewinnen (s.u.) (GIBBS [29]), ähnlich wie aus dem Gleichgewichtskriterium (2) die Gleichheit der chemischen Potentiale (3) folgt.

### Bedingungen im binären System:

Gemäß der GIBBSschen Phasenregel  $P=N+2-F$  sind im fluiden, binären System mit  $N=2$  und  $F=1, \dots, 3$  Freiheitsgraden  $(p, T, x)$  ein-, zwei- und dreiphasige Zustände möglich: homogen, flüssig/gasförmig, flüssig/flüssig und flüssig/flüssig/gasförmig. Mit  $i = 1, 2$  werden die Stoffe und mit  $j, l = 1, \dots, P$  die Phasen indiziert.

### Gleichgewichtsbedingungen zwischen Phasen:

$$\begin{aligned} \mu_{ij} &= \mu_{il} && \text{(Stoffliches Gleichgewicht)} \\ p_j &= p_l && \text{(Mechanisches Gleichgewicht)} \\ T_j &= T_l && \text{(Thermisches Gleichgewicht)} \end{aligned}$$

### Stabilitätsbedingungen für jede Phase $j$ :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 \bar{G}_j}{\partial x_1^2} \right)_{p,T} &= a_D D_{ij} > 0 && \text{(Diffusionsstabilität)} \\ \left( \frac{\partial^2 \bar{A}_j}{\partial \bar{V}^2} \right)_{T,x} &= - \left( \frac{\partial p}{\partial \bar{V}} \right)_{T,x} > 0 && \text{(Mechanische Stabilität)} \\ \left( \frac{\partial^2 \bar{A}_j}{\partial T^2} \right)_{\bar{V},x} &= - \frac{\bar{C}_V}{T} < 0 && \text{(Thermische Stabilität)} \end{aligned}$$

$\bar{A}$  ist die molare Freie Energie und  $a_D$  ein positiver Faktor [34]. Meßbare Größen sind der Diffusionskoeffizient  $D_{ij}$  der Komponente  $i$  in der Phase  $j$ , die isochore molare Wärmekapazität  $\bar{C}_V$ , der Druck  $p$ , das Molvolumen  $\bar{V}$  und die Temperatur  $T$ .

Mechanisches Gleichgewicht bedeutet, daß keine Phase unter höherem Druck stehen darf als eine andere. Thermisches Gleichgewicht bedeutet, daß überall die gleiche Tem-

peratur herrschen muß. Bei der Berechnung von Phasengleichgewichten mit vorgegebenen Werten von Druck und Temperatur wird sowohl mechanisches als auch thermisches Gleichgewicht schon durch die fixe Wahl von  $p$  und  $T$  vorausgesetzt.

Zur Erfüllung der mechanischen Stabilität muß die Zustandsgleichung  $p = f(\bar{V}, T, x)$  mit steigendem Druck eine Verkleinerung des Volumens vorhersagen.

Thermische Stabilität wird im allgemeinen nicht geprüft, sondern es wird lediglich angenommen, daß diese durch das zugrundeliegende Zustandsgleichungsmodell gewährleistet ist<sup>1</sup>.

Methoden zur Phasengleichgewichtsberechnung bei gegebenen  $p, T$ -Bedingungen benutzen die Bedingungen des stofflichen Gleichgewichts und der Diffusionsstabilität zur Berechnung der Anzahl von Phasen im Gleichgewicht sowie deren relative Stoffmengenanteile und Zusammensetzungen.

Die Gleichgewichts- und Stabilitätstests werden bei der Beschreibung des Berechnungsalgorithmus in den folgenden Kapiteln weiter erläutert.

Ein Überblick läßt sich anhand eines  $\bar{G}, x$ -Diagramms erhalten (BAKER, PIERCE, LUCS [5]), wie es für das System CO<sub>2</sub>/1,3-Butadien in Kap. 2.2, Abb. 6 berechnet wurde.

---

<sup>1</sup> $C_V = (dQ/dT)_V > 0$ , d.h. zur Temperaturerhöhung muß Wärme zugeführt werden.

### 2.1.2 Das Verfahren zur Phasengleichgewichtsberechnung

Verschiedene Verfahren zur Berechnung von Phasengleichgewichten werden von GRENS [30], AMMAR, RENON [2] oder DEITERS [21] beschrieben und lassen sich grob in zwei Methoden unterteilen:

Zum einen das Abgleichen der chemischen Potentiale  $\mu_{ij}$  durch Lösung von nichtlinearen Gleichungssystemen mit den Molenbrüchen und relativen Phasenanteilen als Variablen und zum anderen die mathematische Analyse der GIBBS-Enthalpiefunktion der theoretisch möglichen Phasen als Funktion ihrer Zusammensetzung.

Das hier angewendete Rechenverfahren [38] iteriert die Molenbrüche und relativen Phasenanteile zur Gleichheit der chemischen Potentiale, gehört damit zur ersten Gruppe der im vorhergehenden Abschnitt erwähnten Methoden, und wird in der englischsprachigen Literatur die „*Successive-Substitution*“-Methode genannt.

Es gewährleistet relativ sichere Konvergenz und reagiert nicht zu empfindlich auf die Wahl der Startwerte.

In einzelnen Punkten wurden eigene Änderungen oder Erweiterungen am Berechnungsverfahren vorgenommen, die in den folgenden Abschnitten detaillierter erklärt werden:

- Der Abgleich der Massenbilanz (Flash) wurde durch ein kombiniertes Regula-falsi/Sekantenverfahren stabiler und schneller gestaltet.
- Die Fugazitätsgleichung wurde nach dem Molvolumen entwickelt.
- Die Berechnung der Molvolumina wurde numerisch verbessert.
- Eine einfache Methode zur Berechnung eines isothermen Dampfdruckdiagramms wurde entwickelt.

Die Probleme des Berechnungsverfahrens sind bekannt (HEIDEMANN, MICHELSEN [39], GUNDERSEN [32]), treten jedoch nur unter speziellen Umständen auf (z.B. nahe an kritischen Punkten). Dies führte in den bisher durchgeführten Rechnungen nicht zu Problemen.

#### a) Iterationsverfahren:

In einem System aus  $N$  Komponenten und  $P = 2$  Phasen besteht das zu lösende nichtlineare Gleichungssystem aus den folgenden Gleichungstypen:

#### $N$ Gleichheitsbedingungen der chemischen Potentiale

$$\mu_{ij} = \mu_{il} \quad i = 1, \dots, N \quad (4)$$

Diese können noch mit Hilfe von Fugazitäten vereinfacht werden. Die isotherme Druckabhängigkeit des chemischen Potentials der Komponente  $i$  in Phase  $j$  kann ausgedrückt werden als

$$\mu_{ij} = \mu^\circ + RT \ln \frac{f_{ij}}{p^\circ} \quad (5)$$

Dabei ist  $(\mu^\circ, p^\circ)$  der Referenzzustand des idealen Gases beim Druck  $p^\circ$  und  $f_{ij} = f_{ij}(p)$  die Fugazität beim Druck  $p$ . In Gl. (4) eingesetzt, läßt sich die Gleichheitsbedingung der chemischen Potentiale auch als  $N$  Gleichungen schreiben:

$$f_{ij} = f_{il} \quad i = 1, \dots, N \quad (6)$$

Die Fugazität ist, wie das chemische Potential, ein Maß für die treibende Kraft einer Komponente, aus einer Phase in eine andere überzugehen. Im Gleichgewicht muß die treibende Kraft in allen Phasen gleich sein. Mit Hilfe des Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_{ij}$  wird die Fugazität in Beziehung zum Partialdruck  $p_{ij} = x_{ij}p$  gesetzt:

$$f_{ij} = \varphi_{ij} x_{ij} p \quad (7)$$

Um Fugazitätskoeffizienten zu berechnen, kann eine thermische Zustandsgleichung  $p = f(\bar{V}, T, \mathbf{x})$  benutzt werden (Kapitel 2.1.3).

Zusätzlich zu den Fugazitätsgleichungen müssen die Stoffbilanzen erfüllt werden. Daraus ergeben sich für das zu lösende Gleichungssystem weitere Gleichungen:

### **$P+1=3$ Stoffbilanzgleichungen**

Der relative Phasenanteil  $z_j = n_j/n$  ist das Verhältnis der Teilchenanzahl in Phase  $j$  zur Gesamtzahl der Teilchen  $n$  im System. Es muß gelten:

$$\begin{array}{lll} \text{Phase 1 (flüssig):} & \text{Phase 2 (flüssig oder gasf.):} & \text{Phasenanteile:} \\ \sum_{i=1}^N x_{i1} = 1 & \sum_{i=1}^N x_{i2} = 1 & z_1 + z_2 = 1 \end{array} \quad (8)$$

Außerdem müssen stets folgende Beziehungen erfüllt sein:

$$x_i = x_{i1}z_1 + x_{i2}z_2 \quad 0 \leq x_i, x_{ij}, z_j \leq 1 \quad (9)$$

für  $i = 1, \dots, N$ . Ebenso ist die Gesamtstoffbilanz zu berücksichtigen:

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1$$

Diese ist durch die vorgegebene Systemzusammensetzung (geschlossenes System) immer erfüllt.

Das Problem ist auf analytischem Weg nicht lösbar, sondern kann nur iterativ behandelt werden.

Zusätzliche Hilfsgrößen sind die Verteilungsfaktoren:

$$K_i = \frac{x_{i2}}{x_{i1}} \quad (10)$$

Gewöhnlich werden diese als das Verhältnis des Molenbruchs in der weniger dichten Phase zu dem in der dichteren Phase festgelegt. Die weniger dichte Phase (Gasphase) erhält üblicherweise den Index 2.

Bei gegebenen Werten von Druck und Temperatur sind die Verteilungsfaktoren Konstanten. Einsetzen von Gl. (7) ergibt den Zusammenhang mit den Fugazitätskoeffizienten, mit allgemeiner Gültigkeit nur im Gleichgewichtsfall:

$$K_i = \frac{\varphi_{i1}}{\varphi_{i2}} \quad (11)$$

Gln. (10) and (11) liefern nur den gleichen Verteilungsfaktor nur dann, wenn die Molenbrüche des Gleichgewichtes eingesetzt bzw. wenn sie zur Berechnung der Fugazitätskoeffizienten benutzt werden. Sie gleichen sich im Laufe einer Gleichgewichtsberechnung für alle Komponenten erst mit fortschreitenden Iterationen aneinander an.

Aus dem genannten Zusammenhängen leitet sich nun das folgende Prinzip zur Findung des Gleichgewichtes ab (RACHFORD, RICE [72], KATZ, BROWN [43]):

Man gibt Druck und Temperatur, sowie eine Systemzusammensetzung  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_N)$  vor, die sinnvollerweise in einer Mischungslücke liegen sollte, da sonst die Rechnung als Ergebnis nur eine homogene Phase mit der zuvor gewählten Zusammensetzung liefert. Dann schätzt man die Verteilung zwischen den erwarteten Phasen ( $K_i$ -Werte) und berechnet mit Hilfe der Stoffbilanz (9) die Phasenzusammensetzungen:

$$\begin{aligned} x_i &= x_{i1}z_1 + x_{i2}z_2 = x_{i1}(1 - z_2) + K_i x_{i1}z_2 \\ \implies x_{i1} &= \frac{x_i}{1 + (K_i - 1)z_2} \quad x_{i2} = K_i x_{i1} \end{aligned} \quad (12)$$

Der dazu benötigte Phasenanteil  $z_2$  kann bestimmt werden durch Kombination von Gln. (8) und (12) zu einer Formel:

$$\sum_{i=1}^N (x_{i2} - x_{i1}) = 0 \quad \iff \quad F(z_2) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{(K_i - 1)x_i}{1 + (K_i - 1)z_2} \right) = 0 \quad (13)$$

Dabei wird die Annahme getroffen, daß nur eine Lösung  $F(z_2) = 0$  im erlaubten Bereich  $0 \leq z_2 \leq 1$  existiert. Für diese  $z_2$ -Lösung ist dann die Stoffbilanz erfüllt und die Molenbrüche in den Phasen können aus den Gln. (12) berechnet werden.

Gl. (13) wird üblicherweise auch „Flash-Gleichung“ genannt, ein Begriff aus der Petrochemie („*Flash-Vaporization*“), und wird dort benutzt, um den verdampften Anteil eines Kohlenwasserstoffgemisches zu bestimmen. Ein günstiger Lösungsweg wird im Abschnitt 2.1.c. vorgeschlagen und diskutiert.

Nach Berechnung der Fugazitätskoeffizienten (Kap. 2.1.3) mit den aus Gl. (12) erhaltenen Molenbrüchen kann nun die Gleichheit der Fugazitäten gemäß Gl. (6) getestet werden:

$$\Delta f_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^N |f_{i2} - f_{i1}| = 0 \quad (14)$$

Gilt Gl. (14) mit genügender Näherung (z.B.  $\Delta f_{\text{ges}} \leq 1 \text{ Pa}$ ), dann ist das Gleichgewicht berechnet. Sonst müssen neue Verteilungsfaktoren  $K_i$  eingesetzt (Kap. 2.1.b.) und die Prozedur wiederholt werden.

Der für die Rechnungen verwendete Algorithmus besteht aus folgenden Programmschritten:

**Algorithmus:**

1. Startwerte:  $p, T, K_i, x_i$  für alle Komponenten  $i = 1, \dots, N$  vorgeben.
2. Phasenanteil  $z_2$  mit Gl. (13) berechnen.
3. Phasenzusammensetzung mit Gl. (12) berechnen.
4. Fugazitäten aus einer Zustandsgleichung (Kap. 2.1.3) berechnen.
5. Wenn  $f_{ij} = f_{il}$  mit genügender Genauigkeit erfüllt ist (Gl. (14)), dann Algorithmus beenden.
6. Neue  $K_i$  (Abschnitt 2.1.b.) berechnen und erneut mit Punkt 2 fortsetzen.

**b) Wahl neuer Verteilungsfaktoren:**

Liefert Gl. (14) kein Ergebnis nahe an Null, dann sind die Fugazitäten mindestens einer Komponente in den jeweiligen Phasen 1 und 2 ungleich. Für jede Komponente  $i$  muß die höhere Fugazität erniedrigt, die niedrigere erhöht werden, und der Mittelwert  $f_{im}$  zwischen  $f_{i1}$  und  $f_{i2}$  muß näher am wahren Fugazitätswert liegen:

$$f_{i2} - f_{i1} \neq 0 \quad \begin{array}{ccccccc} 0 & f_{i1} & f_{im} & f_{i2} & & & \\ | & | & | & | & & & \\ \hline & & & & & & \end{array} \rightarrow$$

Wird der Molenbruch  $x_{ij}$  um das Verhältnis  $f_{im}/f_{ij}$  der Fugazitäten geändert, d.h. die Fugazitätskoeffizienten in Gl. (7) werden bei dem Vorgang konstant angenommen, dann

ergibt sich, daß die aus den aktuellen Fugazitätskoeffizienten mit Gl. (11) berechneten Verteilungsfaktoren gute neue Schätzwerte für den nächsten Iterationsschritt darstellen:

$$x_{ij}^{\text{neu}} = \frac{f_{im}}{f_{ij}} x_{ij}$$

$$\Rightarrow K_i^{\text{neu}} = \frac{x_{i2}^{\text{neu}}}{x_{i1}^{\text{neu}}} = \frac{x_{i2} f_{im} / f_{i2}}{x_{i1} f_{im} / f_{i1}} = \frac{\varphi_{i1}}{\varphi_{i2}} = K_i$$

Durch die neuen Verteilungsfaktoren muß die Massenbilanz erneut mit der Flash-Gleichung abgeglichen werden.

### c) Lösung der Flashgleichung:

Für binäre Systeme läßt sich die Flashgleichung

$$F(z_2) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{(K_i - 1)x_i}{1 + (K_i - 1)z_2} \right) = 0 \quad (15)$$

analytisch nach  $z_2$  auflösen und lautet:

$$z_2 = \frac{1 - K_1 x_1 - K_2 x_2}{(K_1 - 1)(K_2 - 1)}$$

Bei mehr als zwei Komponenten im System muß die Lösung numerisch berechnet werden.

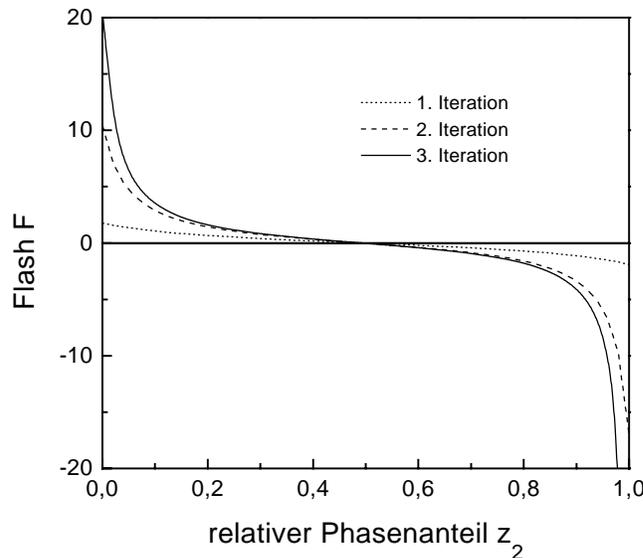


Abbildung 1: Verlauf der Flash-Funktion (15) für verschiedene  $K_i$  und  $x_i$ .

Dafür bietet sich das *Regula-falsi*-Verfahren (PRESS ET AL. [70]) an, da es in einem die Nullstelle enthaltenden Intervall sichere Konvergenz bietet und die Nullstelle eindeutig

zwischen 0 und 1 eingeschachtelt ist. Befindet man sich mit der Systemzusammensetzung im homogenen Zustandsbereich, dann ist keine Nullstelle vorhanden.  $F(0)$  und  $F(1)$  aus Gl. (15) besitzen stets endliche Werte.

Typische Flashkurven sind in Abb. 1 dargestellt. Die Kurven stellen den graphischen Verlauf der Flash-Gl. (15) einer 1:1 Mischung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bei 20 MPa und 323 K für die ersten drei Iterationen dar. Das Regula-falsi-Verfahren kann aber zu einer unverhältnismäßig langsamen Konvergenz führen, wenn der S-förmige Verlauf, wie hier bei der 3. Iteration zu sehen, am Rand noch steiler abfällt und in der Mitte noch flacher durch die Nullstelle geht. Dies ist insbesondere bei  $K_i$ -Werten nahe an kritischen Punkten der Fall, und bis zu 1000 Iterationen benötigte das Regula-Falsi-Verfahren dann für eine ausreichende  $z_2$ -Stellengenauigkeit. Als Ersatz bietet sich ein Sekantenverfahren [70] an. Die  $z_2$ -Nullstelle läßt sich dann in allen Fällen mit nur 2 – 10 Iterationen bei einer Genauigkeit von  $\Delta z_2 = 10^{-10}$  ermitteln.

Das Sekantenverfahren hat den Nachteil, daß es unter ungünstigen Bedingungen aus dem  $[0,1]$ -Intervall divergieren kann. Sicher ist die Anwendung des Sekantenverfahrens, wenn nach jedem Iterationsschritt die Verletzung des  $[0,1]$ -Intervalls geprüft und im Fall des Scheiterns eine Regula-falsi-Routine aufgerufen wird.

#### d) Berechnung eines binären Dampfdruckdiagramms:

Die eigene Vorgehensweise ist in Abb. 2 skizziert. Der Druckbereich  $[p_{\min}, p_{\max}]$ , die

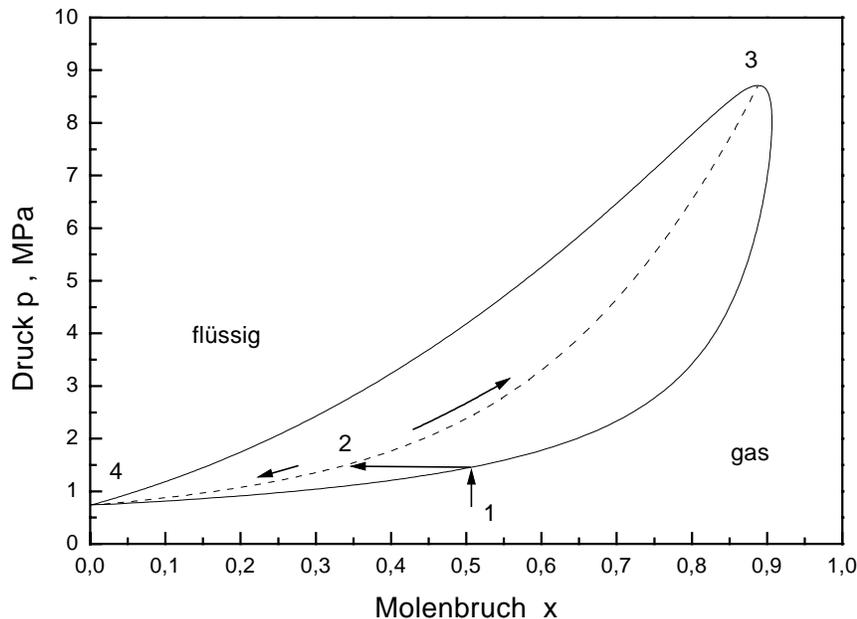


Abbildung 2: Eine günstige Vorgehensweise zur Berechnung von Dampfdruckdiagrammen. Ausgehend von Punkt 1 wird eine Mischungslücke gesucht und diese mit  $p, x$ -Startwerten entlang der Pfeile in nummerierter Reihenfolge berechnet.

Temperatur  $T$  und eine Gesamtzusammensetzung  $(x, 1 - x)$  müssen vorgegeben werden. Beginnend bei  $p_{\min}$  wird der auf S. 11 angegebene Algorithmus angewendet und der Druck in Schritten erhöht, bis der Flash (Gl. (15), S. 12) eine Nullstelle findet und damit eine Phasentrennung indiziert. Die gefundene Mischungslücke wird dann durch schrittweise Druckänderung nach höheren und kleineren Drücken berechnet, bis jeweils das Ende der Mischungslücke erreicht ist. Als  $x$ -Startwert für eine neue Isobare wird jeweils der Mittelwert aus den Gleichgewichtsmolenbrüche der vorhergegangenen Isobare benutzt:

$$x_{\text{neu}} = \frac{x_{\text{liq}} + x_{\text{gas}}}{2}$$

Als Startwerte für die Verteilungskoeffizienten werden die  $K_i$ -Werte der vorhergehenden Isobare eingesetzt, die nur wenig von der aktuell gesuchten Lösung abweichen. Durch diese Vorgehensweise sind bei allen angewendeten numerischen Verfahren nur wenige Iterationen notwendig.

### 2.1.3 Zustandsgleichung und Fugazität

Unter Verwendung einer Zustandsgleichung  $p = f(\bar{V}, T, \mathbf{x})$  lassen sich Fugazitätskoeffizienten berechnen. Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials steht in Beziehung zum partiellen molaren Volumen  $v_{ij} = (\partial V / \partial n_{ij})_{p, T, n_{k \neq i, j}}$  der Komponente  $i$  in Phase  $j$ , welches sich aus einer Zustandsgleichung berechnen läßt.

$$\left( \frac{\partial \mu_{ij}}{\partial p} \right)_{T, n_{ij}} = v_{ij} \quad (16)$$

Integration dieser Gleichung führt unter Verwendung von Gl. (7) und Gl. (5) zu folgender Gleichung für den Fugazitätskoeffizienten (HAASE [33]):

$$RT \ln \varphi_{ij} = \int_0^p \left( v_{ij} - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (17)$$

Dieses Integral muß durch Einsetzen von  $V = n\bar{V}(p, T, \mathbf{x})$  gelöst werden. Jedoch ist  $\bar{V}$  im allgemeinen keine Funktion, sondern eine Relation und liefert unter Umständen bei gegebenen Werten von Druck und Temperatur mehrere Lösungen, nämlich jeweils zu einem gasförmigen und flüssigen Zustand (siehe Abb. 3, S. 19)

Zustandsgleichungen sind daher in der Regel druckexplizit:  $p = f(\bar{V}, T, \mathbf{x})$  und um das Integral (17) zu lösen wird es auf die Integrationsvariable  $\bar{V}$  transformiert und lautet dann (zur Ableitung siehe Anh. A.1):

$$RT \ln \varphi_{ij} = \frac{\partial}{\partial n_{ij}} \left[ \frac{1}{n} \int_{\bar{V}_j}^{\infty} \left( p - \frac{RT}{\bar{V}_j} \right) d\bar{V}_j \right]_{V_j, T, n_{k \neq i, j}} - RT \ln Z_j \quad (18)$$

mit der Kompressibilität  $Z_j = p\bar{V}_j/RT$  der Mischphase und der Gesamtstoffmenge  $n_j = n_{1j} + \dots + n_{Nj}$  in der Phase  $j$ .

Zur besseren Übersichtlichkeit wird der Phasenindex  $j$  im folgenden weggelassen.

Prinzipiell sind mit wenigen Ausnahmen alle Zustandsgleichungen zur Beschreibung von Mischphasengleichgewichten verwendbar (DEITERS [21]), sowohl empirische, wie die PENG-ROBINSON-Gleichung [66], als auch semiempirische, wie die DEITERS-Gleichung [20] oder theoretische, wie die Virialgleichungen (KAMERLINGH ONNES [42]). Nicht sinnvoll anwendbar sind Fitgleichungen mit einer größeren Zahl von Parametern, die für die Wiedergabe gemessener Reinstoffdaten ohne molekularmechanische Betrachtungen entwickelt wurden (z.B. die BEATTIE-BRIDGEMAN-Gleichung [6]).

In den eigenen Rechnungen wurde mit der PENG-ROBINSON-Zustandsgleichung (PR) gearbeitet [66]:

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{(\bar{V} - b)} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} \\ &= p_{\text{rep}} + p_{\text{att}} \end{aligned} \quad (19)$$

Aus folgenden Gründen wurde Gleichung (19) herangezogen:

Erstens werden wegen der einfachen analytischen Gestalt der Gleichung die Rechnungen schneller. Zweitens sind die Molvolumina aus einem kubischen Polynom bestimmbar (Kap. 2.1.4) und es ist keine aufwendige Numerik zur Molvolumeniteration notwendig. Drittens sind die wesentlichen Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten, d.h. Repulsions- und Attraktionskräfte, enthalten, und deren Fehler sind häufig gegenläufig.

Der Gesamtdruck in Gl. (19) läßt sich in zwei Anteile aufspalten, wovon der erste Summand den Repulsionsdruck darstellt und der zweite Summand den attraktiven Binnendruck gemäß der van-der-Waalsschen Theorie.

In der von PENG und ROBINSON ursprünglich angegebenen Form berechnen sich der Attraktionsparameter  $a(T)$  und das Covolumen  $b$  folgendermaßen:

$$a(T) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} (1 - k_{ij}) \quad (20)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$$

$$a_i = a_{i,c} \cdot \alpha_i(T)$$

$$\alpha_i(T) = \sqrt{1 + \kappa_i (1 - \sqrt{T/T_{i,c}})} \quad (21)$$

$$\kappa_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i$$

Darin sind die kritischen Temperaturen  $T_{i,c}$  [52] und der Acentric-Faktor  $\omega_i$  (PITZER [67]) Stoffkonstanten,  $a_{i,c}$  ist der Attraktionsparameter am kritischen Punkt und der Faktor  $\alpha_i$  beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Attraktion.

