

Flensburger Brauerei Emil Petersen GmbH & Co. KG

Einsatz von CO₂ als Kältemittel bei der CO₂-Verflüssigung

Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt,
gefördert unter dem AZ: 19026 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Ing. Ulrich Buchhauser
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff
Gunar Kramp
Henning Laubrock
Werner Sauer

Abschlussbericht

11/95		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt		 UMWELT STIFTUNG	
Az	19026	Referat	21/0	Fördersumme	357.800,00 €
Antragstitel		Einsatz von CO₂ als Kältemittel bei der CO₂-Verflüssigung			
Stichworte		Verfahren; Energie; Reinigung; CO ₂ ; Rückgewinnung; Verflüssigung			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
28 Monate	01.07.2003	31.10.2005	2		
Zwischenberichte	Alle 6 Monate Kurzberichte				
Bewilligungsempfänger	Flensburger Brauerei.			Tel	0461/863-0
	Emil Petersen GmbH & Co. KG			Fax	0461/863-200
	Munketoft 12			Projektleitung	
	D – 24937 Flensburg			Gunar Kramp	
Kooperationspartner	Technische Universität München, Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik				
	York Deutschland GmbH Industriekälte, Flensburg				
	Anton Steinecker Maschinenfabrik GmbH Universität Stuttgart, Institut für Technische Thermodynamik und thermische Verfahrenstechnik				
Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens					
Das bei der alkoholischen Gärung in Brauereien entstehende CO ₂ (Gärungs-CO ₂) wird bisher meist mit zweistufigen Kaskadenkälteanlagen und dem Kältemittel NH ₃ (R 717) verflüssigt. R 717 ist sowohl brennbar als auch giftig. Bei Ersatz von R 717 im Tieftemperaturkreislauf der Kaskadenkälteanlage durch das Kältemittel CO ₂ (R 744) befindet sich das R 717 lediglich im Maschinenraum der Kälteanlage und die R 717-Füllmenge sowie die R 717-gefüllten Leitungswege reduzieren sich. Des weiteren ermöglicht die Verwendung von R 744 zur Verflüssigung von Gärungs-CO ₂ eine höhere CO ₂ -Produktausbeute was zu einer Reduzierung der CO ₂ -Emissionen führt, sowie eine bessere Qualität des verflüssigten Gärungs-CO ₂ .					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt ● An der Bornau 2 ● 49090 Osnabrück ● Tel 0541/9633-0 ● Fax 0541/9633-190					

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die Demonstrationsanlage soll in der Lage sein, abhängig von der Gärungsgasqualität, der gewünschten Produktqualität bzw. der gewünschten Ausbeute den günstigsten Betriebszustand (Betriebsdruck, Kondensationstemperatur etc.) selbstständig zu ermitteln und anzusteuern. Dafür ist ein Simulationsprogramm zu entwickeln, das ausgehend von der Gärungsqualität den optimalen Betriebszustand der Anlage entsprechend der gewünschten CO₂-Produktqualität bzw. der gewünschten Ausbeute und den jeweiligen Energiebedarf berechnet. Hierzu müssen die einzelnen Betriebszustände der Anlage untersucht und sowohl die jeweils erreichbare Qualität des Produkt-CO₂ als auch die erreichbare Ausbeute erfasst werden. Die Untersuchung der einzelnen Betriebszustände soll zum einen anhand von Messungen an der Demonstrationsanlage selbst erfolgen, zum anderen sollen auf der Basis dieser Messergebnisse die Phasengleichgewichte mittels Simulation molekularer Zustände berechnet werden. Im Anschluss daran werden an der Demonstrationsanlage weitere Messungen durchgeführt, um die Simulationsrechnungen mit dem realen System abzugleichen. Um die Übertragbarkeit der ermittelten Ergebnisse auf andere CO₂-Rückgewinnungsanlagen zu überprüfen, sind Kontrollmessungen an CO₂-Rückgewinnungsanlagen anderer Brauereien erforderlich.