Im Acentric-Faktor eines Stoffes ist die Abweichung seiner Molekülgeometrie von der Kugelsymmetrie berücksichtigt. Mit dem reduzierten Druck  $p_{i,r} = p/p_{i,c}$  lautet seine Definition:

$$\omega_i = -\log p_{i,r} - 1.0 \quad \text{bei} \quad T_{i,r} = T/T_{i,c} = 0.7$$

Fluide mit kugelsymmetrischer Molekülform (Edelgase, Methan, etc.) haben bei  $T_r = 0.7$  einen reduzierten Druck von  $p_r = 0.1$  und  $\omega$  verschwindet. Zudem ist der Druckwert bei  $T_{i,r} = 0.7$  einfach zu messen. Der Acentric-Faktor findet sich für viele Substanzen tabelliert im Originalartikel von PITZER [67] und im Buch von REID, PRAUSNITZ, POLING [75].

Tabelle 1: Stoffkonstanten und kritische Daten [52].

	$M$ [g/mol]	$p_c$ [MPa]	$T_c$ [K]	$\bar{V}_c$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$\omega$
CO <sub>2</sub>	44.00996	7.375	304.14	94	0.348
H <sub>2</sub> O	18.01533	22.06	647.14	56	0.225
1,3-Butadien	54.0921	4.33	425.00	221	0.195

Der kritische Attraktionsparameter  $a_{i,c}$  und das Eigenmolvolumen  $b_i$  lassen sich für jeden Stoff aus zwei Zustandswerten am kritischen Punkt berechnen (Tab. 1):

$$a_{i,c} = 0.45724 \frac{R^2 T_{i,c}^2}{p_{i,c}}$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_{i,c}}{p_{i,c}}$$

Eine Abweichung des Mischungsparameters  $a$  von seinem rein statistischen Wert der VAN-DER-WAALS-Mischungsregel ( $k_{ij}=0$ , Gl. (20)) kann durch einen an gemessene Löslichkeitsdaten anpaßbaren  $k_{ij}$ -Wert berücksichtigt werden.

Zur genaueren Darstellung nichtidealer Eigenschaften wurde die Zustandsgleichung (19) modifiziert:

**Margules-Mischungsregel** (STYJEK, VERA [86]) ersetzen Gl. (20).

$$a(T) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} (1 - k_{ij} x_i - k_{ji} x_j) \quad (22)$$

Bei nichtidealen Mischungen gilt meist  $k_{ij} \neq k_{ji}$ . Beide binären Wechselwirkungsparameter werden an gemessene Löslichkeitsdaten angepaßt.  $k_{ij}$  berücksichtigt stärker die

Wechselwirkungen in der an Stoff  $i$  reichen Phase und  $k_{ji}$  die in der an Stoff  $j$  reichen Phase. Übliche  $k_{ij}$ -Werte liegen zwischen -0.2 und 0.2.

Besonders im Kohlendioxid/1,3-Butadien- und im Kohlendioxid/Wasser-System, welche in dieser Arbeit untersucht werden (Kap. 2.2 und 2.3), ist eine solche Unterscheidung sinnvoll, da im CO<sub>2</sub>/1,3-Butadien-System Wechselwirkungen der  $\pi$ -Elektronensysteme und im CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-System Wasserstoffbrückenbindungen zu stark nichtidealem Verhalten führen.

Ein **Melhem-Term** ersetzt den Korrekturfaktor  $\alpha_i$  in Gl. (21) für die Temperaturabhängigkeit des Reinstoff-Attraktionsparameters  $a_i$  (MELHEM ET AL. [58]):

$$\alpha_i = \exp[m(1 - T/T_{i,c}) + n(1 - \sqrt{T/T_{i,c}})^2] \quad (23)$$

$m$  und  $n$  sind stoffspezifische Konstanten, die sich tabelliert in der Originalarbeit finden.

Tabelle 2: Melhem-Koeffizienten.

	m	n
CO <sub>2</sub>	0.6877	0.3813
H <sub>2</sub> O	0.8893	0.0151
1,3-Butadien	0.6644	0.2885

Durch diese Modifikation lassen sich die Reinstoffdampfdruckkurven genauer berechnen. Damit verbessert sich die Qualität der Phasengleichgewichtsvorhersage ebenfalls, weil die Lage der „Mischungszigarren“ im isothermen  $p$ - $x$ -Diagramm (mit oder ohne zusätzliche Mischungslücken) stark von den Dampfdruckwerten der Reinstoffe an den  $p$ -Achsen bei  $x = 0$  und  $x = 1$  abhängen.

Das innere Integral in Gl. (18) ist ein Ausdruck für die molare residuelle Freie Energie  $\bar{A}^{\text{res}}$  der betrachteten Phase.

Dessen Lösung wurde mit der PR-Gleichung hergeleitet (s. Anhang A.2) und lautet:

$$\bar{A}^{\text{res}} = \int_{\bar{V}}^{\infty} \left( p - \frac{RT}{\bar{V}} \right) d\bar{V} = RT \ln \left[ \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} \right] + \frac{a\sqrt{2}}{4b} \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] \quad (24)$$

Zur Berechnung der Fugazitätskoeffizienten muß in Gl. (18) nach Einsetzen von Gl. (24) noch die partielle Ableitung nach der Stoffmenge  $n_{ij}$  des Stoffes  $i$  in der Phase  $j$  berechnet werden. Die Stoffmenge geht in das Molvolumen  $\bar{V}$  und in die Molenbrüche  $x_i$  ein und auch die Wahl der Mischungsregeln für  $a$  und  $b$  beeinflussen den Umfang der notwendigen Ableitung.

Mit dem zuvor beschriebenen Zustandsgleichungsmodell führt dies zur gesuchten Formel für den Fugazitätskoeffizienten des Stoffes  $i$  in der jeweiligen Phase:

$$\begin{aligned}
 RT \ln \varphi_i &= RT \left( \frac{b_i}{\bar{V} - b} + \ln \left[ \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} \right] \right) - RT \ln Z \\
 &\quad + \frac{a\sqrt{2}}{4b} \left[ \left( 2 + \frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] \right. \\
 &\quad \left. + b_i \left( \frac{1 - \sqrt{2}}{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b} - \frac{1 + \sqrt{2}}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right) \right] \quad (25)
 \end{aligned}$$

wobei  $Z = p\bar{V}/RT$  die Kompressibilität ist.

Für  $\bar{a}_i = n(\partial a/\partial n_i)$  gilt abhängig von der verwendeten Mischungsregel:

$$\begin{aligned}
 \bar{a}_i &= 2 \left( \sum_{k=1}^N x_k a_{ik} - a \right) && \text{(VAN-DER-WAALS-Mischungsregel)} \\
 \bar{a}_i &= 2 \left( \sum_{k=1}^N x_k a_{ik} (1 - 2x_i k_{ik} - x_k k_{ki}) - a \right) + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N x_k x_l a_{kl} (x_k a_{kl} + x_l a_{lk}) \\
 &&& \text{(MARGULES-Mischungsregel)}
 \end{aligned}$$

Deren Ableitung ist in Anhang A.3 dargestellt.

### 2.1.4 Molvolumenbestimmung

Eine Variable der Gl. (25) ist das Molvolumen  $\bar{V}_j$  der Phase  $j$ . Dieses berechnet sich aus der PR-Gleichung (19) durch Auflösen nach einer Seite und Sortieren nach Termen von  $\bar{V}$ :

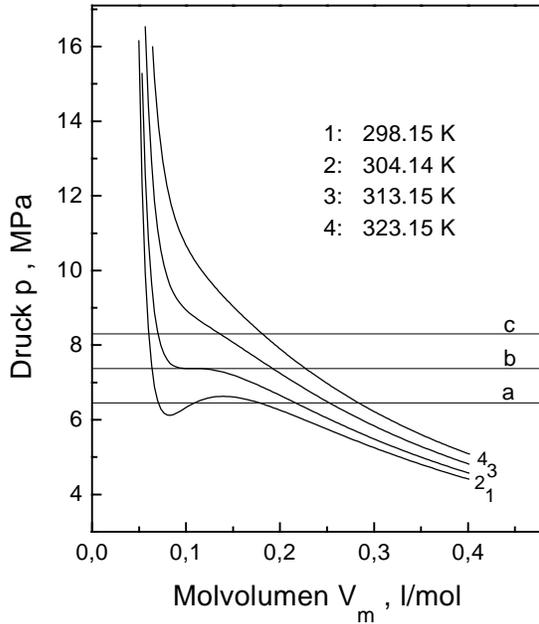
$$\bar{V}^3 + \left( \frac{pb - RT}{p} \right) \bar{V}^2 + \left( \frac{a - 2RTb - 3pb^3}{p} \right) \bar{V} + \left( \frac{b(pb^2 + RTb - a)}{p} \right) = 0 \quad (26)$$

Diese Gleichung ist ein kubisches Polynom von  $\bar{V}$  und analytisch mit den Cardanischen Lösungsformeln lösbar (STÖCKER [84]).

Es können ein, zwei oder drei verschiedene reelle Lösungen auftreten, sowohl bei Reinstoffberechnungen (Abb. 3: Schnitte der Isobaren a,b,c mit den Isothermen der PR-Gleichung), als auch bei der Molvolumenbestimmung von Mischungen, da dann die Parameter  $a$  und  $b$  aus den Reinstoffwerten gemäß der Zusammensetzung der betreffenden Phase mit den Mischungsregeln gemittelt werden.

Reinstoffmolvolumina erhält man aus *einem* Satz von Parametern, Mischungsmolvolumina von  $P$  verschiedenen Phasen aus  $P$  *unterschiedlichen* Sätzen von Parametern<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>Nur an azeotropen Punkten berechnen sich die Molvolumina zweier koexistierender Phasen aus zwei identischen Parametersätzen.

Abb. 3: PR-Isothermen von reinem CO<sub>2</sub>.

wurde ein Stabilitätstest durchgeführt. Die mittlere von drei Lösungen ist bei gewöhnlichen Zustandsgleichungen mit typischem S-förmigem Isothermenverlauf mechanisch instabil, weil für diese  $(\partial p / \partial \bar{V})_T > 0$  gilt (Kap. 2.1.1).

Aus mehreren mechanisch stabilen  $\bar{V}$ -Lösungen sucht man diejenige mit der geringsten molaren Freien Enthalpie  $\bar{G}_j$  der Phase  $j$ .

Nach dem EULERSchen Satz über homogene Funktionen (HAASE [33]) läßt sich mit Gl. (5) für die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials und mit Gl. (7) für den Fugazitätskoeffizienten die Freie Enthalpie  $\bar{G}_j$  folgendermaßen ausdrücken:

$$\bar{G}_j = \sum_{k=1}^N x_{kj} \mu_{kj} = \bar{G}^\circ + RT \sum_{k=1}^N x_{kj} \ln[x_{kj} \varphi_{kj} p]$$

Der Bezugszustand  $\bar{G}^\circ$  ist die Freie Enthalpie des idealen Gases bei den gegebenen  $p, T$ -Bedingungen. Da dieser nicht konzentrationsabhängig ist, muß  $\bar{G}^\circ$  nicht berechnet werden und es genügt zu prüfen, welches Molvolumen den kleinsten Wert von  $\bar{G}_j^*$  besitzt:

$$\bar{G}_j^* = \bar{G} - \bar{G}^\circ = RT \sum_{k=1}^N x_{kj} \ln[x_{kj} \varphi_{kj} p]$$

In der Nähe von kritischen Punkten (Wendepunkt in Kurve 2) oder von Stabilitätsgrenzen (Extrema in Kurve 1), werden die Rechenergebnisse mit dem Cardani-Verfahren numerisch ungenau. Zwei eigene Maßnahmen wurden zur Lösung des Problems getroffen: Erstens wurden die gefundenen Nullstellen mit dem Newton-Verfahren [70][21] einmal nachiteriert und zweitens wurde geprüft, wie nahe die Extrema an der vorgegebenen  $p$ -Isotherme liegen, indem die Extrema der kubischen Funktion (die Koeffizienten sind schon bekannt) zusätzlich berechnet wurden.

Um das richtige Molvolumen aus mehreren Lösungen von Gl. (26) zu erhalten,

## 2.2 Das System CO<sub>2</sub>/1,3-Butadien

Zur Vorhersage der Phasendiagramme von Mehrstoffsystemen sind Kenntnisse über die binären Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten notwendig. Das Phasengleichgewicht im binären Stoffsystem CO<sub>2</sub>/1,3-Butadien war unbekannt. Daher wurden die Gleichgewichtsmessungen in einem Hochdruckautoklaven durchgeführt [101][11], und die Methode zur Phasengleichgewichtsberechnung anhand der erhaltenen Daten getestet. Die daraus resultierenden binären Wechselwirkungsparameter ( $k_{ij}$ ) der MARGULES-Mischungsregeln können zur Berechnung des ternären Verteilungsgleichgewichtes im System CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/1,3-Butadien benutzt werden. 1,3-Butadien ist ein wichtiges Edukt für viele technische Synthesen [22].

Das Kohlendioxid/1,3-Butadien-Phasendiagramm zeigt eine gewöhnliche gas-flüssig Entmischung. In Abb. 4 ist die Isotherme bei 303.15 K (30°C) graphisch dargestellt.

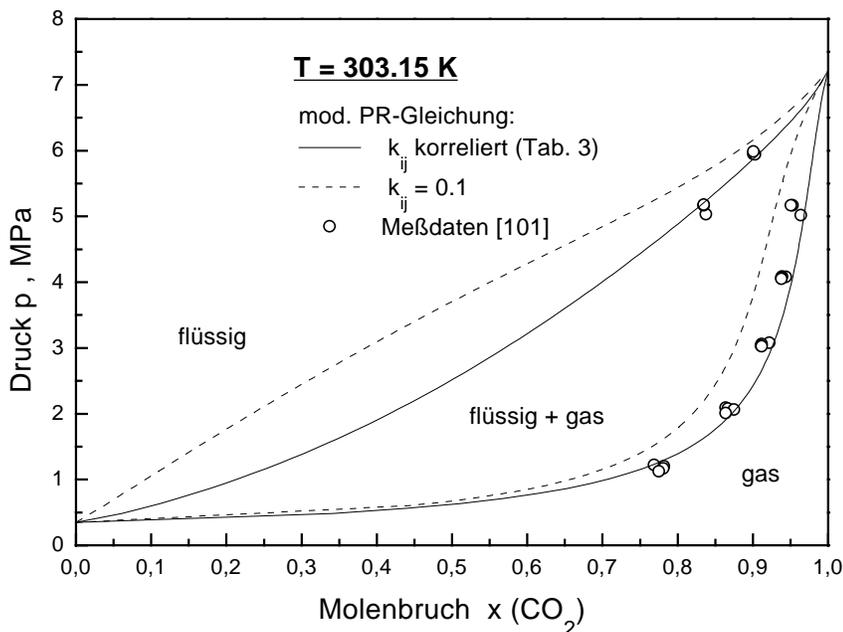


Abbildung 4: Isothermes Dampfdruckdiagramm von CO<sub>2</sub>/1,3-Butadien.

Zur Auslegung des Experimentes wurden zunächst mit geschätzten Wechselwirkungsparametern die in Abb. 4 gestrichelt dargestellten Grenzlöslichkeitskurven berechnet. Dazu wurde  $k_{ij} = k_{ji} = 0.1$  gesetzt, welches etwa dem von PENG und ROBINSON [66] angegebenen  $k_{ij}$ -Wert für das System CO<sub>2</sub>/iso-Butan entspricht.

Aus den erhaltenen Meßdaten wurden mit einem Least-Square-Fit die binären Wechselwirkungsparameter ermittelt (Tab. 3).

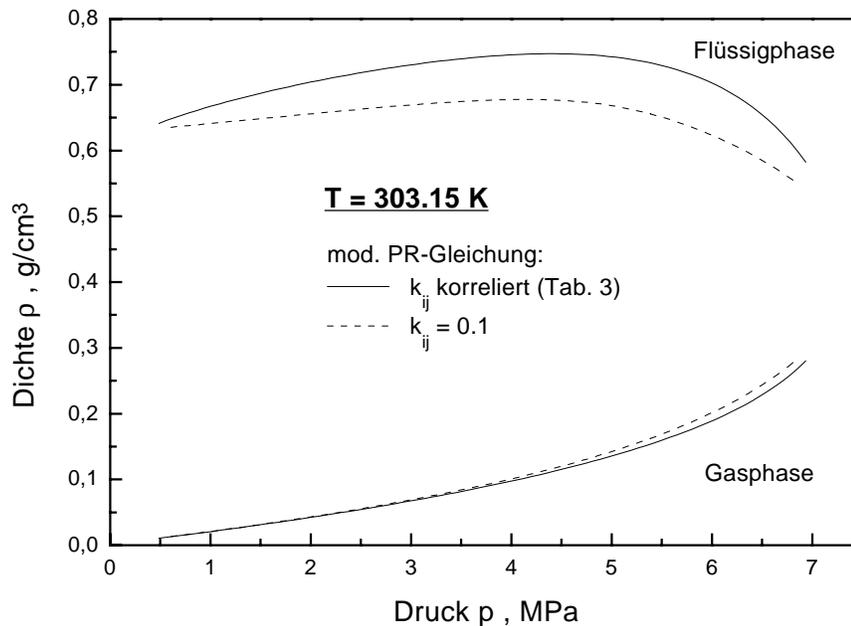
Tabelle 3: Binäre Wechselwirkungsparameter für CO<sub>2</sub>/1,3-Butadien.

Flüssige Phase:	$k_{\text{liq}} = -0.1166$
Gasphase:	$k_{\text{gas}} = -0.0468$

Der negative Betrag der gefitteten  $k_{ij}$ -Parameter bedeutet eine negative Abweichung des Dampfdruckverhaltens vom RAOULTSchen Gesetz  $p_i = x_i p_{i,0}$ . Dieses sagt in Abhängigkeit vom Molenbruch in der flüssigen Phase einen linearen Verlauf des Gesamtdrucks vorher, der als Summe der beiden Partialdrücke  $p_i$  von 1,3-Butadien und Kohlendioxid, gebildet wird [47].

Das spricht für eine attraktive Wechselwirkung zwischen den beiden  $\pi$ -Elektronensystemen von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub>, welche in der Butadien-reicheren flüssigen Phase ausgeprägter ist. Deshalb weist der Wechselwirkungsparameter dort einen höheren Betrag auf. Das Fehlen von  $\pi$ -Elektronen in C-C-Doppelbindungen im System CO<sub>2</sub>/iso-Butan erklärt den im Vorzeichen umgekehrten Wechselwirkungsparameter. Die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Molenbruch ist maximal  $\Delta x = 0.02$  in Gas- und Flüssigphase.

Der in Abb. 5 wiedergegebene Verlauf der Dichten  $\rho_{\text{liq}}$  und  $\rho_{\text{gas}}$  berechnet aus den Mol-

Abbildung 5: Dichte der Mischphasen im System CO<sub>2</sub>/1,3-Butadien.

volumina mittels:

$$\rho_j = \frac{x_{\text{But}} M_{\text{But}} + x_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2}}{\bar{V}_j}$$

Der Index  $j$  steht dabei entweder für die flüssige oder gasförmige Phase. Wie schon im Dampfdruckdiagramm Abb. 4, zeigen die Wechselwirkungsparameter eine besonders starke Auswirkung in der Flüssigphase. Entlang der isothermen Dichtekurven steigt sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase der relative Anteil des Kohlendioxids mit dem Druck. Die Gasphase wird mit steigendem Druck komprimiert und ihre Dichte erhöht sich stetig.

Die Dichte der Flüssigphase durchläuft bei 303.15 K ein Maximum bei ca. 4.5 MPa und  $x_{\text{CO}_2} \approx 0.72$  und verringert sich dann mit steigendem Druck. Offensichtlich sind die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den 1,3-Butadien-Molekülen relativ stark ( $\pi$ -Elektronen) und werden durch die eindringenden  $\text{CO}_2$ -Moleküle vermindert. Die anziehenden Wechselwirkungen zwischen  $\text{CO}_2$  und 1,3-Butadien sind dennoch stärker als die in einer idealen Mischung.

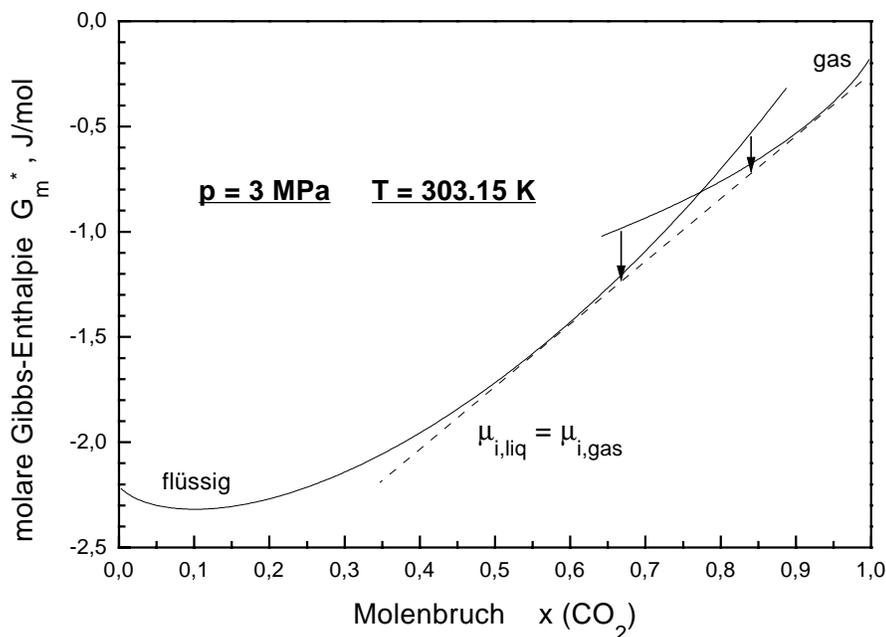


Abbildung 6: Verlauf der GIBBS-Enthalpie einer  $\text{CO}_2$ /1,3-Butadien-Mischphase.

Für die Isobare bei  $p = 3 \text{ MPa}$  ist in Abb. 6 der Verlauf der molaren Freien Enthalpie  $\bar{G}$  der theoretisch möglichen Phasen als Funktion ihrer Zusammensetzung dargestellt. Diese wurde berechnet gemäß:

$$\bar{G} = \bar{A} + p\bar{V} = \bar{G}^\circ + RT \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i + \bar{A}^{\text{res}} + p\bar{V} - RT \quad (27)$$

$\bar{G}^\circ$  ist der molenbruchunabhängige Bezugszustand des idealen Gases bei den vorliegenden  $p, T$ -Bedingungen. Aufgetragen wurde  $\bar{G}^* = \bar{G} - \bar{G}^\circ$ . Die residuelle Freie Energie  $\bar{A}^{\text{res}}$  ist im Anhang A.1 detailliert beschrieben und wurde mit Gl. (24) berechnet.

Die verwendete Zustandsgleichung liefert bei allen Zusammensetzungen die theoretisch möglichen Molvolumina  $\bar{V}$  für die konstant vorgegebenen Werte von Druck und Temperatur (Kap. 2.1.4).

Die bei  $x_{\text{CO}_2} = 0$  beginnende Kurve in Abb. 6 stellt die Freie Enthalpie der Flüssigphase, die bei  $x_{\text{CO}_2} = 1$  beginnende Kurve die Freie Enthalpie der Gasphase dar.

Zwei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung sind dann miteinander im Gleichgewicht, wenn die Steigung der  $\bar{G}$ -Kurve bei deren Zusammensetzung gleich ist und sich eine Doppeltangente ergibt, wie ebenfalls in Abb. 6 eingezeichnet. Dies ist mit der Gleichheit der chemischen Potentiale äquivalent (DEITERS [21]). Die Berührungspunkte der Doppeltangenten liefern die Molenbrüche auf den Sättigungslinien im Phasendiagramm bei diesen Bedingungen (siehe Abb. 4). Die molare Freie Enthalpie des gesamten Systems entspricht dann einem Punkt auf der Doppeltangenten.

Diffusionsstabil ist eine Phase nur, wenn der dazugehörige  $\bar{G}, x$ -Verlauf bei diesen  $p, T$ -Bedingungen eine Krümmung nach oben besitzt. Im vorliegenden Fall sind alle Zustände auf den Kurven diffusionsstabil.

Die beiden Pfeile in Abb. 6 zeigen die Änderung der Freien Enthalpie bei zwei denkbaren Prozessen zwischen theoretisch möglichen Zuständen des Systems. Ein System mit einer Zusammensetzung zwischen den beiden Berührungspunkten der Doppeltangenten spaltet sich in zwei Phasen auf.

### 2.3 Das System CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

Die Leistungsfähigkeit der PENG-ROBINSON-Zustandsgleichung zur Vorausberechnung von Lösungsgleichgewichten, welche in der Extraktion von Bedeutung sind, muß zunächst am binären System der Lösungsmittel CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O untersucht werden.

Die daraus erhaltenen binären Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  werden für die Berechnung von Mehrkomponentengleichgewichten benötigt.

Phasengleichgewichtsberechnungen am System CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O wurden erstmals mit diesem modifizierten PR-Zustandsgleichungsmodell durchgeführt.

Andere Autoren (BRANDANI ET AL. [9], KERRICK, JACOBS [45]) haben zu diesem Zweck kompliziertere Modelle entwickelt und angewendet, erreichen jedoch für praktische Zwecke nur geringfügig bessere Ergebnisse auf Kosten eines erheblich höheren Rechenaufwandes, wie im folgenden zu sehen ist.

Abb. 7 demonstriert die Verhältnisse im CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Phasendiagramm. Die gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Sättigungslinien ist zu erkennen. Es sei

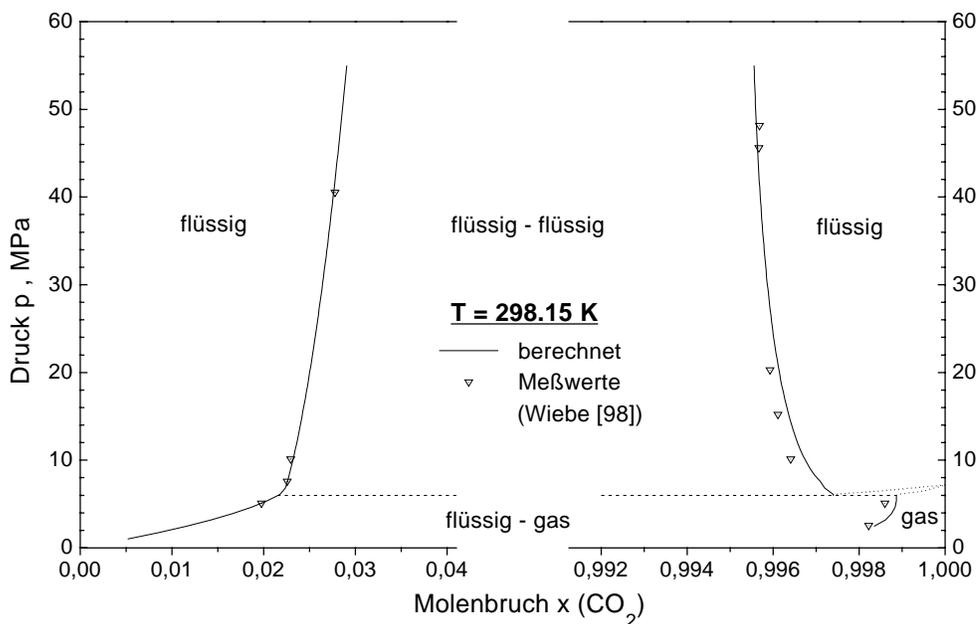


Abbildung 7: Isothermer Schnitt aus dem CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Phasendiagramm.

darauf hingewiesen, daß die  $x$ -Skala gebrochen ist und auf beiden Seiten verschiedene Streckungen besitzt. Die Genauigkeit der Rechnungen wird unten genauer quantifiziert.

Die waagerechte, gestrichelte Linie ist eine Dreiphasenlinie, bei deren Druck drei Phasen (gas-flüssig-flüssig) im Gleichgewicht sind. Bei höheren Kohlendioxid-Molenbrüchen

existiert eine kleine gas-flüssig Mischungslücke, die in Abb. 7 gepunktet dargestellt ist. Das Phasendiagramm zeigt ein gewöhnliches gas-flüssig Gleichgewicht bei niedrigen Drücken mit einer zusätzlichen, sehr breiten, nach oben offenen flüssig-flüssig Mischungslücke. Die sehr geringen gegenseitigen Löslichkeiten von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O im Bereich dieser Mischungslücke wird in der überkritischen Extraktion ausgenutzt.

Für vier verschiedene Temperaturen sind in Abb. 8 die Löslichkeiten von Kohlendioxid in der wässrigen Phase und in Abb. 9 die entsprechenden Löslichkeiten von Wasser in der CO<sub>2</sub>-reichen Phase dargestellt. Diese Kurven repräsentieren die Gleichgewichtslöslichkeiten bei den gleichen Temperaturen, unter welchen die in Kap. 3 beschriebenen Stoffübergangsexperimente durchgeführt wurden.

Außer den Stoffkonstanten der Reinstoffe (kritische Daten und MELHEM-Konstanten) gehen als systemspezifische Parameter in das Modell nur die Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  und  $k_{ji}$  der MARGULES-Mischungsregel (22) ein. Diesen kommt daher eine besondere Bedeutung zu.

Nach Ermittlung der binären Wechselwirkungsparameter zur Beschreibung der verschiedenen Isothermen durch Anpassung mit einem Least-Square-Fit an die Meßdaten ergab sich, daß der durch den Molenbruch der wässrigen Phase gewichtete Parameter ( $k_{ij} = k_{\text{H}_2\text{O}}$ ) eine Temperaturabhängigkeit zeigt (Abb. 10), welche über die  $T$ -Abhängigkeit der Zustandsgleichung noch hinausgeht.

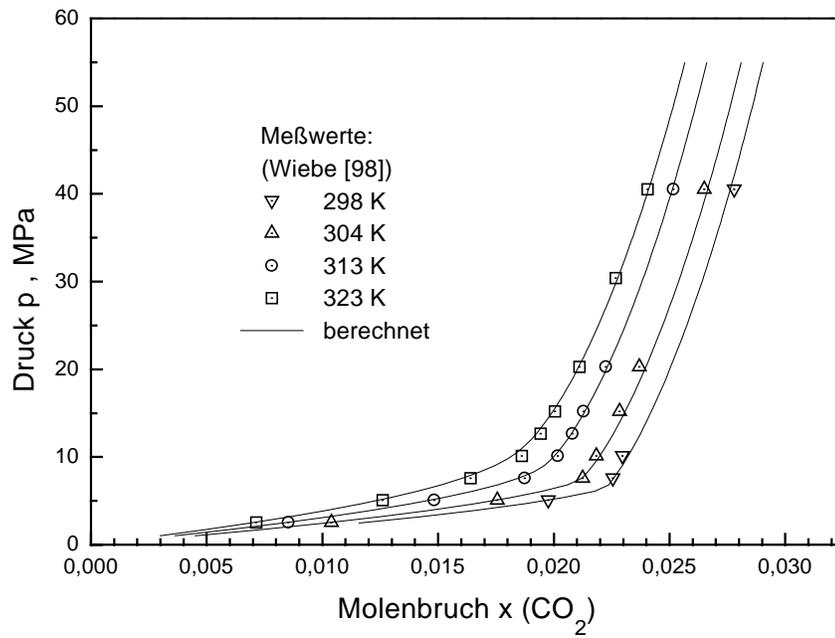
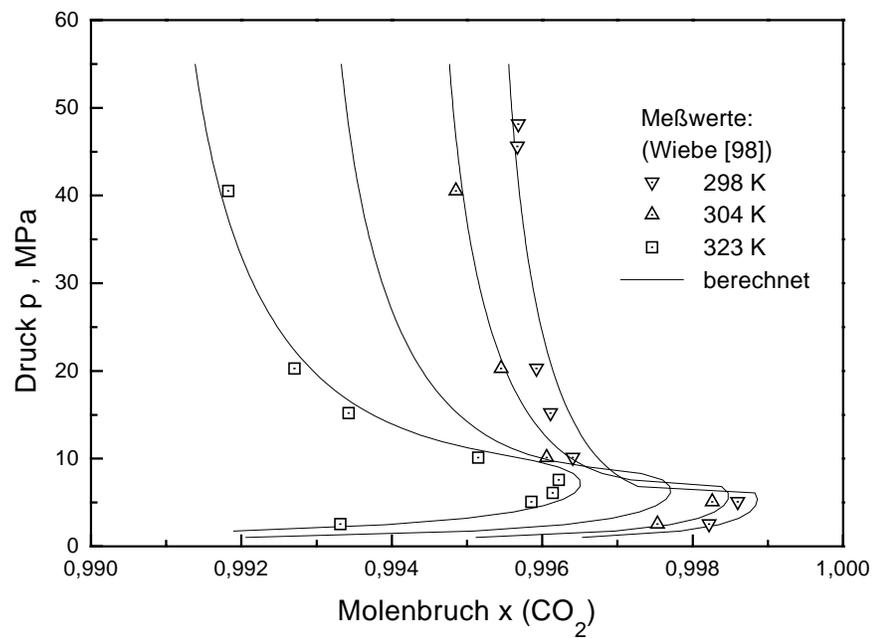
Der Verlauf von  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  wurde durch lineare Regression korreliert (Tab. 4), so daß zu jeder Temperatur im betrachteten Intervall von 298 – 323 K ein Parameter erhältlich ist. Die erhaltene lineare Gleichung besitzt große Ähnlichkeit mit einer von BRANDANI ET AL. [9] für dieses System angegebenen Korrelation für deren Attraktionsparameter, mit Gültigkeit für einen weiteren Temperaturbereich. Dies spricht für eine Extrapolierbarkeit der eigenen Korrelation.

Der Wechselwirkungsparameter der CO<sub>2</sub>-reichen Phase ( $k_{ji} = k_{\text{CO}_2}$ ) wurde temperaturunabhängig gefunden. Lediglich bei der Anpassung an die 298 K-Isotherme, d.h. bei unterkritischen Bedingungen für das reine Kohlendioxid, zeigte sich eine geringfügige Abweichung, welche aber nicht zu einer signifikanten Änderung der Rechenergebnisse führte und daher vernachlässigt wurde:

Tabelle 4: Binäre Wechselwirkungsparameter für CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

H <sub>2</sub> O – Phase :	$k_{\text{H}_2\text{O}} = 0.00131 \text{ K}^{-1} \cdot T - 0.50733$
CO <sub>2</sub> – Phase :	$k_{\text{CO}_2} = 0.1893$

Die Wechselwirkungen eines von stäbchenförmigen Kohlendioxidmolekülen umgebenen

Abbildung 8: Isotherme  $\text{CO}_2$ -Löslichkeiten in Wasser.Abbildung 9: Isotherme  $\text{H}_2\text{O}$ -Löslichkeiten in Kohlendioxid.

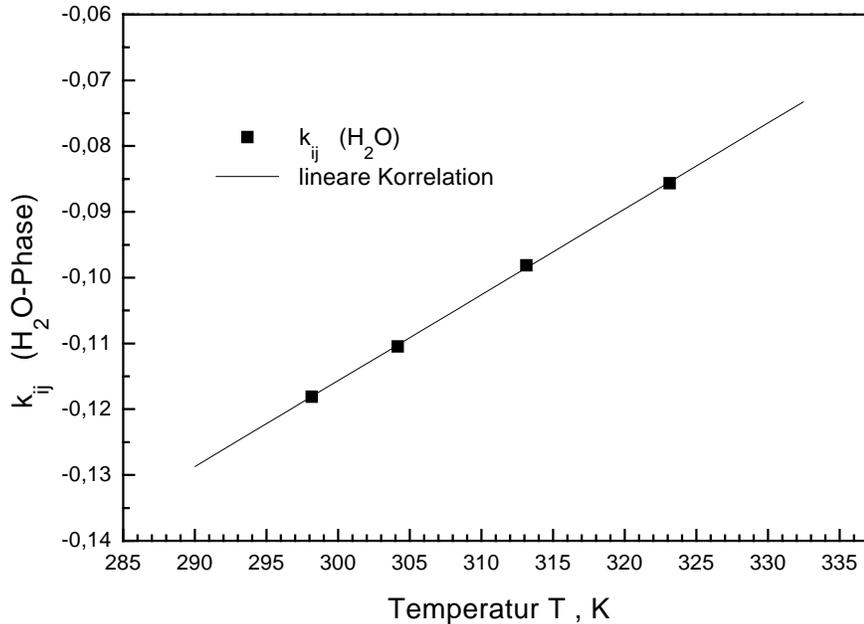


Abbildung 10: Der binäre MARGULES-Wechselwirkungsparameter der wässrigen Phase als Funktion der Temperatur.

Wassermoleküls mit seiner Umgebung sind wesentlich anders, als die eines Kohlendioxidmoleküls, welches von gewinkelten Wassermolekülen umgeben ist. In der wässrigen Phase liegt eine negative Abweichung vom RAOULTschen Gesetz vor, entsprechend dem negativen Wechselwirkungsparameter. In der  $\text{CO}_2$ -reichen Phase ist der  $k_{ij}$ -Parameter und damit die Abweichung positiv, und die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Kohlendioxid und Wasser sind schwächer als die der reinen Komponenten.

Bei Temperaturen unter 373 K ( $100^\circ\text{C}$ ) verstärkt sich zudem die Vernetzung durch Wasserstoffbrückenbindungen in der wässrigen Phase (NÉMETHY, SCHERAGA [61], SPEEDY [83]), welches sich offensichtlich in einem linearen Zusammenhang zwischen Wechselwirkungsparameter und Temperatur äußert.

Die Genauigkeit der Berechnungen lassen sich durch die mittleren absoluten Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Molenbrüchen quantifizieren:

$$\Delta \bar{x} = \sum |x_{\text{theo}} - x_{\text{mess}}|$$

Diese sind in Tab. 5 mit den Vergleichswerten von BRANDANI ET AL. [9] angegeben. Deren Zustandsgleichung besteht aus einem CARNAHAN-STARLING-Repulsionsanteil [14][15] für harte Körper und aus einem Attraktionsteil, in welchem zusätzlich eine Dipolwechselwirkung berücksichtigt wird.

Der Vergleich zwischen den Werten von BRANDANI und den eigenen Resultaten ergibt nur einen geringfügigen Unterschied, gemessen an den relativ kleinen Abweichungen

Tabelle 5: Mittlere abs. Abweichungen zwischen Theorie- und Meßwerten.

	T [K]	$\Delta\bar{x}_{\text{CO}_2}$ (H <sub>2</sub> O-Phase)	$\Delta\bar{x}_{\text{H}_2\text{O}}$ (CO <sub>2</sub> -Phase)
Brandani [9]	288.70-533.15	0.0002	0.013
mod. PR	298.15-323.15	0.00023	0.00039

und den hohen Anforderungen an die Zustandsgleichungen zur Berechnung der großen flüssig-flüssig Mischungslücke. Die modifizierte PR-Gleichung beschreibt die wässrige Phase vergleichbar gut wie die BRANDANI-Gleichung, die Kohlendioxidphase wird vom modifizierten PR-Modell erheblich besser wiedergegeben. Dies läßt sich auf zwei Gründe zurückführen:

Erstens ist der berücksichtigte Temperaturbereich bei den eigenen Phasengleichgewichtsberechnungen kleiner. Für die überkritische Extraktion ist jedoch der niedrige Temperaturbereich von Interesse, wo Mischungseigenschaften von wässrigen Systemen wegen des starken Einflusses der Wasserstoffbrückenbindungen schwieriger zu berechnen sind.

Zweitens wird in der BRANDANI-Gleichung keine Mischungsregel mit molenbruchgewichteten Wechselwirkungsparametern verwendet, wie dies bei den MARGULES-Mischungsregeln der modifizierten PR-Gleichung der Fall ist. Nur für die wässrige Phase liefert die BRANDANI-Gleichung trotz der weniger flexiblen Mischungsregeln gute Ergebnisse. Offensichtlich wurden diese Meßdaten vom Least-Square-Verfahren bevorzugt angefitet. Wenn nur ein binärer Wechselwirkungsparameter zu Verfügung steht, können mit der PR-Gleichung (20) ebenfalls keine befriedigenden Ergebnisse für die Kohlendioxidphase im System CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O erzielt werden.

Für viele praktische Zwecke ist die sehr kleine Löslichkeit des Wassers im Kohlendioxid von geringer Bedeutung.

Weiterhin lassen sich aus den mit Gl. (26) erhaltenen Molvolumina  $\bar{V}_j$  die Dichten der Mischphasen  $j$  berechnen:

$$\rho_j = \frac{x_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{\bar{V}_j}$$

In der Literatur finden sich keine Meßwerte für Dichten von gesättigten CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Mischphasen bei 298-323 K. Von J.A. NIGHSWANDER, N. KALOGERAKIS, A.K. MEHROTRA [63] wurden für die wässrige Phase ab 353 K, also bei höheren Temperaturen als den hier betrachteten, Dichten bestimmt. Aus diesen Daten folgt, daß die Dichte der wässrigen Mischphase kaum druckabhängig ist und nur etwa 2% unterhalb des Dichtewertes einer reinen Wasserphase bei gleichen Bedingungen liegt. Da die Löslichkeit in der flüssig-flüssig Mischungslücke nahezu konstant ist und kleine Werte von ca. 2 mol% aufweist, kann ein stark abweichendes Dichteverhalten zwischen Misch-

und Reinphase als unwahrscheinlich angesehen werden.

Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen aus der PR-Gleichung, die ein solches Verhalten vorhersagt. Einfache kubische Gleichungen sind allgemein nicht in der Lage, Flüssigkeitsdichten von stark nichtidealen Mischphasen wiederzugeben. Es wurden mit  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{mix}} \approx 0.87 \text{ g/cm}^3$  im Vergleich mit den reinen Wasserdichten von  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{rein}} \approx 1 \text{ g/cm}^3$  etwa 13% nach unten abweichende Werte für die Mischphasendichten berechnet. Nimmt man die von NIGHSWANDER ET AL. angegebene Tendenz von positiven Exzessvolumina<sup>3</sup> in dem hier gegebenen Temperaturbereich an, dann sollte die wahre relative Abweichung etwas geringer ausfallen.

Dichten des Wassers wurden mit der IAPWS-(1995)-Fundamentalgleichung (PRUSS, WAGNER [71]) ermittelt.

Von erheblich höherer praktischer Bedeutung für die überkritische Extraktion ist die Dichte der Kohlendioxidphase (Abb. 11), weil diese oberhalb der kritischen Temperatur des Kohlendioxids durch Drücke ab 7.5 MPa in einem großen Bereich variiert werden kann ( $0.2 - 0.9 \text{ g/cm}^3$ ). Dies ein entscheidender Faktor für das Lösungsvermögen der Kohlendioxidphase.

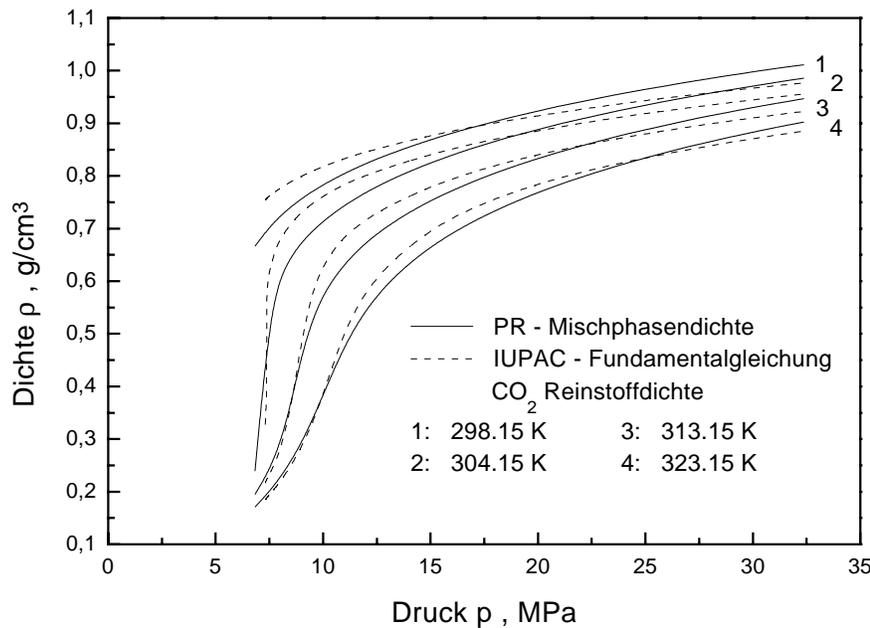


Abbildung 11: Vergleich zwischen der Dichte der  $\text{CO}_2$ -reichen Mischphase gemäß der PR-Gleichung und der  $\text{CO}_2$ -Reinstoffdichte.

Die geringe Löslichkeit des Wassers im Kohlendioxid (0.5-0.8 mol%) rechtfertigt die An-

<sup>3</sup>Positives Exzessvolumen bedeutet eine kleinere Dichte der Mischphase gegenüber der gemittelten Dichte der Reinstoffphasen.

nahme, daß die Dichte nicht stark von der des reinen Kohlendioxids abweicht (BRUDI [11]). Aus diesem Grund sind in Abb. 11 die aus der IUPAC-(1973)-Fundamentalgleichung (ANGUS ET AL. [3]) berechneten Dichten von reinem CO<sub>2</sub> zum Vergleich eingetragen.

Zwischen diesen Werten und den aus der modifizierten Peng-Robinson-Gleichung berechneten Dichten der CO<sub>2</sub>-reichen Mischphasen ergeben sich, außer unmittelbar im kritischen Punkt, geringe relative Abweichungen von 0-4%.

Mit steigendem Druck vermindert sich die Dichtedifferenz zwischen den Phasen. Bei etwa 323 K und 80 MPa findet eine Dichteumkehr statt (TÖDHEIDE, FRANCK [89]) und die Wasserphase schwimmt auf der Kohlendioxidphase.

### 2.3.1 Datenbasis zum System CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

Voraussetzung für zuverlässige Aussagen mit Hilfe von theoretischen Modellen ist eine gute Datenbasis, zum einen, um die Berechnungen zu verifizieren und zum anderen, um Zahlenwerte von freien Parametern im mathematischen Formalismus zu berechnen. Aus diesem Grund wurde eine Literaturrecherche zum binären System CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O durchgeführt. Die ermittelten Quellen sind in Tabelle 6 angegeben und nach steigender Temperatur geordnet. Erste Löslichkeiten von CO<sub>2</sub> in Wasser bei Normaldruck wurden schon 1855 von R. BUNSEN [13] gemessen. Hier wurden jedoch nur Daten berücksichtigt, die Angaben im eigenen Meßbereich zwischen 298 – 323 K und 2.5 – 30 MPa enthalten. Die Daten von WIEBE und GADDY [95][96][97][98] decken den uns interessierenden Temperatur-Druck-Bereich am vollständigsten ab.

Tabelle 6: Literaturübersicht zu CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Gleichgewichtsdaten zwischen 298 – 323 K und 2.5 – 30 MPa.

Nr.	<i>T</i>	<i>p</i>	Literaturquelle	Ref.
Löslichkeit von CO <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O:				
1.	(Review):		W.S. DODDS, L.F. STUTZMAN, B.J. SOLLAMI, Ind. Eng. Chem. Data Ser. <b>1</b> (1956)92-95	[23]
2.	273-353 K	0.1-40 MPa :	J. MATOUŠ, J. ŠOBR, J.P. NOVÁK, J. PICK, Coll. Czech. Chem. Comm. <b>34</b> (1969)3982-3985	[55]
3.	285-313 K	2.5-50 MPa :	R. WIEBE, V.L. GADDY, J. Am. Chem. Soc. <b>62</b> (1940)815-817	[96]
4.	293-373 K	3-14 MPa :	W. SANDER, Z. Physik. Chem. <b>78</b> (1912)513-549	[77]
Löslichkeit von H <sub>2</sub> O in CO <sub>2</sub> :				
5.	298-373 K	0.1-6 MPa :	C.R. COAN, A.D. KING JR., J. Am. Chem. Soc. <b>93</b> (1971)1857-1862	[16]
6.	323-343 K	3-8.5 MPa :	F. POLLITZER, E. STREBEL, Zeitschr. Phys. Chemie <b>110</b> (1924)768-785	[69]
7.	323-348 K	34.4 MPa :	K. JACKSON, L.E. BOWMAN, J.L. FULTON, Analyt. Chem. <b>67</b> , <sup>14</sup> (1995)2368-2372	[41]
8.	323-373 K	2.5-70 MPa :	R. WIEBE, V.L. GADDY, J. Am. Chem. Soc. <b>61</b> (1939)315-318	[95]
Beide Phasen:				
9.	(Review):		W.F. LINKE, A. SEIDELL, Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds, Vol. <b>I</b> , 4.ed.(1958)459-462,1141	[53]
10.	(Review):		H.J. GREENWOOD, H.L. BARNES, Handb. Phys. Const., Sec. 17, <b>97</b> (1966)385-400	[31]
11.	(Review):		R. CROVETTO, J. Phys. Chem. Ref. Data <b>20</b> , <sup>3</sup> (1991)575-589	[18]
12.	273-373 K	0.1-9 MPa :	YA.D. ZELVENSKII, J. Chem. Ind. [U.S.S.R.] <b>14</b> (1937)1250-1257	[102]
13.	273-373 K	0.1-70 MPa :	R. WIEBE, Chem. Rev. <b>29</b> (1941)475-481	[98]
14.	288-313 K	5-20 MPa :	M.B. KING, A. MUBARAK, J. KIM, T. BOTT, J. Supercritical Fluids <b>5</b> (1992)296-302	[46]
15.	298-348 K	0.1-70 MPa :	R. WIEBE, V.L. GADDY, J. Am. Chem. Soc. <b>63</b> (1941)475-477	[97]
16.	323-348 K	6-15 MPa :	R. D'SOUZA, J.R. PATRICK, A.S. TEJA, Can. J. Chem. Eng. <b>66</b> (1988)319-323	[82]

## 3 Stoffübergang in Wassertropfen

### 3.1 Überblick

Dringt ein Tropfen aus reinem Wasser, d.h. entionisiert und von gelösten Gasen befreit, in eine von Kohlendioxid gefüllte Umgebung ein oder wird dort erzeugt, dann spielen sich an der Oberfläche und im Inneren des Tropfens auf dem Weg zum Gleichgewicht folgende physikalisch-chemische Vorgänge ab:

- Stoffübergang durch die Phasengrenzschicht
- Stofftransport im Tropfen
- Bildung von Kohlensäure
- Dissoziation der Kohlensäure

Von den Kohlendioxidmolekülen, welche auf die äußere Oberfläche des Tropfens treffen, gelangen einige aus der Grenzschicht wieder in die kontinuierliche Kohlendioxidphase zurück. Ein gewisser Anteil der eingedrungenen Teilchen wird durch die Grenzfläche transportiert und geht in die kontinuierliche Wasserphase über (MATSUMOTO [56]). Die Triebkraft für diesen Vorgang beruht darauf, daß Kohlendioxid entsprechend den Gesetzen der Gleichgewichtsthermodynamik eine gewisse Löslichkeit in Wasser unter den jeweiligen Druck- und Temperaturbedingungen hat (ca. 2 mol%). Dieses Gleichgewicht strebt das System an. Vor Erreichen des Gleichgewichtes durchtreten mehr Teilchen die Grenzfläche von außen nach innen als umgekehrt.

Ist die Grenzfläche überwunden, dann beginnen sich die Kohlendioxidmoleküle im Tropfen zu verteilen, vom Bereich mit höherer Kohlendioxid-Konzentration zu dem niedrigerer Konzentration. Die Triebkraft dafür beruht ebenso auf einer Abweichung vom Gleichgewichtszustand und hängt vom Verlauf des Konzentrationsgradienten zwischen Tropfenrand und -mitte ab.

Der tatsächliche Ablauf dieses Vorganges hängt stark davon ab, ob das Innere des Tropfens bewegungslos ist, oder ob Strömungen und Turbulenzen die Verteilung beschleunigen [80]. Im ersten Fall handelt es sich um die rein thermische Diffusion. Im zweiten Fall kann es sich um turbulente Diffusion (engl. „*eddy-diffusion*“) handeln, wobei kleine Wirbel („*eddies*“) die Diffusion beschleunigen, um starke Turbulenz mit unmittelbarer Durchmischung oder um Konvektion.

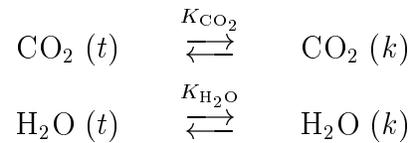
Abgesehen von diesen Stofftransportprozessen geht das Kohlendioxid zu kleinen Anteilen auch chemische Wechselwirkungen mit dem Wasser ein. Es bildet sich Koh-

lensäure, und deren Dissoziation führt zur Bildung von Ionen – Protonen  $\text{H}^+$  und Hydrogencarbonat-Anionen  $\text{HCO}_3^-$ . Kohlendioxid selbst wurde früher als Kohlensäure bezeichnet, da die wässrigen Lösungen sauren Charakter besitzen.

Gleichzeitig ist damit ein Anstieg der elektrolytischen Leitfähigkeit im Vergleich zu reinem Wasser verbunden, der, wie im experimentellen Teil dargestellt, zur indirekten Messung des Kohlendioxid-Stoffstromes genutzt werden kann.

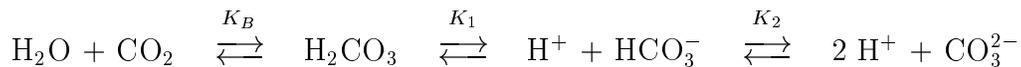
### 3.1.1 Ionengleichgewichte zwischen Kohlendioxid und Wasser

In Kapitel 2.3 wurden die Lösungsgleichgewichte zwischen der kontinuierlichen Kohlendioxidphase ( $k$ ) und dem Wassertropfen ( $t$ ) behandelt:



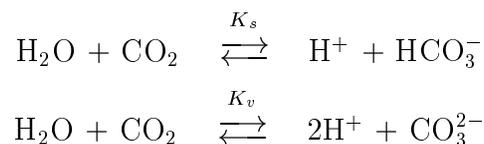
Daneben existieren im System  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  Ionengleichgewichte mit den dazugehörigen temperatur- und druckabhängigen Gleichgewichtskonstanten.

#### a) Kohlensäure-Gleichgewicht im Tropfen:



Durch die Gleichgewichtskonstante  $K_B$  wird das Bildungsgleichgewicht der molekularen Kohlensäure charakterisiert, die Konstanten  $K_1$  und  $K_2$  beschreiben die Gleichgewichtslage der fortschreitenden Dissoziation. Das Molekül  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ist eine starke Säure, und deren Dissoziationskonstante  $K_1$  wird als „wahre Dissoziationskonstante“ bezeichnet.

Für praktische Zwecke ist der dissoziierte Anteil des gesamten gelösten Kohlendioxids von Interesse und nicht der dissoziierte Anteil der tatsächlich gebildeten Kohlensäure. Daher bezieht man sich auf die Gesamtreaktionen



und beschreibt das Gleichgewicht der ersten Dissoziation mit der „scheinbaren Dissoziationskonstanten“  $K_s$  und das der vollständigen Dissoziation mit  $K_v$ .