Ergebnisse und Diskussion

Die angestrebte rückgewinnbare Masse von 3,5 kg CO₂/hl Kaltwürze (KW) konnte nicht erreicht werden. Die messtechnisch erfasste CO₂-Masse schwankte zwischen 3 und 3,3 kg CO₂/hl KW. Grund dafür ist die mangelnde Speicherkapazität des CO₂-Lagertanks, wodurch bei Erreichen des maximalen Füllstandes überschüssiges CO₂ in die Umgebung abgeblasen wird. Dennoch liegen die Massen deutlich über den maximal 2,5 kg/hl KW, die mit herkömmlichen Anlagen zurückgewonnen werden können.

Für die Reinheit im flüssigen CO₂ wurde zu Beginn des Projektes ein Grenzwert von 5 ppm Sauerstoff gesetzt, der den aktuellen Qualitätsanforderungen an CO₂ aus dem Gashandel entspricht. Im Vorfeld wurde als Rahmenbedingung eine Verdampfungstemperatur der Zentralkälteanlage von 263 K vorausgesetzt das einer Verflüssigungstemperatur im Niedertemperaturkreislauf von 265 K entspricht. Die in der Brauerei installierte Zentralkälteanlage wurde allerdings mit einer Verdampfungstemperatur von 269 K betrieben, dies führte zu einer Verflüssigungstemperatur des Niedertemperaturkreislaufes von 271 K. Bei diesen Bedingungen wurde die geforderte O₂-Konzentration von 5 ppm nur erreicht, wenn dafür die rückgewinnbare Menge auf etwa 2,6 – 2,8 kg CO₂/hl KW gesenkt wurde. Bei der Rückgewinnung der maximal möglichen Menge waren ca. 27 ppm O₂ im CO₂ gelöst. Bei einer Verflüssigungstemperatur der Zentralkälteanlage von 263 K und der Rückgewinnung von Gärungs-CO₂ in Höhe von 3,1 kg CO₂/hl KW konnte die O₂-Konzentration auf 8 ppm im flüssigen CO₂ gesenkt werden, was noch leicht über der angestrebten Reinheit liegt. Da im Brauereibetrieb allerdings eine maximale Konzentration von 30 ppm O₂ im CO₂ zulässig sind, ohne eine Gefährdung des Bieres darzustellen wurden die weiteren Versuche hinsichtlich dieser Grenze bewertet.

Die Praxisversuche an der Pilotanlage ergaben einen erheblichen Einfluss weiterer Rahmenbedingungen wie dem Anlagendruck der CO₂-Rückgewinnungsanlage, dem Rückgewinnungszeitpunkt und dem Betrieb der Inertgasblasenheizung.

Das Ziel der selbstständig auf Veränderungen reagierenden Rückgewinnungsanlage konnte nicht erreicht werden. Die O₂-Konzentration im CO₂ nach dem Gärtank konnte nicht ausreichend genau erfasst werden. Keines der auf dem Markt erhältlichen Messsysteme zur Bestimmung von O₂ in Gasen konnte bei den vorgegebenen Rahmenbedingungen die Konzentration exakt bestimmen, wodurch eine Steuerung der Anlage über die Eingangsreinheit des CO₂ nicht realisiert werden konnte.

Allerdings konnten die Zielvorgaben des Projektes bei einem konstanten Betrieb der Anlage erreicht werden. Vor diesem Hintergrund und dem kurzen Zeitrahmen für die geplanten Versuche, der aufgrund von baulichen Verzögerungen zustande kam, wurden die Untersuchungen, in Abstimmung aller beteiligten Projektpartner, hinsichtlich der Automation eingestellt.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie (TU München):

Veröffentlichungen:

Buchhauser, U.: Decreasing of the CO₂-Emissions by a new CO₂-recovery system for fermentation plants. Fachvortrag auf Fachtagung der Alexander von Humboldt Stiftung, Nachhaltigkeit für Mensch und Umwelt im Spannungsfeld Wissenschaft-Wirtschaft-Politik, Timisoara, Rumänien, 2004

Grosser, A.: Bericht über das Projekt, Der Weihenstephaner 2/2003, Hans Carl Fach Verlag, Nürnberg, 2003

N.N.: Einsatz von CO₂ als Kältemittel, Kurzbericht, Brauwelt 6/7 2003, Hans Carl Fach Verlag, Nürnberg, 2003

Fachvorträge:

Buchhauser, U., Härtl, M.: Vortrag auf 38. Technologischem Seminar 2005 in Weihenstephan (500 Teilnehmer)

Buchhauser, U.: Vortrag und Poster im Rahmen der Alexander von Humboldt Fachtagung „Nachhaltigkeit für Mensch und Umwelt im Spannungsfeld Wissenschaft – Wirtschaft – Politik“ zum Wissenschaftlichen Neuaufbau in Süd – Osteuropa.