Es gilt:

$$K_s = \frac{m_{\text{H}^+} m_{\text{HCO}_3^-}}{m_{\text{CO}_2}} = K_B K_1 \quad (28)$$

$$K_v = \frac{m_{\text{H}^+}^2 m_{\text{CO}_3^{2-}}}{m_{\text{CO}_2}} = K_B K_1 K_2 = K_s K_2 \quad (29)$$

In Tab. 7 sind  $K$ -Werte angegeben, welche der dort angegebenen Literatur entnommen wurden. Die Gleichgewichtskonstanten werden in molalen Konzentrationen angegeben, um dichteabhängige Konzentrationsmaße zu vermeiden.  $K_B$  ist einheitenfrei, da das im Überschuß vorliegende Wasser als konstanter Faktor in die Gleichgewichtskonstante einbezogen wurde.

Tabelle 7: Gleichgewichtskonstanten bei 298 K und Atmosphärendruck.

Gleichgewichtskonstante	Lit.
$K_B \approx 3.26 \cdot 10^{-3}$	berechnet aus (28)
$K_1 = 1.32 \cdot 10^{-4}$ mol/kg	BERG, PATTERSON [8]
$K_2 = 4.69 \cdot 10^{-11}$ mol/kg	HARNED, SCHOLLES [37]
$K_s = 4.31 \cdot 10^{-7}$ mol/kg	SHEDLOVSKY, MCINNES [79]
$K_v = 2.03 \cdot 10^{-17}$ mol <sup>2</sup> /kg <sup>2</sup>	berechnet aus (29)

Da die Gleichgewichtskonstante  $K_v$  einen außerordentlich kleinen Betrag besitzt, muß die Bildung von Ionen aus der vollständigen Dissoziation der Kohlensäure nicht berücksichtigt werden.

Aus der Stoffbilanz  $m_{\text{CO}_2}^{\circ} = m_{\text{CO}_2} + m_{\text{HCO}_3^-}$ , der Elektroneutralitätsbedingung  $m_{\text{H}^+} = m_{\text{HCO}_3^-}$  und Gl. (28) ergibt sich die folgende Beziehung für die molale Hydrogencarbonat-Konzentration:

$$m_{\text{HCO}_3^-} = +\sqrt{\frac{K_s^2}{4} + K_s m_{\text{CO}_2}^{\circ}} - \frac{K_s}{2} \quad (30)$$

Die Gesamtkonzentration an Ladungsträgern entspricht der doppelten Hydrogencarbonat-Konzentration  $m_{\text{Ionen}} = 2 \cdot m_{\text{HCO}_3^-}$ . Kohlensäure bildet sich nur in geringen Mengen, bei 298 K und 0.1 MPa (1 atm) liegt ca. 0.4 % des in Wasser gelösten  $\text{CO}_2$  in Ionen dissoziiert vor.

Die molale Löslichkeit des Kohlendioxids  $m_{\text{CO}_2}^{\circ}$  kann aus den mit Hilfe der Gleichgewichtsberechnungen (Kap. 2.3) erhaltenen Molenbrüchen  $x_{\text{CO}_2}$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  berechnet werden:

$$m_{\text{CO}_2}^{\circ} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Molare Konzentration  $m$  und molare Konzentration  $c$  sind wegen  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1 \text{ g/cm}^3$  näherungsweise gleich.

Mit den Phasengleichgewichten im System  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  und der scheinbare Dissoziationskonstanten der Kohlensäure sind die Stoffrelationen im Gleichgewicht ausreichend beschrieben.

Zur Dissoziationskonstanten der Kohlensäure finden sich in der Literatur Meßdaten bei Normaldruck in Abhängigkeit von der Temperatur (SHEDLOVSKY, MCINNES [79], HARNED, DAVIS [36]).

Dagegen finden sich keine Meßdaten, die bei höheren Drücken den Temperaturbereich von 298-323 K abdecken. Eine Abschätzung der Dissoziationskonstanten ist mit den Daten von READ [73] möglich.

### b) Eigendissoziation des Wassers:

Ob die Anzahl von Protonen und Hydroxidionen aus der Eigendissoziation des Wassers im Vergleich zur Anzahl von Ionen aus der Kohlensäuredissoziation stets so gering ist, daß die Eigendissoziation vernachlässigt werden kann, läßt sich durch eine Betrachtung des Ionenproduktes  $K_W$  klären:



Innerhalb des gesamten Druck-Temperaturbereichs der eigenen Experimente (2.5-30 MPa, 298-323 K) steigen sowohl das Ionenprodukt des Wassers  $K_W$  (MARSHALL, FRANCK [54]) als auch die scheinbare Dissoziationskonstante der Kohlensäure  $K_s$  (READ [73]) mit dem Druck und mit der Temperatur an.

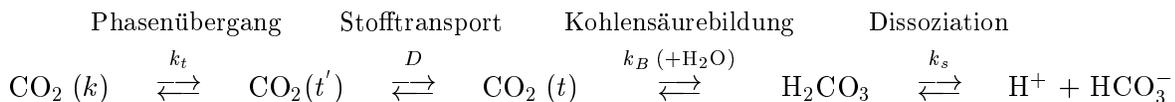
Ein Vergleich der Ionenstärken  $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i z_i^2 = m_{\text{H}^+}$  (Ladung der Ionen:  $z_i = \pm 1$ ) bei den Bedingungen der stärksten Wasserdissoziation (hoher Druck, hohe Temperatur) und denen der schwächsten Kohlensäuredissoziation (geringer Druck, geringe Temperatur) ergibt aus Gln. (30) und (31):

Wasser:	30 MPa, 323 K, $K_w = 6.70 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ $\implies I_{\text{H}_2\text{O}} = 1.29 \cdot 10^{-7} \text{ mol/kg}$
Kohlensäure:	0.1 MPa, 298 K, $K_s = 4.31 \cdot 10^{-7} \text{ mol/kg}$ $\implies I_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0.53 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$

Die um mindestens vier Größenordnungen geringere Menge an Ionen aus der Dissoziation des Wassers wird daher bei den weiteren Betrachtungen vernachlässigt.

### 3.1.2 Kinetik der Teilprozesse

Vom eigentlich interessierenden Vorgang, der Anreicherung des Kohlendioxids im Wassertropfen, bis zur Bildung der Ionen und der dadurch möglichen Messung der Leitfähigkeit, läßt sich ein Folgereaktionsschema erstellen:



Dabei symbolisiert ( $k$ ) die umgebende Kohlendioxidphase und ( $t$ ) die wässrige Tropfenphase.  $D$  ist der Diffusionskoeffizient des Kohlendioxids im Wasser. Der Stofftransport im Wassertropfen kann sowohl durch thermische Diffusion als auch durch Verwirbelungen stattfinden. Die angegebenen  $k$ -Werte stellen die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Reaktionsschritte dar.

Die Geschwindigkeit der Bildung und Dissoziation von Kohlensäure ist von KERN [44] detailliert beschrieben worden. Der letzte Schritt, die Dissoziation, ist wie die meisten Ionenreaktionen eine sehr schnelle Reaktion und wird bei pH-Werten  $< 8$  zu wesentlichen Teilen durch die im Wasser in kleinen Mengen vorhandenen  $\text{OH}^-$ -Ionen katalysiert. Die vorausgehende Bildung des Kohlensäure-Moleküls ist langsamer.

Wasser/Kohlendioxid-Mischungen besitzen bei 7-30 MPa und 298-323 K einen sich wenig ändernden Wert von ca. pH=2.85 (TOEWS ET AL. [90]). Die Halbwertszeit der Hydrogencarbonatbildung aus Kohlendioxid und Wasser ist bei diesen pH-Bedingungen mit  $t_{1/2} < 1$  s sehr kurz im Vergleich zu den Halbwertszeiten des Stoffübergangs ( $\approx 20 - 50$  s, Kap. 3.3).

Da in Folgereaktionen der langsamste Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, kann die Zeitabhängigkeit der Kohlensäurebildung bei der Auswertung der Experimente vernachlässigt werden.

Bei der Untersuchung der Stoffanreicherungen im Tropfen bleiben drei Vorgänge von möglicher Bedeutung:

- Antransport in der umgebenden Phase zur Grenzfläche
- Durchtrittsreaktion durch die Grenzschicht
- Abtransport in das Tropfeninnere

Bei den eigenen Experimenten kann angenommen werden, daß keine spürbare Verarmung an Kohlendioxid außen vor der Tropfengrenzfläche eintritt, weil dessen Konzen-

tration im ungünstigsten Fall außerhalb des Tropfens immer noch etwa dreimal so hoch wie im Tropfen ist. Beispiele:

- 323 K, 2.5 MPa:  $c_{\text{CO}_2}$  beträgt 1.04 mol/l in der kontinuierlichen Phase, 0.38 mol/l im Wassertropfen.
- 298 K, 30 MPa:  $c_{\text{CO}_2}$  beträgt 21.97 mol/l in der kontinuierlichen Phase, 1.48 mol/l im Wassertropfen.

Zudem verlaufen in überkritischen Fluiden Transportvorgänge schnell.

### 3.1.3 Modelle zum Stoffübergang

**a) Filmtheorie:** (NERNST, WHITMAN [62][99])

In diesem Modell wird das Tropfeninnere jederzeit als ideal durchmischt und homogen angenommen. Die Hemmung des Stoffübergangs von der Grenzfläche mit konstanter Konzentration (Tropfenoberfläche) in den Tropfen begründet sich durch die langsame Diffusion in der ruhenden oder laminar strömenden Grenzschicht zwischen den beiden Phasen. Die Stoffübergangsrate von  $n$  Teilchen pro Zeiteinheit  $t$  durch die Tropfenoberfläche  $\mathcal{A}$  ist:

$$\frac{1}{\mathcal{A}} \frac{dn}{dt} = \gamma(c^\infty - c) \quad (32)$$

Die Teilchen verteilen sich nach dem Durchtritt durch die Grenzschicht der Dicke  $\delta$  im Volumen  $V$ . Für den Stofftransferkoeffizienten  $\gamma$  ergibt sich mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  des diffundierenden Stoffes:

$$\gamma_{\text{film}} = \frac{D}{\delta} \quad (33)$$

Der Nachteil dieser Theorie ist, daß sie die tatsächlichen Verhältnisse an Grenzflächen zu sehr vereinfacht. Da in der Realität keine exakt definierten Trennflächen zwischen den einzelnen Bereichen existieren, ist  $\delta$  nur ein gemittelter Wert. Die postulierte lineare Abhängigkeit von Stoffübergangsrate und Diffusionskoeffizient auf der Strecke  $\delta$  wird durch den zunehmenden Einfluß der Turbulenzen mit steigender Entfernung zum Tropfenrand gestört.

**b) Penetrationstheorie und Diffusion:** (HIGBIE [40])

Die Penetrationstheorie berücksichtigt, daß bei realen Extraktionsprozessen eine sich bewegende Phase nur eine gewisse Zeit mit einem Volumenelement der anderen Phase

in Kontakt steht. Der Stofftransport in das starre oder laminar strömende Volumenelement wird als instationärer Diffusionsprozeß während der definierten Kontaktzeit  $t$  betrachtet, und daher ist der Stofftransferkoeffizient in Gl. (32) in diesem Fall von der Kontaktzeit abhängig:

$$\gamma_{\text{penetration}} = 2\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

Die Kontaktzeit  $t$  ist jedoch in den seltensten Fällen bekannt. Bei fallenden Tropfen entspricht diese etwa der Zeit, in welcher der Tropfen die Strecke eines Durchmessers zurücklegt. Untersuchungen zur Penetrationstheorie wurden an laminar fallenden Flüssigkeitsfilmen mit bekannter Geschwindigkeit und Dicke durchgeführt.

Da in den eigenen Experimenten der Tropfen in der kontinuierlichen Phase ruhte und die Kontaktzeit länger als die Einstellungszeit des Phasengleichgewichts war, ist die Anwendung der Penetrationstheorie nicht sinnvoll. Stattdessen kann die Theorie der Diffusion verwendet werden. Aus der Lösung des 2. FICKSchen Gesetzes erhält man die orts- und zeitabhängigen Konzentrationen  $c(y, t)$  im betrachteten Tropfen. Diese Vorstellung wird im Kap. 3.4.2 diskutiert.

**c) Modell der Oberflächenerneuerung:** (DANCKWERTS [19])

Die in der Penetrationstheorie konstante Kontaktzeit eines Volumenelements mit der Phasengrenzfläche wird in der Theorie der Oberflächenerneuerung (OE) ersetzt durch ein Spektrum von Kontaktzeiten, über die gemittelt wird.

Eine Verteilungsfunktion  $\phi = se^{-st}$  gibt die Wahrscheinlichkeit jeder Kontaktzeit an, während der durch Diffusion Stofftransport stattfindet.  $s$  ist die Rate der Oberflächenerneuerung. Für den Stofftransferkoeffizient der Oberflächenerneuerung ergibt sich damit:

$$\gamma_{\text{OE}} = \sqrt{Ds} \quad (34)$$

Das Innere eines Tropfens wird in dieser Vorstellung in turbulent bewegte Volumenelemente unterteilt, in die gemäß der Verteilungsfunktion während ihrer Kontaktzeit mit der Phasengrenzfläche Stofftransport durch Diffusion erfolgt.

**d) Modell der turbulenten Grenzschicht:** (REYNOLDS [76])

Dieses Modell ist eine allgemeinere Form der Filmtheorie und betrachtet den Stofftransport von der starren Grenzschicht in die turbulente Phase als eine Überlagerung von molekularer Diffusion ( $D$ ) und Eddy-Diffusion ( $D_E$ ). Der Stofftransfer ist vom Konzentrationsgradienten am Ort  $y$  abhängig:

$$\frac{1}{\mathcal{A}} \frac{dn}{dt} = -(D + D_E) \frac{dc}{dy}$$

---

In unmittelbarer Nähe der starren Grenzfläche herrscht die molekulare Diffusion vor. Mit zunehmendem Abstand gewinnt die Eddy-Diffusion an Bedeutung und die molekulare Diffusion wird vernachlässigbar. Unter den meisten realen Bedingungen, wie auch bei fixierten Tropfen, ist über die Eigenschaften der Eddy-Diffusion in Abhängigkeit vom Ort  $y$  nichts bekannt.

## 3.2 Experiment

Es sollte eine Methode entwickelt werden, die die Beobachtung der Leitfähigkeitsänderung innerhalb eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Tropfens erlaubt, der im Kontakt mit einer Kohlendioxidphase ist und im Augenblick der Bildung die geringe Leitfähigkeit des Wassers hat. Dabei sollte der Tropfen an geeigneten Elektroden in der  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre fixiert sein, lediglich in Kontakt mit den Elektroden selbst.

Durch den Übergang von Kohlendioxidmolekülen in den Wassertropfen ändert sich die Leitfähigkeit deutlich aufgrund der Bildung von Protonen und Hydrogencarbonat. Trotz der kleinen Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser und der nur geringen Bildung von Kohlensäure, lassen sich die Effekte empfindlich messen.

### 3.2.1 Apparatur

Die Experimente wurden in der Laboranlage **Thule**<sup>4</sup> (Abb. 12) durchgeführt. Diese besteht aus einem druckfesten Kolonnenschuß ( $h = 204 \text{ mm}$ ) mit vertikaler Innenbohrung

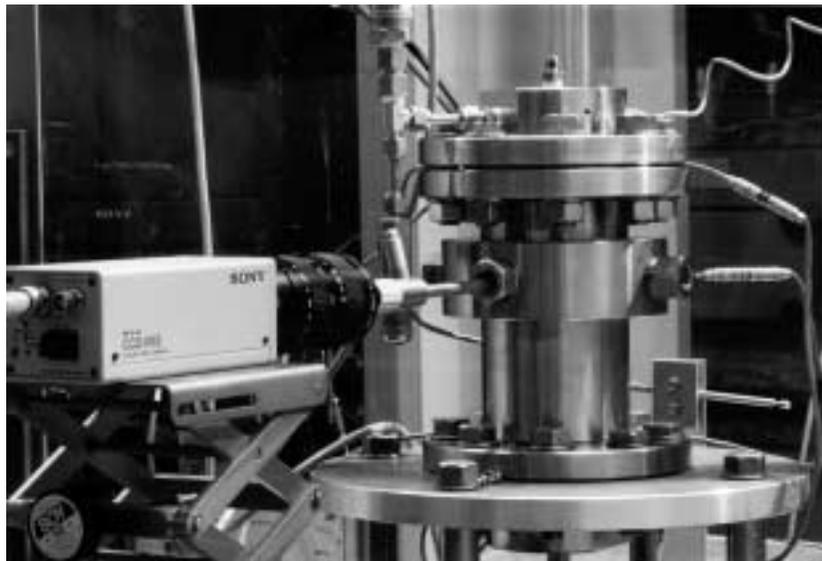


Abbildung 12: Die Laborapparatur **Thule**.

( $d = 15 \text{ mm}$ ) und vier horizontalen, jeweils gegenüberliegenden Schrauböffnungen für drei Hochdruckfenster aus Saphir und eine elektrische Hochdruckdurchführung (SITEC).

---

<sup>4</sup>Testanlage für hydrodynamische Untersuchungen zur Laborextraktion.

Das Kolonnenvolumen (ca. 150 cm<sup>3</sup>) wurde mit reinstem Kohlendioxid (99.995 %) gefüllt und mit hochreinem Wasser gesättigt. Das Wasser wurde vorher sorgfältig entionisiert (MILLI-Q-Wasser, 0.056  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) und von organischen Bestandteilen befreit. Gasförmige Bestandteile wurden bei erhöhter Temperatur und durch Behandlung mit Ultraschall bei vermindertem Druck mehrere Stunden lang abgepumpt.

Jeder Versuch fand unter isothermen, isobaren und strömungsfreien Bedingungen statt. Mittels eines Heißluftgebläses war die gesamte Anordnung in einem geschlossenen Luftbad thermostatisiert.

Zur Druckerzeugung diente eine Hochdruckkolbenpumpe (PICKEL), welche die CO<sub>2</sub>-Phase einfördert. Folgende Druck-Temperaturbereiche konnten eingestellt werden:

$$\begin{aligned} \text{Druck} \quad p &: 0.1 - 30 \text{ MPa} \\ \text{Temperatur } T &: 298 - 323 \text{ K} \end{aligned}$$

Diese waren begrenzt durch die Temperaturbeständigkeit des Schrumpfschlauch-Isoliermaterials an der Elektrode und die Dichtigkeit der Saphirfenster.

### 3.2.2 Elektrodenanordnung und Tropfenbildung

Als Elektrodenflächen dienten die blanken Enden zweier mit Glas umschmolzener Platindrähte ( $d = 1 \text{ mm}$ ).

Diese waren am anderen Drahtende an die Messingstäbe der Hochdruckdurchführung hart angelötet. Die Messingstäbe waren vom Metallkörper der Apparatur durch eine Teflonummantelung isoliert und ein spezieller Schrumpfschlauch (HXKT – Deut. Schrumpfschlauch Ges.) isolierte den Übergang vom Glas zum Teflon.

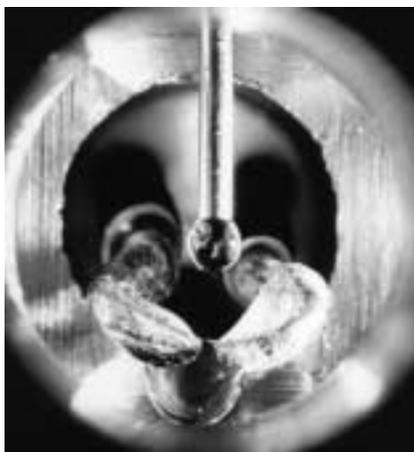


Abb. 13: Elektrode in der **Thule**

Der gewünschte Abstand der Elektroden und die parallele Anordnung der gegenüberliegenden Platinfächen wurden durch geeignete Biegung des Platindrahtes erreicht. Die Anordnung der Elektroden (Abb. 13) ermöglichte es, daß freie Wassertropfen am Glasmantel haften bleiben konnten und dabei annähernd ihre Kugelform beibehielten.

Die Erzeugung von Wassertropfen zwischen den Elektroden geschah durch feindosiertes Zutropfen des Wassers (LATEC HPLC-Pumpe) aus einer Edelstahlkapillare ( $d_a = 1.6$

mm,  $d_i = 0.25$  mm), welche mit geeignetem Abstand oberhalb der Elektrodenanordnung so fixiert war, daß die Fallstrecke der Tropfen möglichst gering war (s. Abb. 13).

Das Abrißverhalten der Wassertropfen von der Kapillare hängt im wesentlichen von der Grenzflächenspannung  $\sigma$  zwischen den Phasen des Systems Wasser-Kohlendioxid, deren Dichtedifferenz  $\Delta\rho$ , und von der Kontaktfläche zwischen dem Tropfen und der verwendeten Kapillare ab. Der maximale Tropfendurchmesser bei Abriß des Tropfens ist, wenn immer die gleiche Kapillare verwendet wird, eine Funktion von  $\sigma$  und  $\Delta\rho$ .

Ab etwa 10 MPa zeigt die Grenzflächenspannung keine großen Änderungen mit zunehmendem Druck. Daher wird die Tropfengröße hauptsächlich durch den Dichteunterschied zwischen Wasser und Kohlendioxid bestimmt. Dieser hängt wegen der geringen Kompressibilität des Wassers fast ausschließlich vom Dichtegradienten der Kohlendioxidphase ab.

Bei kleinen Kohlendioxiddichten ( $< 0.5$  g/cm<sup>3</sup>) rissen relativ kleine Tropfen ( $d \approx 2.5$  mm) von der Kapillare ab. Mit zunehmender Kohlendioxiddichte wurden die deutlich größeren Tropfen bereits vor Erreichen ihrer maximalen Größe von der Kapillare abgestreift, sobald sie während ihrer Wachstumsphase die glasummantelten Elektroden berührten. Der Grund hierfür liegt in den besseren Benetzungseigenschaften des Glases gegenüber Edelstahl [93].

Für die Durchführung der Versuche war es wichtig, daß das Benetzungsverhalten von Glas nahezu druckunabhängig ist. Viele Materialien (z.B. Kunststoffe) benetzen mit steigendem Druck wesentlich schlechter und eignen sich daher nicht als Elektrodenmaterial.

Die auf diese Weise eingefangenen Tropfen bleiben relativ lange Zeit an den Elektroden haften. Einzelne Tropfen wurden mehrere Tage belassen und der Zustand erschien unverändert stabil.

Zudem können aufeinanderfolgend mehrere Tropfen miteinander vereint werden, so daß bei gleichem Druck und gleicher Temperatur unterschiedliche Tropfengrößen vermessen werden können. Besonders bei hohen Drücken ( $> 20$  MPa) ist der Dichteunterschied zwischen Kohlendioxid und Wasser so gering, daß aufgrund des geringen Abtriebs 6-7 Tropfen vereint werden können, ohne daß es zum Abriß kommt. Bei jeder Zugabe eines weiteren Tropfens ergeben sich dann jedoch relativ starke Bewegungen des aufgehängten Tropfens, die einige Sekunden anhalten.

### 3.2.3 Meßwerterfassung

a) Tropfengeometrie:

Eine 1-Chip-CCD-Kamera (SONY) in Kombination mit einem Bildverarbeitungssystem (OPTIMAS 5.1) erlaubte durch ein Saphirfenster die direkte Beobachtung des

Experiments und gleichzeitige EDV-Erfassung der Tropfengeometrie.

b) Leitfähigkeit:

Die Messung erfolgte mit einem LCR-Meter (HP-4263a) durch ein hochfrequentes Wechselstromsignal (100 kHz, 1 V) zur Vermeidung von elektrochemischen Umsätzen und Polarisierungseffekten in der Grenzschicht zwischen Elektrolyt und den Elektroden.

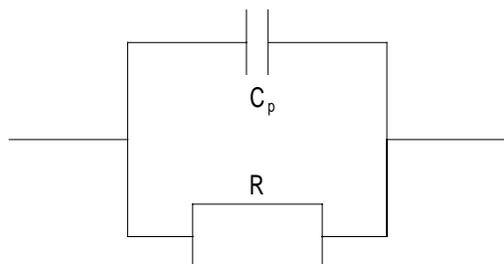


Abb. 14: Ersatzschaltbild Elektrode

Gemäß dem Ersatzschaltbild der Elektrode (Abb. 14), einer Parallelschaltung von Ohmschem Widerstand (Elektrolyt) und einem Kondensator (Elektroden) wurde die Leitfähigkeit  $G=1/R$  in  $\mu\text{S}=\text{M}\Omega^{-1}$  und die Kapazität  $C_p$  in pF gemessen. Die Bestimmung der Zellkonstanten ist in Kap. 3.4.3 beschrieben. Alle Signale wurden automatisch über eine HP-IB Schnittstellenkarte

und mit Hilfe der Prozeßsteuerungs- und Simulationssoftware HP-VEE elektronisch aufgezeichnet. Den sehr geringen Kapazitäten von 1-6 pF konnte keine signifikante Information entnommen werden.

Verunreinigungen des Tropfenwassers durch Metallionen in der Kapillarenzuleitung müssen vermieden werden. Zu Beginn jeder Messung wurde durch einen genügend langen Vorlauf das Wasser in der Kapillare ausgetauscht und das überschüssige, im Kolonnenboden verbleibende Wasser diente zur Vorsättigung der Kohlendioxidphase. Verunreinigungen ionischer Art, die auf diese Weise in die Kolonne geraten, werden durch das Kohlendioxidmedium nicht transportiert und können daher auch nicht die Leitfähigkeitsmessung beeinträchtigen.

In einem Testversuch unter hohem Druck wurde eine 1:2 Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure („Nitriersäure“) mit Kohlendioxid ins Gleichgewicht gebracht und die Leitfähigkeit im Kohlendioxid gemessen. Das in der Säuremischung auftretende, lineare Nitronium-Ion  $\text{NO}_2^+$  ist mit Kohlendioxid isoelektronisch. Jedoch entwickelte die verdichtete Kohlendioxid-Phase keine meßbare Leitfähigkeit.

c) Temperatur:

An vier unterschiedlichen Orten im Kolonnenschuß wurde die Temperatur mittels Cr-Ni-Thermoelementen bestimmt. Dabei traten Differenzen von  $\pm 0.2$  K auf. Als Temperaturmeßwert ist stets der Mittelwert der vier Temperaturwerte angegeben.

d) Druck:

Am Kolonnenkopf befand sich der Druckaufnehmer (Wika), der den Druck innerhalb der Apparatur mit einer Meßgenauigkeit von  $\pm 0.1$  MPa kontinuierlich registrierte.

### 3.3 Auswertung

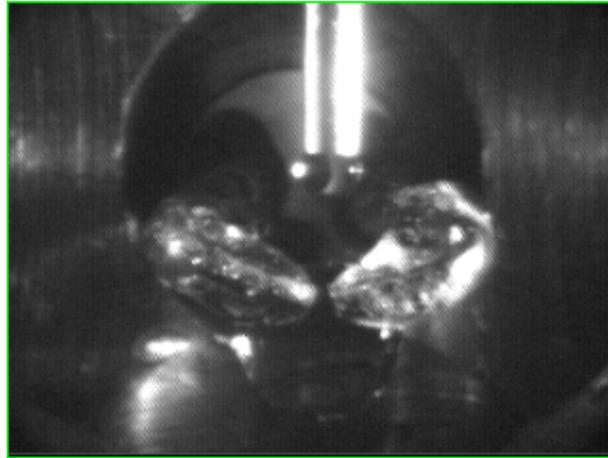


Abbildung 15: An den Elektroden fixierter Wassertropfen bei 25 MPa und 323 K.

Tabelle 8 enthält die Ergebnisse der Auswertung aller Tropfen, die im folgenden erläutert werden. Angaben zu den Genauigkeiten finden sich in Kap. 3.5.

Folgende allgemeine Trends gingen aus den Experimenten hervor:

- Der Stoffübergang steigt mit der Temperatur.
- Der Stoffübergang steigt mit dem Druck und der Dichte der umgebenden Kohlendioxidphase.
- Kleine Tropfen sind schneller im Gleichgewicht als große Tropfen.
- Die Tropfengröße steigt mit dem Druck und fällt mit der Temperatur [93].

Die Dichten der Phasen haben bei höheren Drücken ( $\geq 15$  MPa) keinen signifikanten Einfluß mehr.

Die erhaltenen Meßkurven (Bsp. Abb. 16) zeigen einen Anstieg der Leitfähigkeit  $G$ , welche allmählich in einen Sättigungswert  $G^\infty$  übergeht. Die Messungen wurden unmittelbar nach Fixierung der Tropfen an den Elektroden gestartet und dieser Zeitpunkt definiert den Beginn der Zeitskala  $t = 0$ .

Tabelle 8: Ergebnisse der Tropfenexperimente.

Bedingungen			Fitparameter			Resultate		
$T$	$p$	$\rho_{\text{CO}_2}$	$\tau$	$G^\infty$	$G^\circ$	$\gamma$	$d$	$t_{1/2}$
K	MPa	g/cm <sup>3</sup>	10 <sup>-2</sup> /s	$\mu\text{S}$	$\mu\text{S}$	10 <sup>-3</sup> cm/s	mm	s
Messungen zur $p$ - und $T$ -Abhängigkeit.								
298	7.5	0.764	1.925	67.66	53.24	0.887	2.77	36.0
	10.1	0.821	1.469	71.33	52.20	1.162	4.75	47.2
	12.5	0.853	1.335	73.82	50.64	1.025	4.61	51.9
	15.0	0.878	1.487	75.37	56.00	1.121	4.52	46.6
	20.0	0.915	1.435	78.86	57.29	1.089	4.55	48.3
	30.7	0.970	1.339	85.48	64.90	1.065	4.77	51.7
313	7.5	0.233	3.426	81.19	56.43	1.218	2.13	20.2
	10.0	0.633	1.845	90.12	69.04	1.415	4.60	37.6
	10.0	0.633	1.842	90.32	69.18	1.458	4.75	37.6
	12.5	0.734	1.837	93.42	73.82	1.436	4.69	37.7
	15.0	0.782	1.737	96.56	76.75	1.340	4.63	39.9
	20.0	0.841	1.860	103.68	77.99	1.404	4.53	37.3
	30.2	0.912	1.963	116.89	76.65	1.570	4.80	35.3
323	2.5	0.046	2.445	58.91	46.13	1.575	3.86	28.3
	5.0	0.105	2.414	71.27	53.99	1.539	3.83	28.7
	7.5	0.194	2.569	77.30	61.63	1.639	3.83	27.0
	10.0	0.388	2.452	81.18	62.85	1.708	4.18	28.3
	15.0	0.702	2.071	89.55	68.88	1.600	4.64	33.5
	15.2	0.707	5.191	106.52	86.05	1.607	1.86	13.4
	15.2	0.707	2.288	112.13	90.35	1.822	4.78	30.3
	20.1	0.787	2.549	120.01	94.80	2.002	4.71	27.2
	25.0	0.835	2.390	118.60	89.36	1.922	4.83	29.0
	29.9	0.871	2.251	126.17	99.57	1.908	5.09	30.8
	30.0	0.872	3.582	120.49	87.63	1.706	2.86	19.4
Verschiedene Tropfengrößen bei gleichen $p, T$ -Bedingungen.								
323	12.5	0.617	2.390	101.22	84.88	1.865	4.68	29.0
	12.5	0.617	3.812	100.67	84.33	1.525	2.40	18.2
	12.5	0.617	2.165	101.46	78.99	1.637	4.54	32.0
	12.5	0.617	3.688	100.95	82.52	1.610	2.62	18.8
	12.5	0.617	2.285	100.90	78.91	1.785	4.69	30.3
	12.5	0.617	3.381	100.97	80.04	1.497	2.66	20.5
	12.5	0.617	2.352	100.87	81.81	1.802	4.60	29.5
	12.5	0.617	3.836	100.43	80.04	1.601	2.50	18.1
	12.5	0.617	2.060	100.98	79.18	1.583	4.61	33.6
	12.5	0.617	3.746	100.64	84.71	1.572	2.52	18.5
	Messungen nahe am kritischen Druck von Kohlendioxid.							
323	6.0	0.136	2.549	85.84	69.23	1.492	3.51	27.2
	7.0	0.172	2.906	87.67	61.12	1.962	4.05	23.9
	7.2	0.181	2.911	87.64	63.30	1.904	3.93	23.8
	7.3	0.185	3.024	88.91	63.47	1.893	3.76	22.9
	7.4	0.190	3.163	88.31	62.97	2.143	4.06	21.9
	7.6	0.199	2.899	87.69	69.79	1.823	3.77	23.9
	7.7	0.204	3.150	88.62	63.34	2.192	4.18	22.0

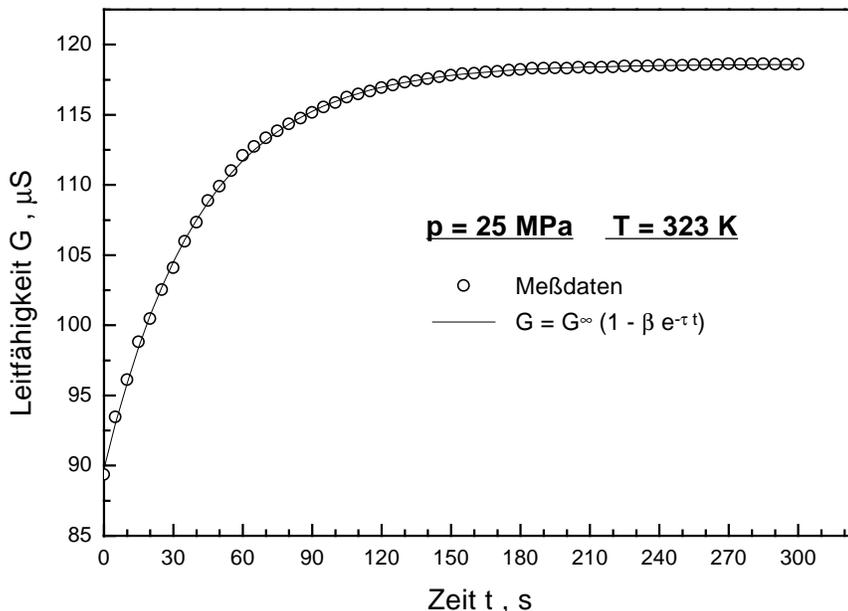


Abbildung 16: Verlauf der Leitfähigkeit mit zunehmender  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Wassertropfen.

Der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeit läßt sich durch die folgende gewöhnliche Differentialgleichung 1.Ordnung beschreiben:

$$\frac{dG}{dt} = \tau(G^\infty - G) \quad (35)$$

Die Anfangsbedingungen lauten:

$$\begin{aligned} t = 0 & : G = G^\circ \\ t = \infty & : G = G^\infty \end{aligned}$$

Als Lösung von Gl. (35) wird das exponentielle Zeitgesetz (36) erhalten:

$$G = G^\infty(1 - \beta e^{-\tau t}) \quad (36)$$

Der Faktor  $\beta = (G^\infty - G^\circ)/G^\infty$  berücksichtigt die Anfangsleitfähigkeit  $G^\circ$ , die der Tropfen bei Beginn der Messung schon besitzt. Alle Leitfähigkeitskurven wurden mit dieser Funktion gefittet, die als ausgezogene Linie in Abb. 16 zu sehen ist. Eine lineare Auftragung von  $\ln[G^\infty - G]$  gegen  $t$  zur Bestimmung des  $\tau$ -Wertes aus der Geradensteigung wurde nicht durchgeführt, weil dabei die Wahl des Sättigungswertes  $G^\infty$  eine zusätzliche Unsicherheit in  $\tau$  bedingt.

Der exponentielle Faktor  $\tau$  bestimmt die Charakteristik des Leitfähigkeitsanstiegs und in ihn gehen die geometrischen Eigenschaften der Tropfen ein. Eine Vergrößerung der

Tropfenoberfläche  $\mathcal{A}$  und eine Verkleinerung des Tropfenvolumens  $V$  führen zu einem beschleunigten Anreicherungsprozeß. Bei der Untersuchung des Stofftransportes durch Leitfähigkeitsmessungen ist die Proportionalität zwischen der Leitfähigkeit  $G$  und der aktuellen Kohlendioxid-Konzentration  $c_{\text{CO}_2}$  vorausgesetzt (Kap. 3.4.3). Für den exponentiellen Faktor  $\tau$  ergibt sich gemäß Gl. (32) (S. 37):

$$\tau = \gamma \frac{\mathcal{A}}{V} \quad (37)$$

Der Stofftransferkoeffizient  $\gamma$  ist von den geometrischen Eigenschaften der Tropfen unabhängig. Nimmt man die Tropfen kugelsymmetrisch mit dem Durchmesser  $d$  an, dann folgt für  $\gamma$  aus Gl. (37):

$$\gamma = \tau \frac{d}{6} \quad (38)$$

Der Tropfendurchmesser wurden aus den aufgenommenen Bildern ermittelt. Als Längenreferenz diente die im Bild sichtbare Kapillare mit dem Außendurchmesser 1.6 mm. Damit ließen sich die in den internen Einheiten der Bildverarbeitungssoftware erhaltenen Maße des Kapillarendurchmessers  $d_k$  und des vertikalen Tropfendurchmessers  $d_v$  in mm umrechnen:

$$d \text{ [mm]} = \frac{d_v}{d_k} 1.6 \text{ mm} \quad (39)$$

Für den gemessenen Zeitraum läßt sich die Halbwertszeit des Leitfähigkeitsanstiegs zwischen  $G^\circ$  und  $G^\infty$  berechnen:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\tau} \quad (40)$$

Aus dem Verhältnis  $G^\circ/G^\infty$  läßt sich der Anteil des Stoffüberganges während der Tropfenbildung an der Kapillare abschätzen. Dieser Anteil ist bei allen Tropfen nahezu gleich, und aus den Werten in Tab. 8 ergibt sich ein Mittelwert von

$$\overline{G^\circ/G^\infty} = 76.8 \pm 4.4\%.$$

Da das eingesetzte Wasser nahezu keine Leitfähigkeit besaß (ca. 0.02  $\mu\text{S}$ ), finden also etwa drei Viertel des Stoffübergangs während der Tropfenbildung ( $\approx 5$  s) statt<sup>5</sup>.

Ursachen dafür sind die gleichmäßige Zirkulation durch den Zustrom aus der Kapillare, das Wachstum des Tropfens, der Abriß von der Kapillare und die Schwingungen unmittelbar nach der Fixierung des Tropfens an den Elektroden.

In einem gesonderten Versuch wurden feine Metallschleifstaub-Partikel zum Wasser zugegeben. Dadurch wurden die bei der Tropfenbildung gleichmäßig zirkulierenden Strömungen sichtbar. Etwa 20 s nach der Tropfenfixierung waren diese Strömungen abgeklungen. Die Späne vollführten weiterhin langsamere, ungerichtete Bewegungen.

---

<sup>5</sup>In Gegenstromapparaturen sind Tropfen aufgrund des Gegenstromprinzips nie weit entfernt vom Lösungsgleichgewicht. Daher sind die Vorgänge im hier untersuchten letzten Abschnitt des Stoffübergangs vor dem Erreichen des Gleichgewichts von besonderem Interesse.

## 3.4 Diskussion

### 3.4.1 Stofftransferkoeffizienten

Abb. 17 zeigt alle berechneten Stofftransferkoeffizienten aufgetragen gegen den Druck. Verschiedene Meßserien sind durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Die offenen Symbole kennzeichnen die bei jeder Temperatur durchgeführten Meßserien zur Bestimmung der Druckabhängigkeit. Die gefüllten Symbole stellen Meßwerte aus gesondert durchgeführten Messungen dar, zum einen zur Untersuchung des Stofftransfers in der Nähe des kritischen Druckes von Kohlendioxid (schwarze Quadrate), zum anderen zum Vergleich des Stofftransfers in verschieden große Tropfen bei gleichen  $p, T$ -Bedingungen (schwarze Dreiecke).

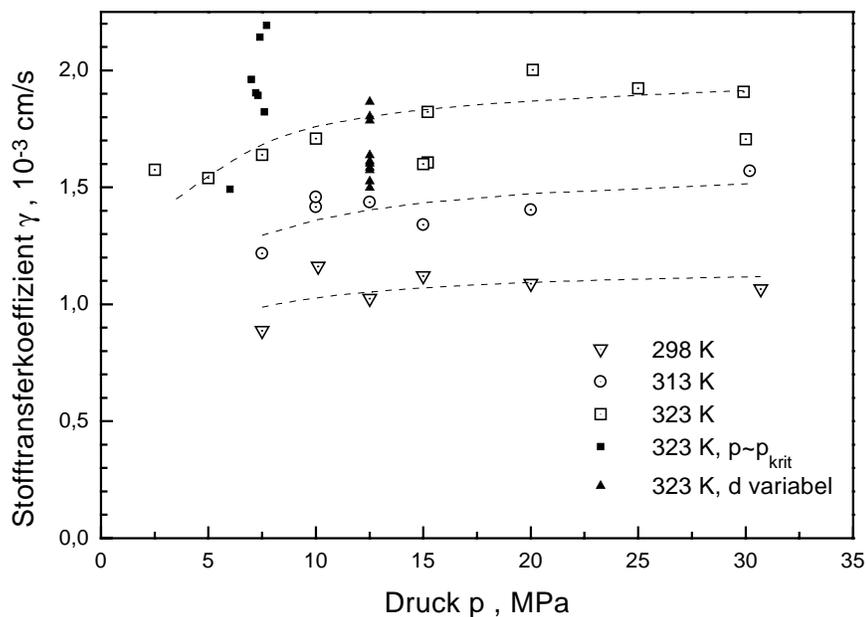


Abbildung 17: Druckabhängigkeit der Stofftransferkoeffizienten von  $\text{CO}_2$  für den Übergang in Wassertropfen.

#### Messungen zur $p$ - und $T$ -Abhängigkeit:

Bei jeder Temperatur besteht ab 15 MPa mit fallendem Druck die Tendenz zu kleineren Stofftransferkoeffizienten, was im Einklang mit der bei fallendem Druck abnehmenden Dichte (siehe Abb. 11, S. 29) der äußeren Kohlendioxidphase steht. Die Abhängigkeit von Stofftransferkoeffizienten und Dichte ist in Abb. 3.4.1 aufgetragen.

Nimmt man die Verteilung des eindringenden Stoffes im Inneren der Wassertropfen gemäß der Filmtheorie als schnell an, d.h. das Tropfeninnere wird als ideal vermischt

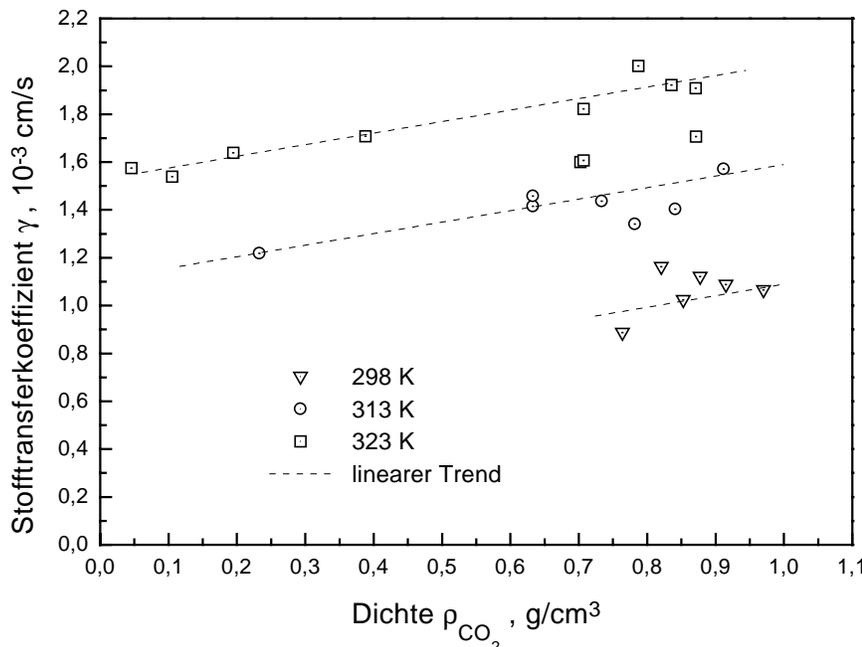


Abbildung 18: Stofftransferkoeffizienten von  $\text{CO}_2$  für den Übergang in Wassertropfen in Abhängigkeit von der Dichte der Kohlendioxidphase.

und homogen betrachtet, dann hängt die Geschwindigkeit der Stoffanreicherung nur von der Durchgangsreaktion durch die Phasengrenzfläche und dem Transportwiderstand in der Grenzfläche ab. Der Durchgang durch die Phasengrenze ist im einfachsten Modell von der Anzahl der Stöße  $J_{\text{coll}}$  auf ihre Fläche pro Zeiteinheit und damit linear von der Dichte der äußeren Phase abhängig [56].

In einer Studie von TERAMOTO ET AL. [87] wurden unter Druck Stofftransferkoeffizienten für den Stoffübergang von  $\text{CO}_2$  aus der Gasphase in eine gerührte Wasserphase bei 298 K bestimmt. In einem Stahlautoklaven wurde die Wasserphase mit einem Propeller auf halber Füllstandshöhe mit 150 U/min gerührt und der zeitabhängige Druckabfall in der darüberliegenden Kohlendioxidphase gemessen. Der Stoffübergang erfolgte dabei durch die freie Gas-Flüssig-Oberfläche ohne Tropfenbildung.

Im Druckbereich 0.1-5 MPa zeigen deren graphisch dargestellte Daten konstante Stofftransferkoeffizienten von etwa  $1 \cdot 10^{-3}$  cm/s in sehr guter Übereinstimmung mit den eigenen Daten. Die gefundene Druckunabhängigkeit führt TERAMOTO auf die nahezu druckunabhängigen Transporteigenschaften des Wassers zurück. Die  $\text{CO}_2$ -Dichte variiert in diesem Druckbereich maximal um  $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.13$  g/cm<sup>3</sup>. Bei den eigenen Experimenten variierte die Dichte dagegen bei 323 K im Druckbereich von 2.5-30 MPa um  $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.83$  g/cm<sup>3</sup>.

Wegen der geringeren Dichteunterschiede bei den Untersuchungen von TERAMOTO

kann über die Abhängigkeit der Stofftransferkoeffizienten von der Dichte der CO<sub>2</sub>-Phase keine Aussage getroffen werden.

Eine Transporthemmung in der Gasphase wird von den Autoren, wie in den hier präsentierten Tropfenexperimenten, ebenfalls ausgeschlossen.

Die eigenen Stofftransferkoeffizienten zeigen bei höheren Drücken ( $\geq 15$  MPa) keine signifikante Druckabhängigkeit. Daher wurden deren Werte für jede Temperatur gemittelt, um eine Abschätzung ihrer Temperaturabhängigkeit vorzunehmen.

Ein exponentielles ARRHENIUS-Gesetz für wurde die Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten angenommen [60]:

$$\gamma = \gamma^\circ e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Aus der Steigung der linearen Funktion  $\ln \gamma = f(1/T)$  (Abb. 19) wurde eine mittlere Aktivierungsenergie von  $E_A = 18.6 \pm 5.4$  kJ/mol für die Durchtrittsreaktion durch die Phasengrenzschicht ermittelt ( $\gamma^\circ = 1.87$  cm/s).

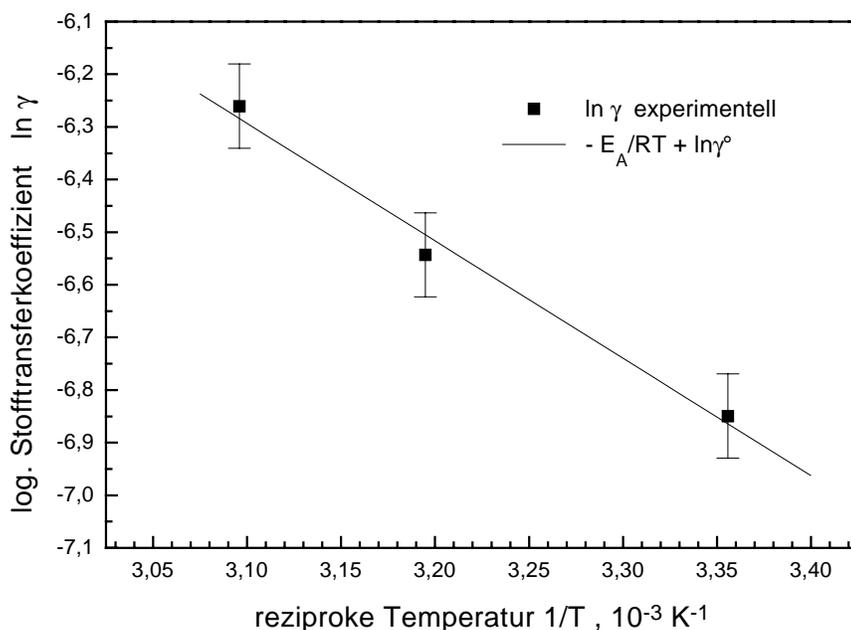


Abbildung 19: Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  des Stoffübergangs aus der Steigung von  $\ln \gamma = f(T^{-1})$ .

Zum Vergleich sind in Tab. 9 typische Aktivierungsenergien anderer Reaktionen angegeben.

Die Diffusion hat eine geringe Aktivierungsenergie im Vergleich zu chemischen Reaktionen und liegt wie die Aktivierungsenergie der Rotation um eine C–C-Einfachbindung in einem Bereich, der von Teilchen in Lösung durch ihre kinetische Energie aufgebracht

Tabelle 9: Aktivierungsenergien (Beispiele).

Reaktion	$E_A$ [kJ/mol]	Lit.
Diffusion (CO <sub>2</sub> in Wasser)	17.6	(Kap. 3.4.2)
Rotation um C–C-Einfachbindung	14	[85]
Rotation um C=C-Doppelbindung	272	[85]
Reaktionen in Lösung	90	[4]
eigener Wert (Stoffübergang)	$18.6 \pm 5.4$	

werden kann. Die im Rahmen der Genauigkeit gute Übereinstimmung der Aktivierungsenergien von Stoffübergang und Diffusion spricht für eine Diffusionshemmung in der Grenzschicht.

Die Grenzschichtdicke  $\delta$  gemäß der Filmtheorie (S. 37) kann aus Gl. (33) abgeschätzt werden. Legt man die Diffusionskoeffizienten von CO<sub>2</sub> zugrunde (s. Kap. 3.4.2), dann ergibt sich ein relativ konstanter Wert von  $\delta = 191 \pm 19 \mu\text{m}$  mit Tendenz zu größeren Werten bei kleinen Tropfen ( $\sim 220 \mu\text{m}$ ), was deren starrerem Charakter entspricht [80]. Für den Übergang in mechanisch gerührte Phasen sind Grenzschichtdicken von  $10 - 100 \mu\text{m}$  typisch [60]. Demnach sind die Turbulenzen in den untersuchten Tropfen nicht gleich stark wie bei gerührten Systemen. Vielmehr ist anzunehmen, daß der heftige Stoffübergang selbst die Ursache für die inneren Turbulenzen ist.

Die Anwendung von Gl. (34) gemäß dem Modell der Oberflächenerneuerung (S. 38) liefert Erneuerungsraten von  $s = 0.085 \pm 0.023 \text{ s}^{-1}$ . Für den Übergang von Wasserstoff in eine gerührte Wasserphase bei 298 K werden in der Literatur [80] Werte von  $s = 0.034 - 0.145 \text{ s}^{-1}$  angegeben, je nach Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers. Literaturdaten zum Stoffübergang in ruhende Tropfen waren nicht erhältlich.

Die Zahlenwerte der Grenzschichtdicke  $\delta$  und der Oberflächenerneuerungsrate  $s$  sind Modellparameter, die Abschätzungen über die mikroskopischen Vorgänge erlauben. Ob sie die tatsächlichen Verhältnisse im Phasengrenzbereich repräsentieren, darüber kann keine Aussage getroffen werden, da keine genauen Kenntnisse über die Art der vorherrschenden Turbulenzen vorhanden sind.

#### **Verschiedenen Tropfengrößen bei gleichen $p, T$ -Bedingungen:**

An zehn Tropfen bei 12.5 MPa und 323 K (schwarze Dreiecke in Abb. 17) wurde der Einfluß der Tropfengröße untersucht. Dazu wurden fünfmal Messungen in normalen Tropfen und fünfmal Messungen in zwei ineinander vereinten Tropfen durchgeführt. Die daraus resultierenden Stofftransferkoeffizienten streuen mit 8% Abweichung um ihren Mittelwert.  $\gamma$  ist genau mit einer Unsicherheit von 8% behaftet (s. S. 62). Die

kleineren Tropfen besitzen jedoch eine systematische Tendenz zu kleineren Stofftransferkoeffizienten.

Da diese Tendenz auch bei anderen verhältnismäßig kleinen Tropfen bei 323 K zu erkennen ist (15 MPa und 30 MPa), kann dies einerseits in einer Unzulänglichkeit der Annahme liegen, daß die Tropfen Kugelsymmetrie besitzen und daher der (effektive) Durchmesser  $d$  zu klein bestimmt wird (s. Kap. 3.5), andererseits kann die systematische Abweichung darin begründet sein, daß die Tropfen innerlich nicht genügend stark vermischt werden, damit die lokal gemessene Leitfähigkeit repräsentativ für den ganzen Tropfen ist. Dies wird ausführlicher im nächsten Kapitel im Zusammenhang mit der Diffusion diskutiert. Kleine Tropfen sind starrer als große Tropfen und neigen weniger zu inneren Turbulenzen. In bewegten Phasen prägt sich das starre Verhalten jedoch erst bei Durchmessern  $< 1$  mm deutlich aus [80].

#### **Messungen in der Nähe des kritischen Drucks:**

Bei Messungen zur Beobachtung einer in Kap. 3.4.3 beschriebenen, ungewöhnlichen Leitfähigkeitssteigerung in der Nähe des kritischen Druckes von Kohlendioxid (323 K, schwarze Quadrate in Abb. 17) ergab sich eine systematische Abweichung zu größeren Stofftransferkoeffizienten ( $\approx +18\%$ ). Ob diese Abweichung durch die Nähe zum kritischen Druck des Kohlendioxids oder durch einen unbekanntem Einfluß während der Experimente begründet ist, müßte durch eine eingehende Untersuchung der Vorgänge beim kritischen Punkt geklärt werden. Der deutliche Abfall der Grenzflächenspannung zwischen Kohlendioxid und Wasser in der Nähe des kritischen Punktes [93][94] ist eine mögliche Erklärung für den weniger gehemmten Stoffübergang unter diesen Bedingungen.

### 3.4.2 Diffusion

Die Penetrationstheorie geht davon aus, daß ein Überangebot an Teilchen die Grenzfläche durchtritt und unmittelbar hinter der Grenzfläche die Gleichgewichtskonzentration des wandernden Stoffes eingestellt ist. Bei genügend langer Kontaktzeit zwischen dem Tropfen und der umgebenden Kohlendioxidphase besteht, bedingt durch die thermische Diffusion, ein Konzentrationsabfall über die gesamte Strecke bis zur Tropfenmitte.