Härtl, M.: Poster - Präsentation der Gasanalytik auf EBC – Kongress 2005, Prag

Krones AG:

Steinecker, A.: Revival of CO₂ as a refrigerant, Brewing and Distilling International 08/04, Brewery Traders Publications, 2004

Fazit

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde systematisch am Erreichen der Zielsetzung gearbeitet, und neue Erkenntnisse für den Einsatz von CO₂ als Kältemittel bei der CO₂-Rückgewinnung wurden gefunden. Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten konzentrierten sich auf das analytische Erforschen der benötigten Rahmendingungen für die Rückgewinnung und die damit verbundene Reinheit und Menge des zurückgewonnenen CO₂.

Das Ziel der Rückgewinnung einer erhöhten CO₂-Menge mit ausreichender Qualität wurde erreicht, auch wenn keine automatische Steuerung der Anlage realisiert werden konnte.

Inhaltsverzeichnis

<i>1 Zusammenfassung</i>	8
<i>2 Einleitung</i>	11
<i>3 Thermodynamische Grundlagen von Reingasen in Mischungen</i>	14
3.1 Phasenverhalten von O ₂ und N ₂ im jeweiligen binären Gemisch mit CO ₂	14
3.2 Phasenverhalten von O ₂ und N ₂ im ternären Gemisch mit CO ₂	15
<i>4 Grundlagen der Gasprobenahme und Gasanalytik</i>	17
4.1 Probenahme und Transport.....	17
4.2 Funktionsweise eines Gaschromatographen.....	19
4.3 Funktionsweise eines Heliumionisationsdetektor.....	20
4.4 Funktionsweise eines Massenspektrometers.....	20
<i>5 Anlagenaufbau</i>	21
5.1 Bisheriges Verfahren zur CO₂-Rückgewinnung	23
5.1.1 Auswirkungen der Schaumwarneinrichtung auf den CO ₂ -Rückgewinnungsprozess.....	23
5.1.2 Auswirkungen eines Gaswäschers auf den CO ₂ -Rückgewinnungsprozess.....	23
5.1.3 Auswirkungen der Kompressoren auf den CO ₂ -Rückgewinnungsprozess.....	24
5.1.4 Auswirkungen der Trockner auf den CO ₂ -Rückgewinnungsprozess.....	25
5.1.5 Auswirkungen der Reiniger auf den CO ₂ -Rückgewinnungsprozess.....	26
5.1.6 Auswirkungen des Verflüssigers auf den CO ₂ -Rückgewinnungsprozess.....	29
5.2 Neu entwickelte Komponenten zur Verbesserung der CO₂-Rückgewinnung	30
5.2.1 Auswirkungen der Kaskadenkälteanlage auf den CO ₂ -Rückgewinnungsprozess.....	30
5.2.2 Auswirkungen der Inertgasblase auf den CO ₂ -Rückgewinnungsprozess.....	31
<i>6 Auswirkungen verschiedener Prozessparameter auf die CO₂-Reinheit</i>	33
6.1 Inertgasblasenheizung.....	34
6.2 Inertgasabführung aus der Inertgasblase.....	35
6.3 Verdampfungstemperatur der Zentralkälteanlage.....	35
6.4 Verflüssigungsdruck in der CO ₂ -Rückgewinnungsanlage.....	37
6.5 Rückgewinnungszeitpunkt.....	38
<i>7 Fazit</i>	40
<i>8 Veröffentlichungen</i>	42
<i>9 Literaturverzeichnis</i>	44
<i>Anhang</i>	45
<i>A 1 RI-Fliessschema der Tieftemperaturkälteanlage mit sämtlichen Messstellen</i>	46
<i>A 2 RI-Fliessschema des Gaswäschers mit den installierten Messstellen</i>	47
<i>A 3 RI-Fliessschema der Kompressoren der CO₂-Rückgewinnungsanlage mit den installierten Messstellen</i>	48
<i>A 4 RI-Fliessschema der Trockner und Reiniger Kolonnen der CO₂-Rückgewinnungsanlage mit den installierten Messstellen</i>	49
<i>A 5 RI-Fliessschema der CO₂-Lagertanks mit den installierten Messstellen</i>	50

<i>B Thermodynamic Models for Vapour-Liquid Equilibra of the Ternary Mixture Nitrogen+Oxygen+Carbon Dioxid from – 55 °C to – 20 °C.....</i>	<i>51</i>
---	-----------

Abbildungsverzeichnis

<i>Abb. 2.1 Volumetrische Kälteleistungen verschiedener Kältemittel</i>	<i>12</i>
<i>Abb. 3.1 O₂-Konzentration in flüssigem CO₂ abhängig von Druck und Temperatur</i>	<i>14</i>
<i>Abb. 3.2 Löslichkeiten von O₂ und N₂ in flüssigem CO₂.....</i>	<i>15</i>
<i>Abb. 4.1 Rohgastransportbeutel.....</i>	<i>18</i>
<i>Abb. 4.2 Druckgasbehälter.....</i>	<i>18</i>
<i>Abb. 4.3 Spezialbehälter für den Probenransport von flüssigem CO₂.....</i>	<i>19</i>
<i>Abb. 5.1 Versuchsanlage zur CO₂-Rückgewinnung.....</i>	<i>21</i>
<i>Abb. 5.2 Schematische Darstellung des CO₂-Rückgewinnungsverfahrens.....</i>	<i>22</i>
<i>Abb. 5.3 Darstellung der Konzentrationen von Inhaltsstoffen vor und nach dem Gaswäscher... </i>	<i>24</i>
<i>Abb. 5.4 Absinken der Wasserkonzentration im Gas nach dem Kompressor.....</i>	<i>25</i>
<i>Abb. 5.5 Wassergehalt nach dem Trockner.....</i>	<i>26</i>
<i>Abb. 5.6 Abnahme der DMS Konzentration während der Verweilzeit im Reiniger.....</i>	<i>26</i>
<i>Abb. 5.7 Verlauf der COS-Konzentration während des Rückgewinnungsprozesses.....</i>	<i>27</i>
<i>Abb. 5.8 Versuchsreaktor zur Untersuchung der COS-Bildung.....</i>	<i>28</i>
<i>Abb. 5.9 Fließschema einer Kaskadenkälteanlage.....</i>	<i>30</i>
<i>Abb. 5.10 Niedertemperaturstufe an der Versuchsanlage.....</i>	<i>31</i>
<i>Abb. 5.11 Schemazeichnung der Inertgasblase.....</i>	<i>31</i>
<i>Abb. 5.12 Inertgasblase an der Versuchsanlage.....</i>	<i>32</i>
<i>Abb. 6.1 Eingangreinheit des Gärungs-CO₂ abhängig vom Rückgewinnungszeitpunkt.....</i>	<i>33</i>
<i>Abb. 6.2 Einfluss der Blasenheizung auf den O₂-Gehalt.....</i>	<i>35</i>
<i>Abb. 6.3 Einfluss der Verdampfungstemperatur der Zentralkälte auf die Reinheit des CO₂.....</i>	<i>36</i>
<i>Abb. 6.4 Einfluss des Verflüssigungsdrucks auf die CO₂-Reinheit.....</i>	<i>37</i>
<i>Abb. 6.5 Erreichte CO₂-Rückgewinnung bei verschiedenen Anfangszeitpunkten.....</i>	<i>38</i>
<i>Abb. 6.6 O₂-Konzentration in Abhängigkeit des Rückgewinnungszeitpunktes.....</i>	<i>39</i>
<i>Abb. 7.1 Differenz der rückgewonnenen Menge an CO₂ zum Verbrauch.....</i>	<i>41</i>

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 3.1 Maximale theoretische Konzentration von CO₂ im Phasengleichgewicht abhängig von der Temperatur</i>	<i>16</i>
--	-----------