Gesucht ist die Konzentration  $c$  als Funktion der Zeit  $t$  und dem radialen Ort  $r$  im Tropfen. Dieser Vorgang wird durch das 2. FICKSche Gesetz beschrieben, das auf Kugelkoordinaten transformiert und nach Vernachlässigung der winkelabhängigen Terme folgende Form annimmt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

Die Lösung (CRANK [17]) ist eine unendliche Reihe:

$$\frac{c^\infty - c}{c^\infty - c^o} = -\frac{d}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \left[ \frac{2n\pi r}{d} \right] e^{-\frac{4n^2\pi^2 D}{d^2} t} \quad (41)$$

Die Reihenglieder konvergieren sehr schnell gegen Null, ausgenommen in der Induktionsperiode zu Beginn des Diffusionsvorganges, wo zunächst noch kein Stoff den Ort  $r$  erreicht hat. Dort werden bis zu 80 Reihenglieder nötig, um den Konzentrationsverlauf sinnvoll zu berechnen.

In Abb. 20 ist der thermische Diffusionskoeffizient von  $\text{CO}_2$  in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Eine Druckabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten kann vernachlässigt werden, da Druckänderungen zwischen 2.5-30 MPa die Struktur des Wassers kaum beeinflussen. Die Daten von THOMAS, ADAMS [88] repräsentieren den hier betrachteten Temperaturbereich am besten und werden durch die Messungen von UNVER, HIMMELBLAU [92] bestätigt. Die Messungen von GERTZ, LOESCHKE [28] unterliegen scheinbar einem systematischen Fehler. Alternativ zum STOKES-EINSTEIN-Modell läßt sich die Temperaturabhängigkeit durch eine Funktion vom ARRHENIUS-Typ beschreiben (EYRING [26]), deren Verlauf im Diagramm gestrichelt eingezeichnet ist:

$$D = D^\circ e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Ein Least-Square-Fit ergab  $D^\circ = 0.0234 \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $E_A = 17.6 \text{ kJ/mol}$ .

Unter Verwendung dieser thermischen Diffusionskoeffizienten und mit Hilfe von Gl. (41) wurde der Konzentrations-Zeit-Verlauf eines diffusionskontrollierten Stoffübergangs berechnet.

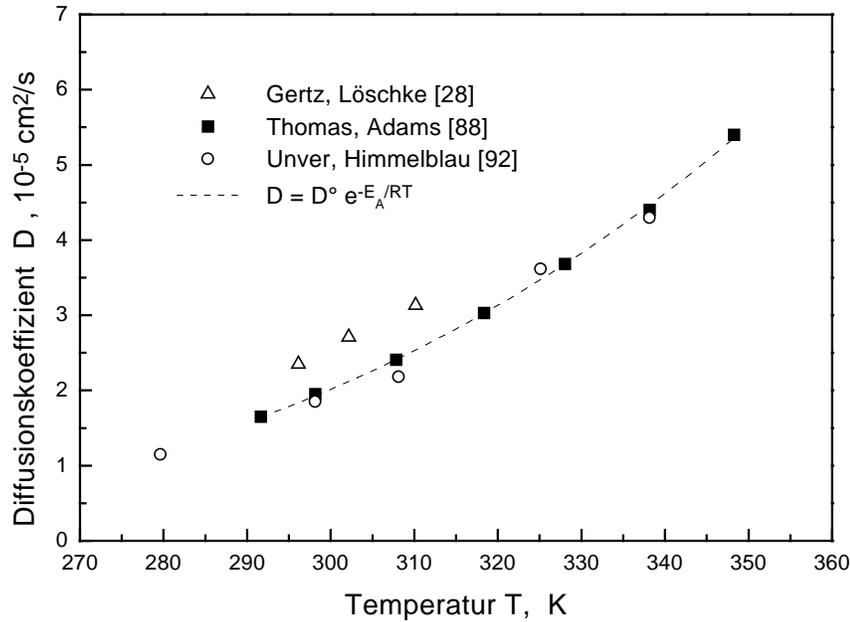


Abbildung 20: CO<sub>2</sub>-Diffusionskoeffizienten bei Atmosphärendruck.

Abb. 21 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf bei 298 K, 30.7 MPa. In Abb. 22 sind die radialen Konzentrationsprofile zu verschiedenen Zeiten aufgetragen gegen den Abstand  $r^*$  vom Tropfenrand:

$$r^* = \frac{d}{2} - r$$

Die Halbwertszeit des diffusionskontrollierten Prozesses ist nach Gl. (41):

$$t_{1/2} \approx \frac{d^2 \ln 2}{4\pi^2 D} = 206.9 \text{ s}$$

Dieser Wert ist etwa viermal so groß wie die tatsächlich gemessene Halbwertszeit (Tab. 8, S. 45).

Zur Berechnung des Konzentrationsverlaufes nach der Induktionsperiode genügt das erste Reihenglied in Gl. (41). Setzt man wiederum Proportionalität zwischen  $G$  und  $c_{\text{CO}_2}$  voraus (Kap. 3.4.3), dann ergibt sich:

$$G = G^\infty (1 - \beta_D e^{-\tau t})$$

mit:

$$\beta_D = \Psi(d, r) \frac{(G^\infty - G^\circ)}{G^\infty} \quad \Psi(d, r) = \frac{d}{\pi r} \sin \left[ \frac{2\pi r}{d} \right] \quad \tau = \frac{4\pi^2 D}{d^2}$$

Die Funktion  $\Psi(r/d)$  verläuft zwischen  $\Psi(0) = 2$  und  $\Psi(0.5) = 0$  nahezu linear. Für den Meßort der Elektrode ( $r/d \approx 0.3$ ) gilt näherungsweise  $\Psi \approx 1$ . Für einen diffusionskontrollierten Vorgang läßt sich demnach der Diffusionskoeffizient des transportierten

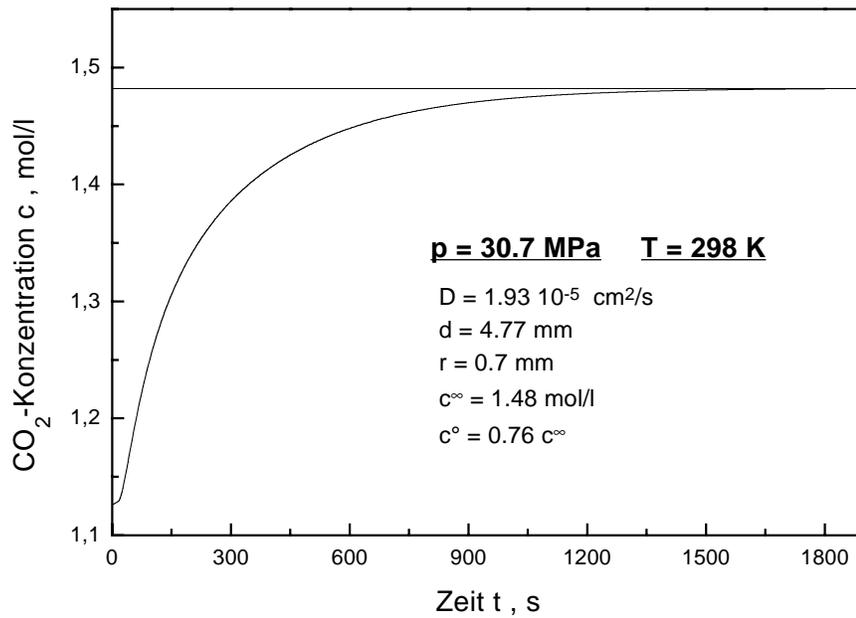


Abbildung 21: Simulation der  $\text{CO}_2$ -Anreicherung in einem Wassertropfen durch thermische Diffusion.

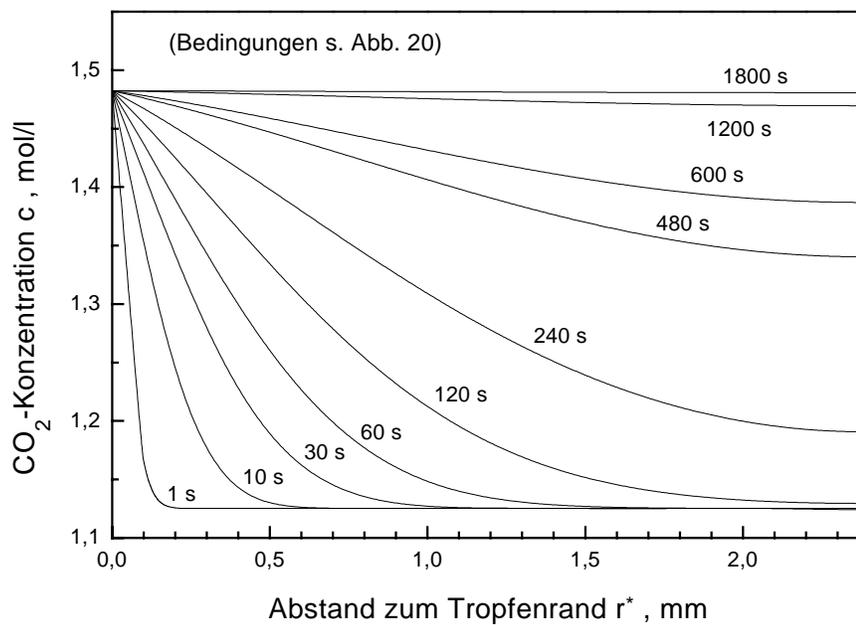


Abbildung 22: Radiale Konzentrationsprofile zwischen Tropfenrand und -mitte zu verschiedenen Zeitpunkten.

Stoffes aus dem exponentiellen Faktor  $\tau$  bestimmen:

$$D = \frac{\tau d^2}{4\pi^2} \quad (42)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wurden aus den experimentell erhaltenen  $\tau$ -Werten (Tab. 8) Diffusionskoeffizienten berechnet. Diese sind in Abb. 23 gegen den Druck aufgetragen.

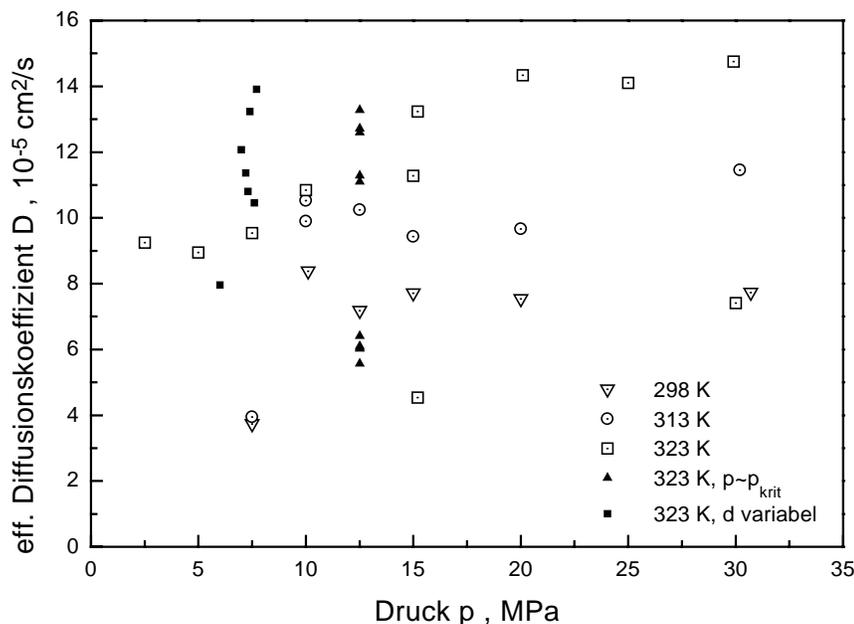


Abbildung 23: Effektive Diffusionskoeffizienten aus den Leitfähigkeitsversuchen zeigen keinen signifikanten Trend (siehe Text).

Aus den Fehlern von  $\tau$  und  $d$  (Kap. 3.5) folgt für  $D$  eine relative Unsicherheit von

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta \tau}{\tau} + 2 \frac{\Delta d}{d} = 12\%.$$

Mit wenigen Ausnahmen liegen die berechneten Diffusionskoeffizienten etwa einen Faktor vier höher als die thermischen Diffusionskoeffizienten (Abb. 20). Daher ist der gemessene Stoffübergang bei den Tropfenexperimenten eindeutig nicht diffusionskontrolliert.

Die Stoffanreicherung in den Tropfen ist durch Turbulenzen beschleunigt. Ob die berechneten Diffusionskoeffizienten als „effektive Diffusionskoeffizienten“ im Sinne der Theorie der turbulenten Grenzschicht (S. 38) betrachtet werden können und sich additiv aus dem thermischen Diffusionskoeffizienten  $D$  und dem Eddy-Diffusionskoeffizienten  $D_E$  zusammenfügen, kann anhand der vorliegenden experimentellen Daten weder bewiesen noch widerlegt werden.

Es ist aber nicht anzunehmen, daß im Tropfen kleine Turbulenzen herrschen, die ein gleichmäßiges Konzentrationsprofil, wie bei der thermischen Diffusion (Abb. 22), erzeugen, da die Turbulenzen wahrscheinlich durch den Stoffübergang selbst erzeugt werden (die Verwirbelungen aus der Tropfenbildungsphase sind abgeklungen).

Abb. 23 zeigt im Vergleich mit den Durchmessern in Tab. 8 außerdem, daß die kleinen Tropfen deutlich kleinere  $D$ -Werte besitzen. Für die beiden kleinsten Tropfen bei 298 K und 313 K (7.5 MPa) ergibt sich ein Koeffizient von ca.  $3.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , was relativ nahe an den thermischen Diffusionskoeffizienten von  $1.93 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  bzw.  $2.71 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  liegt (Abb. 20). Damit erhärtet sich die Annahme, daß die kleinen Tropfen einer geringeren Turbulenz unterliegen, was auch zur Erklärung der niedrigeren Stofftransferkoeffizienten bei kleinen Tropfen beiträgt.

### 3.4.3 Leitfähigkeit

#### a) Leitfähigkeiten im Lösungsgleichgewicht:

Mit dem Druck steigt die  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit in Wasser [98], und entsprechend steigen ebenfalls die gemessenen Leitfähigkeiten  $G^\infty$  nach Einstellung des Lösungsgleichgewichtes (Abb. 24).

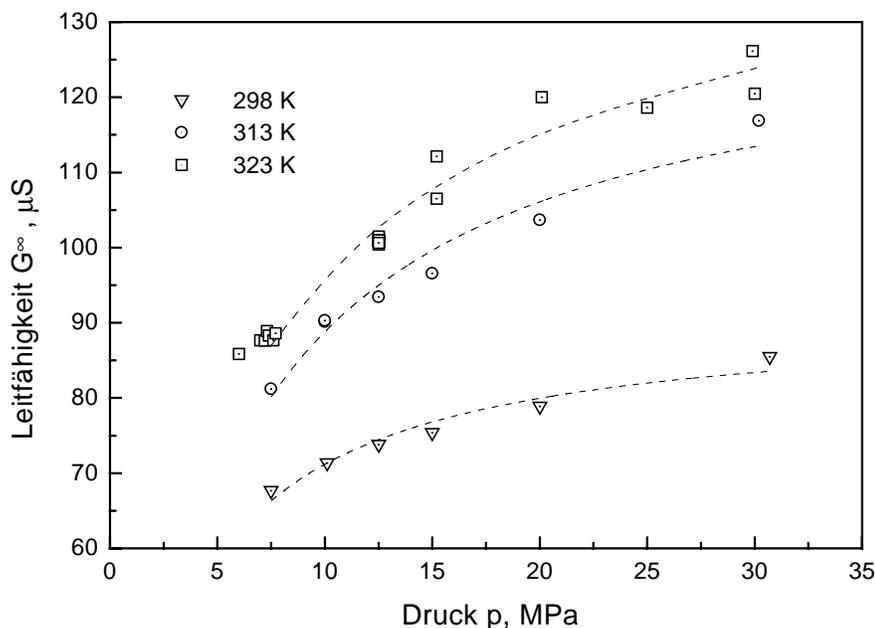


Abbildung 24: Leitfähigkeiten in Wassertropfen nach Erreichen des  $\text{CO}_2$ -Lösungsgleichgewichtes.

Die elektrolytische Leitfähigkeit einer Lösung bestimmt man bekanntlich durch die Messung ihres elektrischen Widerstandes  $R$  zwischen zwei in die Lösung ragenden Elektroden. Die geometrischen Eigenschaften der Elektrodenanordnung werden durch die Zellkonstante  $C$  berücksichtigt, so daß die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  von der speziellen Meßanordnung unabhängig ist:

$$\kappa = \frac{C}{R}$$

Die Zellkonstante wurde für die Meßserie bei 323 K und 2.5-15 MPa bestimmt. Durch das Nachjustieren der Elektroden nach vorausgegangenen Messungen waren exakte Zellkonstanten für diese Messungen nicht mehr zugänglich.

Bei Elektroden mit parallel gegenüberstehenden Elektrodenflächen läßt sich  $C$  aus der Elektrodenoberfläche  $\mathcal{A}$  und dem Elektrodenabstand  $l$  ermitteln gemäß  $C = l/\mathcal{A}$ . Bei

der vorliegenden Elektrodenanordnung in der Meßzelle kann die Zellkonstante auf diese Weise nur grob abgeschätzt werden, weil die Flächen der Elektroden nicht genau parallel stehen und verschieden groß sind. Mit geschätzten effektiven Werten für Elektrodenfläche und -abstand ergab sich eine Zellkonstante von  $C_{\text{geo}} \approx 2.4 \text{ cm}^{-1}$ .

Für eine genauere Bestimmung der Zellkonstanten wurde die Meßzelle mit einer Referenz-Zelle ( $C_{\text{ref}} = 0.609 \text{ cm}^{-1}$ ) geeicht. Mit den Widerständen  $R_{\text{ref}} = 834.246 \ \Omega$  und  $R_{\text{mess}} = 3612.06 \ \Omega$  für die KCl-Eichlösung in Eich- und Meßzelle ergab sich die Zellkonstante zu:

$$C_{\text{mess}} = \frac{R_{\text{mess}}}{R_{\text{ref}}} C_{\text{ref}} = 2.6 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$$

Dieser Wert ist mit einer Ungenauigkeit von etwa 4% behaftet. Diese ergibt sich aus den Meßfehlern bei der Bestimmung des Widerstandes von  $R_{\text{mess}}$ . Die Übereinstimmung mit der oben durchgeführten Schätzung  $C_{\text{geo}}$  ist gut.

In Abb. 25 ist die Druckabhängigkeit der in Tab. 10 tabellierten spezifischen Leitfähigkeiten dargestellt.

Tabelle 10: Spezifische Leitfähigkeit in Wassertropfen bei 323 K nach Einstellung des  $\text{CO}_2$ -Lösungsgleichgewichtes.

$p$ MPa	2.5	5.0	7.5	10.0	15.0
$\kappa$ $\mu\text{S}/\text{cm}$	153.2	185.3	200.9	211.1	232.8

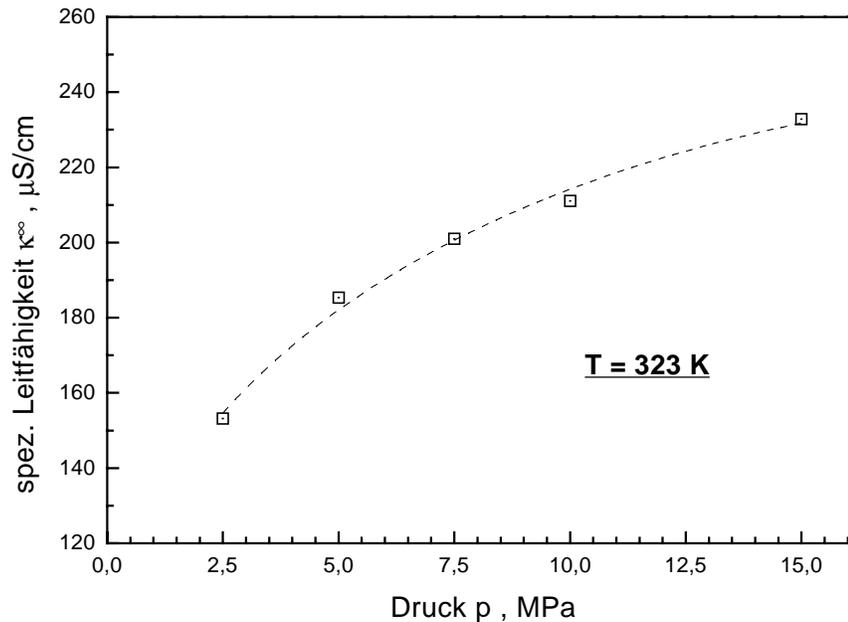


Abbildung 25: Auftragung der spezifischen Leitfähigkeiten aus Tabelle 10.

Die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  in verdünnten Lösungen mit  $N$  verschiedenen Ionen ist linear von den molalen Konzentrationen  $m_i$  der Ionen abhängig [48]:

$$\kappa = \sum_{i=1}^N F^2 u_i z_i^2 m_i$$

Dabei ist  $F = 96485$  C/mol die Faradayschen Konstante,  $z_i$  die Ladungszahl und  $u_i$  die Ionenbeweglichkeit. Die lineare Abhängigkeit bleibt gültig, solange sich die Ionenbeweglichkeiten  $u_i$  mit steigender Ionenkonzentration nicht ändern. Dies wird für die vorherliegenden geringen Ionenkonzentrationen (Beispiel S. 35) und bei den begrenzten Konzentrationsänderungen im Laufe eines Tropfenexperimentes (für die letzten 25% der CO<sub>2</sub>-Anreicherung) angenommen.

Im Lösungsmittel Wasser gilt über den gesamten  $p, T$ -Bereich dieser Untersuchungen  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$  g/cm<sup>3</sup>. Daher kann molare Konzentration  $c_i$  und molale Konzentration  $m_i$  gleich gesetzt werden.

Allgemeingültige theoretische Aussagen zu treffen über die elektrolytische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration sind meist schwierig. Für verdünnte Lösungen von Elektrolyten ( $c < 10^{-3}$  mol/l) sagt die Theorie von ONSAGER eine Proportionalität zwischen der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda = \kappa/c$  und der Quadratwurzel der Elektrolytkonzentration vorher. Kohlensäure ist ein ein schwacher Elektrolyt und die Ionenkonzentration im Gleichgewicht liegt bei höheren Temperaturen am Rand der Gültigkeitsgrenze für die ONSAGERSche Theorie.

### b) Die Leitfähigkeit nahe des kritischen Punktes von Kohlendioxid:

In der Nähe des kritischen Druckes trat ein bemerkenswerter Effekt auf:

Es stellte sich kein stabiler Endwert  $G^\infty$  der Leitfähigkeit ein, vielmehr stiegen die Meßwerte kontinuierlich an. Nach spätestens 36 h wurden diese Experimente abgebrochen, ohne daß ein konstanter Endwert erreicht wurde. Wie beispielsweise in Abb. 26 zu sehen ist, erreichte die Leitfähigkeit nach 12.3 h bei  $T = 40^\circ\text{C}$  und  $p = 7.3 \text{ MPa}$  einen Wert von  $G = 361 \mu\text{S}$  ( $\kappa = 940 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). Der normale Leitfähigkeitsanstieg zu Beginn der Messung ist nur als kleiner Knick am Anfang der Zeitskala zu erkennen.

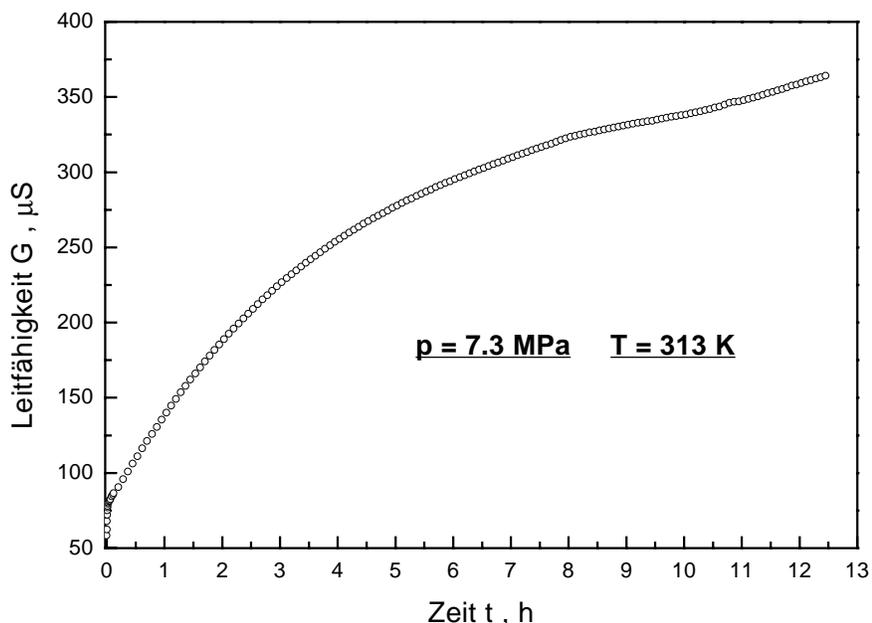


Abbildung 26: Ungewöhnlicher Leitfähigkeitsanstieg in  $\text{CO}_2$ -gesättigten Wassertropfen bei  $p_{\text{krit}}$  von Kohlendioxid.

Die Geschwindigkeit des Anstiegs war bei verschiedenen Experimenten unterschiedlich. Nicht jeder Tropfen zeigte in der Nähe des kritischen Punktes von Kohlendioxid dieses ungewöhnliche Leitfähigkeitverhalten. Ein Meßfehler als Ursache für diesen Effekt war nicht zu erkennen. Bei Bedingungen, die vom kritischen Punkt entfernt waren, trat die Erscheinung nicht auf. Der Leitfähigkeitswert blieb auch nach längerer Zeit konstant.

### 3.5 Fehlerbetrachtung

#### a) Genauigkeit der Meßgeräte:

Meßgröße $x$	Unsicherheit $\Delta x$
Druck	0.1 MPa
Temperatur	0.2 K
Leitfähigkeit	$< 0.1 \mu\text{S}$

#### b) Zufällige Fehler:

Folgende Fehler lassen sich für die einzelnen Größen aus Gl. (36), (38), (39) und (40) angeben:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\tau}{\tau} &= 4\% \\ \frac{\Delta G^\infty}{G^\infty} &\ll 1\% \\ \frac{\Delta G^\circ}{G^\circ} &= 1\% \\ \frac{\Delta d_v}{d_v} &= 1.5\% \\ \frac{\Delta d_k}{d_k} &= 2.5\% \\ \frac{\Delta d}{d} &= \frac{\Delta d_v}{d_v} + \frac{\Delta d_k}{d_k} = 4\% \\ \frac{\Delta\gamma}{\gamma} &= \frac{\Delta\tau}{\tau} + \frac{\Delta d}{d} = 8\% \\ \frac{\Delta t_{1/2}}{t_{1/2}} &= 4\% \end{aligned}$$

Die Werte der Größen  $\tau, G^\infty, G^\circ$  hängen davon ab, welche Meßpunkte auf der  $G(t)$ -Kurve (Abb. 16) beim anfitzen der Parameter von Gl. (36) berücksichtigt werden.

Diese Auswahl ist von drei Faktoren abhängig:

1.) Zur Beschleunigung der Rechenzeit beim Least-Square-Fit wurden die in Sekundenschritten aufgezeichneteten Leitfähigkeitsdaten jeder Messung bis auf Zehnschritt ausgedünnt.

2.) Eine sinnvolle Anzahl von Meßpunkten zu Beginn der Messung wurde nicht berücksichtigt, weil zum einen Messungen häufig gestartet wurden bevor ein Tropfen an den Elektroden fixiert war und zum anderen jeweils einige Sekunden vergingen, bis die Tropfen an den Elektroden zur Ruhe kamen.

3.) Meßpunkte am Ende einer Messung wurden dann verworfen, wenn diese schon einige Zeit im Sättigungsbereich lagen und keine zeitlichen Änderungen mehr aufwiesen.

Aufgrund dieser nicht eindeutig festgelegten Auswahl ergeben sich die oben angegebenen Unsicherheiten der Fitparameter.

Für  $\gamma$ ,  $d$  und  $t_{1/2}$  gilt die Fehlerfortpflanzung einer Einzelmessung, da keine Mittelung aus mehreren Messungen vorgenommen wurde.

### c) Systematische Fehler:

- Die Vernachlässigung der eintauchenden Elektroden bei der Berechnung von Stoffaustauschfläche und Tropfenvolumen führt bei kleineren Tropfen zu einer systematischen Abweichung zu kleineren  $\gamma$ -Werten. Aufgrund der unsymmetrischen Elektrodenummantelung war eine Berücksichtigung dieser Faktoren nicht sinnvoll durchführbar.
- Bei kleineren Tropfen vergrößert sich systematisch die Abweichung von der Kugelsymmetrie, da diese verstärkt durch den Kontakt zur Glasisolierung verzerrt werden. Betrachtet man die Oberflächenverzerrung bei gleichem Volumen als annähernd elliptisch, dann gilt mit der Elliptizität  $\epsilon = a/b$  als dem Verhältnis der beiden Halbachsen  $a$  und  $b$  die folgende Korrekturgleichung:

$$\mathcal{A}_{\text{Ellipse}} = 2\pi \left( b^2 + a^2 \frac{b \arcsin[\sqrt{a^2 - b^2}/a]}{\sqrt{a^2 - b^2}} \right)$$

Die relative Vergrößerung zur Oberfläche einer Kugel ist gering. Bei  $\epsilon = 1.7$  erfährt die Oberfläche einen Zuwachs um 5%. Da die berücksichtigte Tropfenoberfläche kleiner als die wahre, elliptische Oberfläche ist, werden  $\gamma$ -Werte zu größeren Werten verschoben.

Die beiden systematischen Fehler gleichen sich in unbekanntem Maße gegenseitig aus. Dennoch läßt sich in der Meßserie zu verschiedenen Tropfengrößen bei gleichen  $p, T$ -Bedingungen für kleine Tropfen eine systematische Verminderung des  $\gamma$ -Wertes von ca. 9% verzeichnen. Eine mögliche Ursache dafür wurde in Kap. 3.4 diskutiert.

## 4 Ausblick

Zu den Phasengleichgewichtsberechnungen sind weitere Untersuchungen denkbar:

- Die Messung der Phasengleichgewichte im System  $\text{H}_2\text{O}/1,3\text{-Butadien}$  und die Bestimmung der binären MARGULES-Wechselwirkungsparameter dieses Systems würden die Vorhersage des ternären Systems  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/1,3\text{-Butadien}$  erlauben.
- Zur Modellierung eines überkritischen Extraktionsprozesses sind die Dichten der koexistierenden Phasen von Bedeutung. Diese sind mit der kubischen PENG-ROBINSON-Gleichung nur in erster Näherung erhältlich und sollten über einen gesonderten Weg berechnet werden (z.B. mit der Mean-Field-Lattice-Gas-Theorie).
- Modifizierungen am PENG-ROBINSON-Modell sind denkbar (z.B. dichteabhängige Mischungsregeln). Vor Ersatz der kubischen Zustandsgleichung durch eine kompliziertere, wie die BRANDANI-Gleichung, ist das Nutzen/Aufwand-Verhältnis zu testen. Die BRANDANI-Gleichung würde mit verbesserten Mischungsregeln wahrscheinlich über einen größeren Temperatur-Druck-Bereich zufriedenstellende Ergebnisse liefern.

Zum Stoffübergang in Einzeltropfen wären mit der neuen experimentellen Methode erweiterte Messungen möglich:

- Die Elektrodenanordnung läßt sich verfeinern. Zum einen könnte durch eine symmetrieoptimierte Konstruktion der Einfluß der Elektrode auf die Austauschoberfläche und das Tropfenvolumen berücksichtigt werden. Zum anderen wäre mit einer Kaskade von kleinen glasisolierten Elektroden die Messung von ortsabhängigen Konzentrationen in Wassertropfen denkbar.
- Die Elektroden könnten durch Lichtleiter ersetzt werden und der Konzentrationsverlauf wäre möglicherweise spektroskopisch meßbar.
- Der Stoffübergang während der Tropfenbildung könnte untersucht werden, wenn die Elektroden schon in dieser Phase in den Tropfen eingetaucht würden.
- Der Stoffübergang dritter Substanzen könnte durch die Leitfähigkeitsänderung bei An- oder Abreicherung der Substanz im Wassertropfen gemessen werden. Bei Abwesenheit von zusätzlichen Ionen könnte der Meßeffect durch Salzzugabe in kleinen Konzentrationen erhöht werden. Durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung wäre der salzfreie Stoffübergang ermittelbar.

- Durch Experimente mit suspendierten Partikeln könnten die inneren Bewegungen der Tropfen zusätzlich systematisch untersucht werden. Dies wäre insbesondere interessant, wenn auch Leitfähigkeitsmeßwerte mit zur Auswertung herangezogen und mit einem geeigneten theoretischen Modell die abklingenden Turbulenzen nach der Tropfenerzeugung quantitativ erfaßt würden. Trägt man bei kleinen Tropfen  $\ln[G^\infty - G]$  gegen  $t$  auf, dann hat die resultierende Gerade eine leicht abflachende Tendenz (Abb. 27).

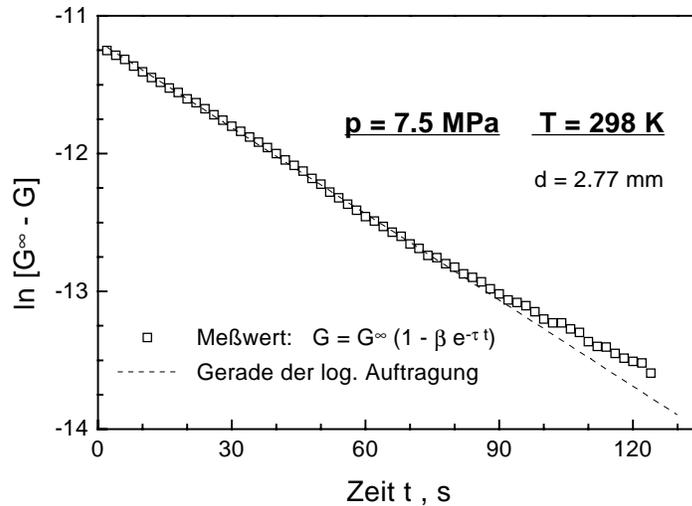


Abbildung 27: Abflachender Geradenverlauf bei log. Auftragung des  $G(t)$ -Zeitgesetzes für einen kleinen Tropfen.

Zudem wären Grundlagenuntersuchungen für die genauere Kenntnis der vorliegenden Ionengleichgewichte bei Kohlendioxid in Wasser wünschenswert. Die genaue Bestimmung der scheinbaren Dissoziationskonstanten  $K_s$  von Kohlensäure im Bereich 298 bis 373 K und bei Drücken von 1-30 MPa würde die  $K_s$ -Daten von READ [73] sinnvoll ergänzen, so daß eine theoretische Korrelation möglich wäre.

# A Anhang

## A.1 Fugazität und residuelle Freie Energie

Im folgenden wird für einen Stoff  $i$  in der Phase  $j$  der Zusammenhang zwischen der Fugazität  $f_{ij}$  und der residuellen Freien Energie  $A_j^{\text{res}}$  dieser Phase dargestellt. Diese ist definiert zu als die Differenz zwischen dem Wert der realen Mischung  $A_j$  und dem der idealen Mischung  $A_j^\circ$  bei gleichem  $(V_j, T, \mathbf{n})$ :

$$A_j^{\text{res}} = A_j - A_j^\circ$$

Da auch eine residuelle Größe definierbar ist, deren Bezugszustand der idealen Mischung sich auf gleiches  $(p, T, \mathbf{n})$  bezieht, wurde von ABBOTT und NASS [1] folgende Index-Nomenklatur eingeführt:

$$\begin{array}{ll} \text{res oder r} & : \text{ Bezug auf gleiches } V_j, T \\ \text{Res oder R} & : \text{ Bezug auf gleiches } p, T \end{array}$$

Die Verbindung der beiden Größen  $A_j^{\text{res}}$  und  $f_{ij}$  ist deshalb von Interesse, weil dadurch die Berechnung der Fugazitäten anstatt über eine Druckintegration gemäß

$$RT \ln \varphi_{ij} = \int_0^p \left( \left( \frac{\partial V_j}{\partial n_{ij}} \right)_{p, T, n_{k \neq i, j}} - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (43)$$

über eine Volumenintegration ausgeführt werden kann:

$$RT \ln \varphi_{ij} = \frac{\partial}{\partial n_{ij}} \left[ \int_{V_j}^{\infty} \left( p - \frac{n_j RT}{V_j} \right) dV_j \right]_{V_j, T, n_{k \neq i, j}} - RT \ln Z_j \quad (44)$$

$Z_j = pV_j/n_jRT$  ist die Kompressibilität der Mischphase und  $n_j = n_{1j} + \dots + n_{Nj}$  ist die Gesamtstoffmenge in der Phase  $j$ .

Es ist sehr wichtig, die richtigen Variablen im Differentialquotienten konstant zu halten, weil sich die Ableitung nach den Stoffmengen in Gl. (44) bei konstantem  $V_j$  erheblich vereinfacht. Das gelöste Integral ist nämlich eine Funktion von  $(V_j, T, \mathbf{n}_j)$ . Wäre  $V_j$  nicht konstant, dann träten wieder die die partiellen Differentialquotienten  $(\partial V_j / \partial n_{ij})_{p, T, n_{k \neq i, j}}$  auf, die man umgehen wollte.

Durch die Transformation von Gl. (43) auf Gl. (44) vermeidet man die Schwierigkeiten, die mit der Tatsache verbunden sind, daß es keine volumenexplizite Zustandsgleichung  $V = V(p, T, \mathbf{n})$  für reale Fluide zur Lösung des Integrals in Gl. (43) gibt, die den

flüssigen und gasförmigen Zustand beschreibt und gleichzeitig eine Funktion ist. Da Gas und Flüssigkeit bei gleichem Druck verschiedene Molvolumina haben, ist  $V$  eine Relation.

### a) Die residuelle Freie Energie

Aus dem totalen Differential der Freien Energie einer Phase  $j$

$$dA_j = -S_j dT - p dV_j + \sum_{k=1}^N \mu_{kj} dn_{kj}$$

läßt sich für konstante Temperatur und Zusammensetzung ( $dT = dn_{kj} = 0$ ) ein Ausdruck für deren Volumenabhängigkeit herleiten.

Es gilt dann:

$$dA_j = -p dV_j \quad \Longrightarrow \quad A_j = A_j^* - \int_{V_j^*}^{V_j} p dV_j \quad (45)$$

Beide Größen,  $A_j$  und  $A_j^*$ , sind Eigenschaften der realen Mischung, einmal beim Volumen  $V_j$  und das andere mal beim Volumen  $V_j^*$  und bei beiden für die gegebene Temperatur und Zusammensetzung. Für  $p$  läßt sich eine beliebige druckexplizite Zustandsgleichung  $p = p(V, T, \mathbf{n})$  einsetzen und die Integration kann durchgeführt werden. Für das Beispiel des idealen Gases bedeutet dies:

$$A_j = A_j^* - \int_{V_j^*}^{V_j} \frac{n_j RT}{V_j} dV_j = A_j^* - n_j RT \ln \frac{V_j}{V_j^*}$$

Für die folgende Ableitung des Zusammenhangs zwischen Freier Energie und Fugazität, bietet es sich an, das Integral aufzuspalten und die Druckfunktion in einen idealen und einen realen Anteil zu trennen:

$$p = p_{\text{id}} + p_{\text{re}} = \frac{n_j RT}{V_j} + \delta(V_j, T, \mathbf{n}_j)$$

Damit lassen sich, eingesetzt in Gl. (45), folgende Rechenschritte anstellen:

$$\begin{aligned} A_j &= A_j^* - \int_{V_j^*}^{V_j} \left( \frac{n_j RT}{V_j} + \delta(V_j, T, \mathbf{n}_j) \right) dV_j \\ &= A_j^* - n_j RT \ln \frac{V_j}{V_j^*} - \int_{V_j^*}^{V_j} \left( p - \frac{n_j RT}{V_j} \right) dV_j \\ &= \left( A_j^* - \int_{V_j^*}^{\infty} \left( p - \frac{n_j RT}{V_j} \right) dV_j \right) - n_j RT \ln \frac{V_j}{V_j^*} - \int_{\infty}^{V_j} \left( p - \frac{n_j RT}{V_j} \right) dV_j \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow A_j = A_j^\circ - n_j RT \ln \frac{V_j}{V_j^*} - \int_{\infty}^{V_j} \left( p - \frac{n_j RT}{V_j} \right) dV_j$$

Die Größe  $A_j^\circ$  ist die Freie Energie einer *Mischung idealer Gase* beim Bezugsvolumen  $V_j^*$  und der vorgegebenen Temperatur und Zusammensetzung. Durch das Zusammenfassen mit dem Integral von  $V_j^*$  bis Unendlich wurden die realen Anteile von  $A_j^*$  abgezogen. Der zweite Term enthält den Unterschied zwischen der Freien Energie der idealen Gas-mischung beim Volumen  $V_j^*$  und  $V_j$ . Nach den weiteren Umformungen findet man den gewünschten Ausdruck für die *residuelle Freie Energie*:

$$\begin{aligned} A_j(V_j) &= A_j^\circ(V_j^*) - n_j RT \ln \frac{V_j}{V_j^*} - \int_{\infty}^{V_j} \left( p - \frac{n_j RT}{V_j} \right) dV_j \\ &= A_j^\circ(V_j) - \int_{\infty}^{V_j} \left( p - \frac{n_j RT}{V_j} \right) dV_j \\ \Leftrightarrow A_j(V_j) - A_j^\circ(V_j) &= \boxed{A_j^{\text{res}} = \int_{V_j}^{\infty} \left( p - \frac{n_j RT}{V_j} \right) dV_j} \end{aligned}$$

Diese Integration ist im Gegensatz zu der von Gl. (43) leichter ausführbar.

Normalerweise jedoch werden Zustandsgleichungen in intensiven Variablen ( $\bar{V}_j, T, \mathbf{x}_j$ ) benutzt. Teilt man Gl. (45) durch  $n_j$ , dann erhält man <sup>6</sup>:

$$d\bar{A}_j = -p d\bar{V}_j$$

Die *molare* residuelle Freie Energie ergibt sich auf dem identischen Rechenweg wie zuvor:

$$\boxed{\bar{A}_j^{\text{res}} = \int_{\bar{V}_j}^{\infty} \left( p - \frac{RT}{\bar{V}_j} \right) d\bar{V}_j}$$

Daraus läßt sich  $A_j^{\text{res}}$  leicht gewinnen:

$$A_j^{\text{res}} = n_j \bar{A}_j^{\text{res}} \quad (46)$$

---

<sup>6</sup>Es gilt mit  $a = \text{const.}$ :  $d(ax) = adx$ .

### b) Fugazitäten aus der residuellen Freien Energie

Von LEWIS und RANDALL [51] eingeführt, ergibt sich der Begriff der Fugazität  $f_{ij}$  eines Stoffes  $i$  in der Phase  $j$  aus der Druckabhängigkeit des chemischen Potentials  $\mu_{ij}$  (Gl. (16), S. 14) und führte zu der Beziehung

$$\mu_{ij} = \mu^\circ + RT \ln \frac{f_{ij}}{p^\circ}$$

$\mu^\circ$  ist das chemische Bezugspotential eines *reinen idealen Gases* beim Druck  $p^\circ$ . Mit Hilfe des Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_{ij}$  und der Beziehung  $f_{ij} = x_{ij}\varphi_{ij}p$  läßt sich daraus ein Zusammenhang zur residuellen Freien Energie  $A^{\text{res}}$  herleiten:

$$\begin{aligned} \mu_{ij} &= \mu^\circ + RT \ln \frac{x_{ij}\varphi_{ij}p}{p^\circ} \\ &= \left( \mu^\circ + RT \ln x_{ij} + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) + RT \ln \varphi_{ij} \\ &= \mu^{\text{idmix}}(p) + RT \ln \varphi_{ij} \end{aligned} \quad (47)$$

Der eingeklammerte Ausdruck bedeutet folgendes: Das Potential des reinen idealen Gases  $\mu^\circ$  zusammen mit dem zweiten Term ergibt das Potential des idealen Gases in einer Mischphase von idealen Gasen<sup>7</sup> mit dem Molenbruch  $x_{ij}$  beim Druck  $p^\circ$ . Der dritte Term in der Klammer liefert dann noch die Differenz zum gesuchten Druck  $p$ , so daß die eingeklammerte Summe das chemische Potential eines Stoffes  $i$  in einer Mischphase von idealen Gasen bei den gegebenen Werten von  $T$  und  $x_1, \dots, x_N$  und beim gewünschten Druck  $p$  darstellt.

Weiteres Umformen führt mit Benutzung der allgemeinen thermodynamischen Beziehungen

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{k \neq i}} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{k \neq i}} & \mu_i^{\text{idmix}}(p) &= \mu_i^{\text{idmix}}(p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \\ & & p^{\text{idmix}} &= \frac{RT}{V} \end{aligned}$$

und mit Gl. (47) zu einem Ausdruck, der die residuelle Freie Energie enthält:

$$\begin{aligned} RT \ln \varphi_{ij} &= \mu_{ij} - \mu^{\text{idmix}}(p) \\ &= \mu_{ij} - \mu^{\text{idmix}}(V_j) - RT \ln \frac{p}{p^{\text{idmix}}(V_j)} \\ &= \left( \frac{\partial A_j}{\partial n_{ij}} \right)_{V_j,T,n_{k \neq i,j}} - \left( \frac{\partial A_j^{\text{idmix}}(V_j)}{\partial n_{ij}} \right)_{V_j,T,n_{k \neq i,j}} - RT \ln \frac{pV_j}{n_j RT} \end{aligned}$$

<sup>7</sup>Es gilt nämlich  $RT \ln x_{ij} = RT \ln(x_{ij}p/p) = RT \ln(p_{ij}/p)$  und dies entspricht bei gegebenem Volumen dem Unterschied vom reinen idealen Gas beim Druck  $p$  und beim Druck  $p_{ij}$ , welches der Partialdruck in der Mischung ist. Siehe KORTÜM, LACHMANN [47], dort Kap. 4.3.

$$\begin{aligned}
&= \left( \frac{\partial(A_j - A_j^{\text{idmix}}(V_j))}{\partial n_{ij}} \right)_{V_j, T, n_{k \neq i, j}} - RT \ln Z_j \\
\iff RT \ln \varphi_{ij} &= \left[ \frac{\partial n_j \bar{A}_j^{\text{res}}}{\partial n_{ij}} \right]_{V_j, T, n_{k \neq i, j}} - RT \ln Z_j
\end{aligned}$$

Setzt man nun noch den Integralausdruck für die residuelle Freie Energie ein, so kann der Fugazitätskoeffizient über eine Volumenintegration der Zustandsgleichung berechnet werden:

$$RT \ln \varphi_{ij} = \frac{\partial}{\partial n_{ij}} \left[ \frac{1}{n_j} \int_{\bar{V}_j}^{\infty} \left( p - \frac{RT}{\bar{V}_j} \right) d\bar{V}_j \right]_{V_j, T, n_{k \neq i, j}} - RT \ln Z_j \quad (48)$$

## A.2 Residuelle Freie Energie aus der PR-Zustandsgleichung

Alle folgenden Beziehungen gelten für eine beliebige Phase und der Phasenindex  $j$  wird für eine bessere Übersichtlichkeit unterdrückt.

Das zu lösende Problem ist das Integral in Gl. (48):

$$\bar{A}^{\text{res}} = \int_{\bar{V}}^{\infty} \left( p - \frac{RT}{\bar{V}} \right) d\bar{V} \quad (49)$$

Die PENG-ROBINSON-Zustandsgleichung lautet:

$$p = \frac{RT}{(\bar{V} - b)} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)}$$

In Gl. (49) eingesetzt und aufgespalten ergibt sich:

$$\bar{A}^{\text{res}} = RT \int_{\bar{V}}^{\infty} \left( \frac{1}{\bar{V} - b} - \frac{1}{\bar{V}} \right) d\bar{V} - a \int_{\bar{V}}^{\infty} \frac{1}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} d\bar{V}$$

Das erste Integral (Repulsionsteil) ist einfach zu lösen und ergibt:

$$I_1 = RT \int_{\bar{V}}^{\infty} \left( \frac{1}{\bar{V} - b} - \frac{1}{\bar{V}} \right) d\bar{V} = RT \ln \left[ \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} \right]$$

Das zweite Integral (Attraktionsteil) wird durch Partialbruchzerlegung gelöst:

$$I_2 = -a \int_{\bar{V}}^{\infty} \frac{1}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} d\bar{V} \quad (50)$$

Nach Auflösen des Nenners finden sich die Nullstellen:

$$\begin{aligned}\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b) &= \bar{V}^2 + 2\bar{V}b - b^2 = 0 \\ \bar{V}_{1,2} &= \pm(\sqrt{2} - 1)b\end{aligned}$$

Die faktorisierte Form des Nenners kann in Partialbrüche zerlegt werden:

$$\frac{1}{(\bar{V} - (\sqrt{2} - 1)b)(\bar{V} + (\sqrt{2} - 1)b)} = \frac{C_1}{\bar{V} - (\sqrt{2} - 1)b} + \frac{C_2}{\bar{V} + (\sqrt{2} - 1)b}$$

Aus der Bedingungsgleichung werden durch Koeffizientenvergleich die Konstanten bestimmt:

$$\begin{aligned}1 &= C_2(\bar{V} - (\sqrt{2} - 1)b) + C_1(\bar{V} + (\sqrt{2} - 1)b) \\ &= (C_1(1 + \sqrt{2}) + C_2(1 - \sqrt{2}))b + (C_1 + C_2)\bar{V} \\ \Rightarrow C_1 &= \frac{\sqrt{2}}{4b} = -C_2\end{aligned}$$

In  $I_2$  eingesetzt und unbestimmt integriert ergibt sich (die bestimmten Integrale sind einzeln divergent):

$$\begin{aligned}I_{2u} &= -\frac{a\sqrt{2}}{4b} \left( \underbrace{\int \frac{1}{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b} d\bar{V}}_{\ln(\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b) + C} - \underbrace{\int \frac{1}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} d\bar{V}}_{\ln(\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b) + C'} \right) \\ &= -\frac{a\sqrt{2}}{4b} \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] + C''\end{aligned}$$

Der letzte Ausdruck liefert durch Einsetzen der Integrationsgrenzen die gewünschte Formel

$$I_2 = -\frac{a\sqrt{2}}{4b} \underbrace{\lim_{\bar{V} \rightarrow \infty} \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right]}_{=0} + \frac{a\sqrt{2}}{4b} \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right]$$

Damit lautet der Ausdruck für die gesuchte residuelle Freie Energie einer Phase gemäß der PENG-ROBINSON-Gleichung

$$\boxed{\bar{A}^{\text{res}} = RT \ln \left[ \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} \right] + \frac{a\sqrt{2}}{4b} \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right]} \quad (51)$$

### A.3 Fugazitäten aus der PR-Zustandsgleichung

In der Formel für den Fugazitätskoeffizienten ist die partielle Ableitung der residuellen Energie nach den Stoffmengen enthalten.

$$RT \ln \varphi_{ij} = \left[ \frac{\partial n_j \bar{A}_j^{\text{res}}}{\partial n_{ij}} \right]_{V_j, T, n_{k \neq i, j}} - RT \ln Z_j \quad (52)$$

Der Phasenindex  $j$  wird zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen:

$$\frac{\partial n \bar{A}^{\text{res}}}{\partial n_i} = \bar{A}^{\text{res}} \underbrace{\frac{\partial n}{\partial n_i}}_{=1} + n \frac{\partial \bar{A}^{\text{res}}}{\partial n_i} \quad (53)$$

Alle Differentialbildungen gelten für  $V, T, n_{k \neq i} = \text{const.}$ .

Mit Gl. (51) folgt für den hinteren Differentialquotienten:

$$\frac{\partial \bar{A}^{\text{res}}}{\partial n_i} = RT \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \ln \left[ \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} \right] \right) + \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{a}{b} \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] \right) \quad (54)$$

Die Auflösung des Differentialquotienten im ersten Summanden unter Berücksichtigung von  $n = \sum_{k=1}^N n_k$  und  $\bar{V} = V/n$  mit Hilfe der Kettenregel ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \ln \left[ \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} \right] \right) &= \frac{\bar{V} - b}{\bar{V}} \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{V}{V - \sum_{k=1}^N n_k b_k} \right) \\ &= \frac{\bar{V} - b}{\bar{V}} \frac{(-V)}{(V - \sum_{k=1}^N n_k b_k)^2} \underbrace{\frac{\partial}{\partial n_i} \left( V - \sum_{k=1}^N n_k b_k \right)}_{=-b_i} \\ &= \frac{b_i}{n(\bar{V} - b)} \end{aligned} \quad (55)$$

Der Differentialquotient im zweiten Summanden von Gl. (54) ist aufwendiger:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{a}{b} \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] \right) &= a \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{1}{b} \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] \right) \\ &\quad + \frac{1}{b} \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] \frac{\partial a}{\partial n_i} \end{aligned} \quad (56)$$

Mit Hilfe der Quotientenregel ergibt sich für den vorderen Differentialausdruck:

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{1}{b} \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] \right) = \frac{b \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] \right) - \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] \frac{\partial b}{\partial n_i}}{b^2} \quad (57)$$

Die beiden darin enthaltenen Differentialquotienten ergeben:

$$\frac{\partial b}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{1}{n} \sum_{k=1}^N n_k b_k \right) = \frac{1}{n} \underbrace{\frac{\partial}{\partial n_i} \left( \sum_{k=1}^N n_k b_k \right)}_{=b_i} - \frac{1}{n^2} \sum_{k=1}^N n_k b_k = \frac{1}{n} (b_i - b) \quad (58)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] \right) \\ &= \frac{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b} \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{V + (1 - \sqrt{2}) \sum_{k=1}^N n_k b_k}{V + (1 + \sqrt{2}) \sum_{k=1}^N n_k b_k} \right) \\ &= \frac{1}{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b} \\ & \quad \frac{(V + (1 + \sqrt{2}) \sum_{k=1}^N n_k b_k)(1 - \sqrt{2})b_i - (V + (1 - \sqrt{2}) \sum_{k=1}^N n_k b_k)(1 + \sqrt{2})b_i}{V + (1 + \sqrt{2}) \sum_{k=1}^N n_k b_k} \\ &= \frac{(\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b)(1 - \sqrt{2})b_i - (\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b)(1 + \sqrt{2})b_i}{n(\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b)(\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b)} \\ &= \frac{1}{n} \left( \frac{(1 - \sqrt{2})b_i}{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b} - \frac{(1 + \sqrt{2})b_i}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right) \end{aligned} \quad (59)$$

Gl. (59) und (58) werden in Gl. (57) eingesetzt und es folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{a}{b} \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] \right) &= \frac{1}{n} \left( \frac{b_i}{b} \left( \frac{(1 - \sqrt{2})b_i}{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b} - \frac{(1 + \sqrt{2})b_i}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right) \right. \\ & \quad \left. - \frac{(b_i - b)}{b^2} \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] \right) \end{aligned} \quad (60)$$

Mit dem Einsetzen von Gl. (60) in Gl. (56) und darauffolgendem Einsetzen von Gln. (56) und (55) in Gl. (54) führt dies zur Lösung von Gl. (53):

$$\begin{aligned} \frac{\partial n \bar{A}^{\text{res}}}{\partial n_i} &= RT \ln \left[ \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} \right] + \frac{a\sqrt{2}}{4b} \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] + \frac{b_i}{\bar{V} - b} \\ & \quad + \frac{\sqrt{2}}{4} \left( a \left( \frac{(1 - \sqrt{2})b_i}{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b} - (1 + \sqrt{2})b_i \bar{V} + (1 + \sqrt{2})b \right) \right. \\ & \quad \left. + \frac{n}{b} \frac{\partial a}{\partial n_i} \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] \right) \end{aligned}$$

Damit resultiert für den Fugazitätskoeffizienten gemäß Gl. (52) mit der Abkürzung  $\bar{a}_i = n \partial a / \partial n_i$ :

$$\begin{aligned}
 RT \ln \varphi_i &= RT \left( \frac{b_i}{\bar{V} - b} + \ln \left[ \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} \right] \right) \\
 &+ \frac{a\sqrt{2}}{4b} \left[ \left( 2 + \frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left[ \frac{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right] \right. \\
 &\quad \left. + b_i \left( \frac{1 - \sqrt{2}}{\bar{V} + (1 - \sqrt{2})b} - \frac{1 + \sqrt{2}}{\bar{V} + (1 + \sqrt{2})b} \right) \right] \\
 &- RT \ln Z
 \end{aligned} \tag{61}$$

### a) van-der-Waals-Mischungsregeln

Die vdW-Mischungsregel lautet:

$$a = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N x_k x_l a_{kl} \quad a_{kl} = \sqrt{a_k a_l} (1 - k_{kl}) \quad k_{kl} = k_{lk}$$

Der Term  $\bar{a}$  aus der Fugazitätskoeffizientengleichung (61) ergibt sich dann wie folgt:

$$\begin{aligned}
 \bar{a}_i &= n \frac{\partial a}{\partial n_i} = n \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{1}{n^2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N n_k n_l a_{kl} \right) \\
 &= n \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N n_k n_l a_{kl} \frac{\partial n^{-2}}{\partial n_i} + \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N n_k n_l a_{kl} \right) \\
 &= -\frac{2}{n^2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N n_k n_l a_{kl} + \frac{1}{n} \left( \underbrace{\sum_{l=1}^N n_l a_{il} + \sum_{k=1}^N n_k a_{ki}}_{a_{il}=a_{ki}} \right) \\
 &= -2 \underbrace{\sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N x_k x_l a_{kl}}_{=a} + 2 \sum_{k=1}^N x_k a_{ik} \\
 \Leftrightarrow \quad \bar{a}_i &= 2 \left( \sum_{k=1}^N x_k a_{ik} - a \right)
 \end{aligned}$$

## b) Margules-Mischungsregeln

Die MARGULES-Mischungsregel lautet:

$$\begin{aligned}
 a &= \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N x_k x_l a_{kl} (1 - x_k k_{kl} - x_l k_{lk}) & a_{kl} &= \sqrt{a_k a_l} & k_{kl} &\neq k_{lk} \\
 \bar{a}_i &= n \frac{\partial a}{\partial n_i} = n \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \underbrace{\frac{1}{n^2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N n_k n_l a_{kl}}_{\text{analog vdW-Term}} - \frac{1}{n^3} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N n_k^2 n_l a_{kl} k_{kl} \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{n^3} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N n_k n_l^2 a_{kl} k_{lk} \right) \\
 &= 2 \left( \sum_{k=1}^N x_k a_{ik} - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N x_k x_l a_{kl} \right) \\
 &\quad - \underbrace{n \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{1}{n^3} \left( \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N n_k^2 n_l a_{kl} k_{kl} + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N n_k n_l^2 a_{kl} k_{lk} \right) \right)}_S \\
 S &= -\frac{3}{n^3} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N (n_k^2 n_l k_{kl} + n_k n_l^2 k_{lk}) a_{kl} \\
 &\quad + \frac{1}{n^2} \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N (n_k^2 n_l k_{kl} + n_k n_l^2 k_{lk}) a_{kl} \right) \\
 &= -3 \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N (x_k^2 x_l k_{kl} + x_k x_l^2 k_{lk}) a_{kl} \\
 &\quad + \frac{1}{n^2} \underbrace{\left( \sum_{k=1}^N (n_k^2 k_{ki} + 2n_k n_i k_{ik}) a_{ki} + \sum_{l=1}^N (2n_i n_l k_{il} + n_l^2 k_{li}) a_{il} \right)}_{l=k \Rightarrow a_{ik}=a_{li}} \\
 \Rightarrow \bar{a}_i &= 2 \left( \sum_{k=1}^N x_k a_{ik} - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N x_k x_l a_{kl} \right) \\
 &\quad + 3 \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N (x_k^2 x_l k_{kl} + x_k x_l^2 k_{lk}) a_{kl} - 2 \sum_{k=1}^N (x_k^2 k_{ki} + 2x_k x_i k_{ik}) a_{ik} \\
 &= 2 \sum_{k=1}^N x_k a_{ik} (1 - 2x_i k_{ik} - x_k k_{ki}) \\
 &\quad - 2 \underbrace{\sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N x_k x_l a_{kl} (1 - x_k k_{kl} - x_l k_{lk})}_{=a} + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N (x_k^2 x_l k_{kl} + x_k x_l^2 k_{lk}) a_{kl} \\
 \Leftrightarrow \bar{a}_i &= 2 \left( \sum_{k=1}^N x_k a_{ik} (1 - 2x_i k_{ik} - x_k k_{ki}) - a \right) + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N (x_k^2 x_l k_{kl} + x_k x_l^2 k_{lk}) a_{kl}
 \end{aligned}$$

# Symbolverzeichnis

Die (intensiven) molare Größen entstehen aus den jeweiligen extensiven Größen<sup>8</sup> durch Division der bezogenen Stoffmenge  $n$ .

$\mathcal{A}$	:	Fläche
$a$	:	Attraktionsparameter der PENG-ROBINSON-Gleichung
$A$	:	HELMHOLZsche Freie Energie
$\bar{A}$	:	molare HELMHOLZsche Freie Energie
$b$	:	Covolumen in der PENG-ROBINSON-Gleichung
$c$	:	molare Konzentration in mol/l
$C_V$	:	isochore Wärmekapazität $(\partial Q/\partial T)_V$
$\bar{C}_V$	:	Molwärme bei konstantem Volumen $C_V/n$
$d$	:	Durchmesser
$E_A$	:	Aktivierungsenergie
$D_{ij}$	:	Diffusionskoeffizient des Stoffes $i$ in der Phase $j$
$f$	:	Fugazität
$G$	:	GIBBSsche Freie Enthalpie oder Leitfähigkeit $1/R$
$\bar{G}$	:	molare GIBBSsche Freie Enthalpie
$k$	:	binärer Wechselwirkungsparameter in Mischungsregeln
$K$	:	Gleichgewichtskonstante von Phasengleichgewichten (Verteilungsfaktor) oder von Reaktionsgleichgewichten
$m$	:	molale Konzentration in mol/kg
$n$	:	Stoffmenge
$\mathbf{n}$	:	Vektor der Stoffmengen $(n_1, \dots, n_N)$
$p$	:	Druck
$Q$	:	Wärme
$r$	:	radiale Ortskoordinate in Kugelkoordinaten
$R$	:	OHMScher Widerstand
$s$	:	Erneuerungsrate im Modell der Oberflächenerneuerung
$S$	:	Entropie
$t$	:	Zeit
$t_{1/2}$	:	Halbwertszeit
$T$	:	Temperatur
$v_i$	:	partiell molares Volumen $(\partial V/\partial n_i)_{p,T,n_{k \neq i}}$
$V$	:	Volumen

---

<sup>8</sup>Eselsbrücke: „x“ in extensiv um 45° drehen  $\rightarrow$  „+“, d.h. die thermodynamische Größe ist additiv in Bezug auf die Stoffmengen.

$\bar{V}$	:	Molvolumen
$x$	:	Molenbruch ( $0 < x_i = n_i/n < 1$ )
$\mathbf{x}$	:	Vektor der Molenbrüche ( $x_1, \dots, x_N$ )
$y$	:	Ort
$z_j$	:	Stoffanteil der Phase $j$ am System ( $0 < z_j = n_j/n < 1$ )
$Z$	:	Kompressibilität $p\bar{V}/RT$
$\beta$	:	präexponentieller Faktor im Leitfähigkeits-Zeit-Gesetz
$\gamma$	:	Stofftransferkoeffizient
$\delta$	:	Grenzschichtdicke in der Filmtheorie
$\kappa$	:	spezifische Leitfähigkeit
$\mu$	:	chemisches Potential
$\varphi$	:	Fugazitätskoeffizient
$\phi$	:	Verteilungsfkt. im Modell der Oberflächenerneuerung
$\rho$	:	Dichte
$\tau$	:	exponentieller Faktor im Leitfähigkeits-Zeit-Gesetz

## Indexverzeichnis

att	:	attraktiv
CO <sub>2</sub>	:	CO <sub>2</sub> -reiche Phase
But	:	1,3-Butadien
$F$	:	Anzahl Freiheitsgrade
gas	:	gasförmig
H <sub>2</sub> O	:	wässrige Phase
$i, k$	:	Stoffindizes
krit	:	am kritischen Punkt
$j, l$	:	Phasenindizes
liq	:	flüssig
mix	:	Mischung
$N$	:	Anzahl Komponenten
$P$	:	Anzahl Phasen
re	:	real
ref	:	Referenz
rein	:	Reinstoff
rep	:	repulsiv
res	:	residuell
theo	:	theoretisch
°	:	Bezugszustand
∞	:	nach unendlicher Zeit

## Literatur

- [1] M.M. ABBOTT, K.K. NASS, Equations of State and Classical Solution Thermodynamics, in: Equations of State – Theories and Applications, Chap. 1, Ed.: K.C. Chao, R.L. Robinson Jr., ACS Symposium Series **300**(1986)2-40
- [2] M.N. AMMAR, H. RENON, The Isothermal Flash Problem: New Methods for Phase Split Calculations, AIChE J. **33**,6(1987)926-939
- [3] S. ANGUS, B. ARMSTRONG, L.M. DE REUCK, International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Project Centre, London, UK (1973)
- [4] P.W. ATKINS, Physikalische Chemie, 1. Aufl., VCH-Verlag, Weinheim (1987)
- [5] L.E. BAKER, A.C. PIERCE, K.D. LUKS, Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria, Soc. Pet. Eng. J. **22**(1982)731-742
- [6] J.A. BEATTIE, O.C. BRIDGEMAN, A New Equation of State for Fluids. I. Application to Gaseous Ethyl Ether and Carbon Dioxide, J. Am. Chem. Soc. **49**(1927)1665-1667
- [7] L. BERNARD, A. KELLER, D. BARTH, M. PERRUT, Separation of Ethanol From Aqueous Solutions by Supercritical Carbon Dioxide - Comparison Between Simulations and Experiments, J. Supercritical Fluids **6**(1993)9-14
- [8] D. BERG, A. PATTERSON, The High Field Conductance of Aqueous Solutions of Carbon Dioxide at 25°C. The True Ionization Constant of Carbonic Acid, J. Am. Chem. Soc. **75**(1953)5197-5200
- [9] P. BRANDANI, S. BRANDANI, V. BRANDANI, G. DEL RE, Equation of State for Mixtures Containing Polar Compounds, Chem. Eng. Sci. **49**,4(1994)517-522
- [10] A.D. BREWER, B. HEARN, Specific Conductivity and Ionic Product of Water between 50 and 271°C, Trans. Faraday Soc. **67**(1971)2419-2430
- [11] K. BRUDI, N. DAHMEN, H. SCHMIEDER, Partition Coefficients of Organic Substances in Two-Phase Mixtures of Water and Carbon-Dioxide at Pressures of 8 to 30 MPa and Temperatures of 313 to 333 K, J. Supercritical Fluids **9**(1996)146-151
- [12] G. BRUNNER, K. KREIM, Separation of Ethanol from Aqueous Solutions by Gas Extraction, Ger. Chem. Eng. **9**(1986)246-250
- [13] R. BUNSEN, Ueber das Gesetz der Gasabsorption, Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XCIII Heft 1 (1855)1-50

- [14] N.F. CARNAHAN, K.E. STARLING, Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres, *J. Chem. Phys.* **51**,2(1969)635-636
- [15] N.F. CARNAHAN, K.E. STARLING, Intermolekular Repulsions and the Equation of State for Fluids, *AIChE J.* **18**,6(1972)1184-1189
- [16] C.R. COAN, A.D. KING JR., Solubility of Water in Compressed Carbon Dioxide, Nitrous Oxid, and Ethane. Evidence for Hydration of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in the Gas Phase, *J. Am. Chem. Soc.* **93**(1971)1857-1862
- [17] J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, repr. 2.Ed.(1994)
- [18] R. CROVETTO, Evaluation of Solubility Data of the System H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> from 273 K to the Critical Point of Water, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20**,3(1991)575-589
- [19] P.V. DANCKWERTS, Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption, *Ind. Eng. Chem.* **43**,6(1951)1460-1467
- [20] U.K. DEITERS, A New Semiempirical Equation of State for Fluids - I: Derivation, *Chem. Eng. Sci.* **36**(1981)1139-1146
- [21] U.K. DEITERS, *Phänomenologie und Berechnung von Phasengleichgewichten*, VCH-Verlag, Buchausgabe in Vorbereitung (1994)
- [22] E. DINJUS, R. FORNIKA, M. SCHOLZ, Organic Chemistry in Supercritical Fluids, in: *Chemistry Under Extreme or Non-Classical Conditions*, Ed.: R. van Eldik, C.D. Hubbard, J. Wiley & Sons (1996)
- [23] W.S. DODDS, L.F. STUTZMAN, B.J. SOLLAMI, Carbon Dioxide Solubility in Water, *Ind. Eng. Chem./Chem. Eng. Data Ser.* **1**(1956)92-95
- [24] R. DOHRN, *Berechnung von Phasengleichgewichten*, Vieweg-Verlag Braunschweig/Wiesbaden **XVI**(1994)
- [25] A.J. ELLIS, The Effect of Pressure on the First Dissociation Constant of "Carbonic Acid", *J. Chem. Soc.* (1959)3689-3699
- [26] H. EYRING, S. GLASSTONE, K. LAIDLER, *Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York (1941)
- [27] A. FICK, Ueber Diffusion, *Pogg. Ann.* **94**(1855)59-86
- [28] K.H. GERTZ, H.H. LOESCHCKE, Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von CO<sub>2</sub> in Wasser, *Zeitsch. Naturforsch.* **11b**,2(1956)61-64

- [29] J.W. GIBBS, Thermodynamische Studien, übersetzt von W. Ostwald, Verlag von Wilh. Engelmann, Leipzig (1892), (Originalpublikationen in den „Transactions of the Connecticut Academy“)
- [30] E.A. GRENS II, Efficient Use of Thermodynamic Models in Process Calculations, Proc. 2nd Int. Conf. Foundations Computer-Aided Process Design, Snowmass Village 19.-24.06.1983, Ann. Arbor, CACHE (1983)249-303
- [31] H.J. GREENWOOD, H.L. BARNES, Binary Mixtures of Volatile Components, in: Handbook of Physical Constants, Ed.: S.P. Clark jr., Sec. 17, **97**(1966)385-400
- [32] T. GUNDERSEN, Numerical Aspects of the Implementation of Cubic Equations of State in Flash Calculation Routines, Comput. Chem. Eng. **6**,3(1982)245-255
- [33] R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verl., Berlin (1956)
- [34] R. HAASE, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt (1963)
- [35] W. HALWACHS, K. SCHÜGERL, Investigation of Reactive Extraction on Single Droplets, Chem. Eng. Sci. **38**,7(1983)1073-1084
- [36] H.S. HARNED, R. DAVIS JR., The Ionization of Carbonic Acid in Water and the Solubility of Carbon Dioxid in Water and Aqueous Salt Solutions from 0 to 50°, J. Am. Chem. Soc. **63**(1943)2030-2037
- [37] H.S. HARNED, S.R. SHOLES JR., The Ionization Constant of  $\text{HCO}_3^-$  from 0 to 50°C, J. Am. Chem. Soc. **63**(1941)1706-1709
- [38] R.A. HEIDEMANN, Computation of High Pressure Phase Equilibria, Fluid Phase Equil. **14**(1983)55-78
- [39] R.A. HEIDEMANN, M.L. MICHELSEN, Instability of Successive Substitution, Ind. Eng. Chem. Res. **34**,3(1995)958-966
- [40] R. HIGBIE, The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid During Short Periods of Exposure, Trans. AIChE **31**(1935)365-389
- [41] K. JACKSON, L.E. BOWMAN, J.L. FULTON, Water Solubility Measurements in Supercritical Fluids and High-Pressure Liquids Using Near-Infrared Spectroscopy, Analyt. Chem. **67**,14(1995)2368-2372
- [42] H. KAMERLINGH ONNES, Expression of the Equation of State of Gases and Liquids by Means of Series, Comm. Phys. Lab. Leiden **71**(1901)1-25

- [43] D.L. KATZ, G.G. BROWN, Vapor Pressure and Vaporization of Petroleum Fractions, *Ind. Eng. Chem.* **25**,<sub>12</sub>(1933)1373-1384
- [44] D.M. KERN, The Hydration of Carbon Dioxide, *J. Chem. Educ.* **37**,<sub>1</sub>(1960)14-23
- [45] D.M. KERRICK, G.K. JACOBS, A Modified Redlich-Kwong Equation for H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> Mixtures at Elevated Pressures and Temperatures, *Am. J. Sci.* **281**(1981)735-767
- [46] M.B. KING, A. MUBARAK, J.D. KIM, T.R. BOTT, The Mutual Solubilities of Water with Supercritical and Liquid Carbon Dioxide, *J. Supercritical Fluids* **5**(1992)296-302
- [47] G. KORTÜM, H. LACHMANN, Einführung in die chemische Thermodynamik, Verlag Chemie, Weinheim, 7. Aufl.(1981)
- [48] J. KORYTA, J. DVOŘÁK, L. KAVAN, Principles of Electrochemistry, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Chichester (1993)
- [49] J.P. KUENEN, W.G. ROBSON, On the Mutual Solubility of Liquids.–Vapor Pressure and Critical Point, *Philos. Mag./J. Sci.* **48**(1899)180
- [50] J.P. KUENEN, W.G. ROBSON, Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. Dampfdruck und kritische Punkte von Gemengen, *Z. physik. Chem.* **28**(1899)342-365
- [51] G.N. LEWIS, M. RANDALL, Thermodynamics, McGraw-Hill Company, Inc., New York (1923)
- [52] CRC Handbook of Chemistry and Physics, Ed.: D.R. Lide, 76th Edition (1996)
- [53] W.F. LINKE, A. SEIDELL, Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds, Vol. **I**, 4.ed., D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey (1958)459-462,1141
- [54] W.L. MARSHALL, E.U. FRANCK, Ion Produkt of Water Substance, 0-1000°C, 1-10000 Bars, New International Formulation and Its Background, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10**,<sub>2</sub>(1981)295-304
- [55] J. MATOUŠ, J. ŠOBR, J.P. NOVÁK, J. PICK, Solubility of Carbon Dioxide in Water at Pressures up to 40 Atm, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* **34**(1969)3982-3985
- [56] M. MATSUMOTO, Molecular Dynamics Simulation of Interphase Transport at Liquid Surfaces, *Fluid Phase Equil.* **125**(1996)195-203

- [57] M.A. MCHUGH, V.J. KRUKONIS, Supercritical Fluid Extraktion - Principles and Practice, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, London (1994)
- [58] G.A. MELHEM, R. SAINI, B.M. GOODWIN, A Modified Peng-Robinson Equation of State, Fluid Phase Equil. **47**(1989)189-237
- [59] W. MENSING, K. SCHÜGERL, Hydrodynamik und Stoffaustausch bei Einzeltropfen, Chemiker-Ztg./Chem. App./Verfahrenstech., 93. Jahrg., **18**(1969)722-733
- [60] W.J. MOORE, D.O. HUMMEL, Physikalische Chemie, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin (1983)
- [61] G. NÉMETHY, H.A. SCHERAGA, Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. I. A Model for the Thermodynamic Properties of Liquid Water, J. Chem. Phys. **36**,<sub>12</sub>(1962)3382-3400
- [62] W. NERNST, Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen, Z. Phys. Chem. **47**(1904)52-55
- [63] J.A. NIGHSWANDER, N. KALOGERAKIS, A.K. MEHROTRA, Solubilities of Carbon Dioxide in Water and 1 wt% NaCl Solution at Pressures up to 10 MPa and Temperatures from 80 to 200°C, J Chem. Eng. Data **34**(1989)355-360
- [64] W. NITSCH, Der Stoffübergang zwischen flüssigen Phasen, Dechema-Monographien, Bd. 55: Stoffaustausch in Mehrphasensystemen, Verlag Chemie (1965)143-154
- [65] P.F.M. PAUL, W.S. WISE, The Principles of Gas Extraction, Mills and Boon, London (1971)
- [66] D.-Y. PENG, D.B. ROBINSON, A New Two-Constant Equation of State, Ind. Eng. Chem. Fundam. **15**(1976)59-64
- [67] K.S. PITZER, D.Z. LIPPMANN, R.F. CURL JUN., C.M. HUGGINS, D.E. PETERSON, The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids: Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization, J. Am. Chem. Soc. **77**(1955)3433-3440
- [68] M. PLANCK, Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmelehre, Inauguraldissertation, München (1879)
- [69] F. POLLITZER, E. STREBEL, Über den Einfluß indifferenten Gase auf die Sättigungs-Dampfkonzentration von Flüssigkeiten, Zeitschr. Phys. Chemie **110**(1924)768-785

- [70] W.H. PRESS, B.P. FLANNERY, S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING, Numerical Recipes, Cambridge University Press (1986)
- [71] A. PRUSS, W. WAGNER, The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use, eingereicht bei: J. Phys. Chem. Ref. Data (1996)
- [72] H.H. RACHFORD JR., J.D. RICE, Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium, J. Petroleum Tech., Tech. Note **136**(1952)Sec.1-19+Sec.2-3, (Petroleum Trans., AIME **195**(1952)327)
- [73] A.J. READ, The First Ionization Constant of Carbonic Acid from 25 to 250°C and to 2000 bar, J. Solution Chem. **4**,1(1975)53-70
- [74] O. REDLICH, J.N.S. KWONG, On the Thermodynamics of Solutions. V An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions., Chem. Rev. **44**(1949)233-244
- [75] R.C. REID, J.M. PRAUSNITZ, B.E. POLING, The Properties of Gases & Liquids, 4. Ed., McGraw-Hill Int. Editions – Chemical Eng. Ser. (1988)
- [76] O. REYNOLDS, On the Extent and Action of the Heating Surface for Steam Boilers, Proc. Lit. Phil. Soc. Manchester **14**(1874)7-12
- [77] W. SANDER, Über die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser und einigen andern Lösungsmitteln unter höheren Drucken, Z. Physik. Chem. **78**(1912)513-549
- [78] S.I. SANDLER, Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations, Marcel Dekker, Inc., New York (1994)
- [79] T. SHEDLOVSKY, D.A. MACINNES, The First Ionization Constant of Carbonic Acid, 0 to 38°C, from Conductance Measurements, J. Am. Chem. Soc. **57**(1935)1705-1710
- [80] T.K. SHERWOOD, R.L. PIGFORD, C.R. WILKE, Mass Transfer, McGraw-Hill (1975)
- [81] G. SOAVE, Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, Chem. Eng. Sci. **27**(1972)1197-1203
- [82] R. D´SOUZA, J.R. PATRICK, A.S. TEJA, High Pressure Phase Equilibria in the Carbon Dioxide - *n*-Hexadecane and Carbon Dioxide - Water Systems, Can. J. Chem. Eng. **66**(1988)319-323

- [83] R.J. SPEEDY, Self-Replicating Structures in Water, *J. Phys. Chem.* **88**,<sub>15</sub>(1984)3364-3373
- [84] H. STÖCKER, Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main (1992)
- [85] A. STREITWIESER JR., C.H. HEATHCOCK, Organische Chemie, korr. Nachdruck der 1. Aufl., VCH-Verlag, Weinheim (1986)
- [86] R. STRYJEK, J.H. VERA, PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures, *Can. J. Chem. Eng.* **64**(1986)334-340
- [87] M. TERAMOTO, S. TAI, K. NISHII, H. TERANISHI, Effects of Pressure on Liquid-Phase Mass Transfer Coefficients, *Chem. Eng. J.* **8**(1974)223-226
- [88] W.J. THOMAS, M.J. ADAMS, Measurement of the Diffusion Coefficients of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in Water and Aqueous Solutions of Glycerol, *Trans. Faraday Soc.* **61**(1965)668-673
- [89] K. TÖDHEIDE, E.U. FRANCK, Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im System Kohlendioxid-Wasser bis zu Drucken von 3500 bar, *Z. Physik. Chem. Neue Folge* **37**(1963)387-401
- [90] K.L. TOEWS, R.M. SHROLL, C.M. WAI, N.G. SMART, pH-Defining Equilibrium between Water and Supercritical CO<sub>2</sub>. Influence on SFE of Organics and Metal Chelates, *Anal. Chem.* **67**,<sub>22</sub>(1995)4040-4043
- [91] J.D. THORNTON, Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction, Oxford Science Publ., Vol. 1, Clarendon Press, Oxford (1992)
- [92] A.A. UNVER, D.M. HIMMELBLAU, Diffusion Coefficients of CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, and C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> in Water from 6° to 65°C, *J. Chem. Eng. Data* **9**,<sub>3</sub>(1964)428-431
- [93] A. WESCH, N. DAHMEN, J. SCHÖN, K. EBERT, Grenzflächenspannungen, Tropfengrößen und Kontaktwinkel im Zweiphasensystem H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> bei Temperaturen von 298-333 K und Drücken bis 30 MPa, eingereicht bei: *Chem. Ing. Tech.* (1997)
- [94] A. WESCH, Grenzflächen und Tropfenphänomene in überkritischem Kohlendioxid, Diss. Univ. Heidelberg (1997)
- [95] R. WIEBE, V.L. GADDY, The Solubility in Water of Carbon Dioxide at 50, 75 and 100°C, at Pressures to 700 Atmospheres, *J. Am. Chem. Soc.* **61**(1939)315-318

- [96] R. WIEBE, V.L. GADDY, The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40°C and at Pressures to 500 Atmospheres. Critical Phenomena, J. Am. Chem. Soc. **62**(1940)815-817
- [97] R. WIEBE, V.L. GADDY, Vapor Phase Composition of Carbon Dioxide–Water Mixtures at Various Temperatures and at Pressures to 700 Atmospheres, J. Am. Chem. Soc. **63**(1941)475-477
- [98] R. WIEBE, The Binary System Carbon Dioxide–Water Under Pressure, Chem. Rev. **29**(1941)475-481
- [99] W.G. WHITMAN, The Two-Film Theory of Gas Absorption, Chem. Met. Eng. **29**,4(1923)146-148
- [100] J.D. VAN DER WAALS, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Vol. 2, Barth, Leipzig,(1900)
- [101] J. ZAPPE, A. REEPS, K. WAGNER, N. DAHMEN, Messung und Korrelation von Phasengleichgewichten im System CO<sub>2</sub>/1,3-Butadien, Publikation in Vorbereitung (1997)
- [102] YA.D. ZELVENSKII, The solubility of carbon dioxid under pressure, J. Chem. Ind. [U.S.S.R.] **14**(1937)1250-1257  
russ.: Zurnal chimiceskoj promyslennosti (Moskva) **14**,17-18(1937)1250-1257