Abkürzungen und Definitionen

Abkürzungen

KW	Kaltwürze; Abfiltriertes Gemisch aus Malz und Wasser das durch Vergärung zu Bier wird
GC/MS	Gaschromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer
DMS	Dimethylsulfid; Gemüseähnlicher, unerwünschter Aromastoff in Würze und Bier
COS	Carbonylsulfid; Schwefelverbindung die bei Wasserkontakt zu H ₂ S umgewandelt wird und damit zu einem unerwünschten Aromastoff

Definitionen

Begriff	Definition
Adsorbens	In der Regel wasserunlösliche poröse Materialien, die aufgrund ihrer großen Oberfläche Wasser oder andere
Adsorption	Moleküle durch physische Kräfte an sich binden Anlagerung eines Atoms oder Moleküls aus einer Gas- oder Flüssigphase an einer inneren Oberfläche eines Adsorbens
Anstellen	Zusammenführung von Würze und Hefe im mit CO ₂ vorgereinigten Gärtank
Binäres / Ternäres Gemisch	Gemisch aus zwei bzw. drei verschiedenen Substanzen unabhängig vom jeweiligen Aggregatzustand
Hefemetabolismus	Stoffwechselforgänge in Hefen
Permanent- Inertgas	Gase, die sehr reaktionsträge (inert) sind, sich also an nur wenigen chemischen Reaktionen beteiligen und unter Normalbedingungen kaum verflüssigbar sind.
Septum	Gasundurchlässige Abtrennung am Einlass eines Gasbeutels

1 Zusammenfassung

Die Brauereiindustrie hat einen großen Bedarf an CO₂, um die hohen Qualitätsanforderungen der Verbraucher hinsichtlich der Bierstabilität zu erfüllen. Aktuell wird dieser Bedarf hauptsächlich durch Zukauf von technischem CO₂ gedeckt. Zeitgleich werden bei der alkoholischen Gärung bis zu 3,5 kg CO₂/hl KW freigesetzt. Dieses wird bislang nur unzureichend zurückgewonnen, da die aus dem Kopfraum des Gärtanks mitgerissenen Permanentgase O₂ und N₂ nur schwer abzutrennen sind. Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde ein Verfahren zur verbesserten Aufreinigung von Gärungs-CO₂ entwickelt.

Die Entwicklung umfasste die Erweiterung des aktuellen Rückgewinnungsprozesses hinsichtlich der Abtrennung der sogenannten Permanentgase. Als Grundlage diente dafür die theoretische Modellierung des ternären Gemisches CO₂, N₂, O₂ des Institutes für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart. Die Berechnungen ergaben eine zunehmende Aufreinigung des flüssigen CO₂ durch eine Konzentrationsabnahme der Permanentgase mit abnehmender Temperatur. Zur Praktischen Nutzung dieser Ergebnisse wurde eine Kaskadenkälteanlage zur Bereitstellung der benötigten Verflüssigungstemperatur eingesetzt. Als Kältemittel dient CO₂ aufgrund der hervorragenden Eigenschaften im Temperaturbereich von – 35 °C - - 50 °C.

Die Versuchsanlage wurde in den laufenden Betrieb der Flensburger Brauerei Emil Petersen GmbH & Co. KG integriert. Die Auswirkungen verschiedener Rahmenparameter der Rückgewinnung auf die Reinheit des zurückgewonnenen CO₂ konnten so untersucht werden. Hierfür wurden zahlreiche Messstellen in die Rückgewinnungsanlage integriert. Zusätzlich wurden laufend Proben genommen und am GC/MS am Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmitteltechnologie in Freising auf Verunreinigungen untersucht.

Die Rückgewinnung einer erhöhten Masse an CO₂, bei gleicher Reinheit wie technisch gewonnenes CO₂ auf Basis der im Vorfeld theoretisch ermittelten Verflüssigungstemperatur des Gärungs-CO₂ von – 45°C - -52 °C konnte an der Versuchsanlage nicht realisiert werden. Die hierfür notwendige Verdampfungstemperatur der Niedertemperaturstufe der Kälteanlage von – 10 °C lies sich in der Brauerei nicht über einen längeren Zeitraum garantieren. Bei einem längeren Betrieb auf diesem Niveau kam es zu Eisbildung in den Lagertanks, was das Produkt nachhaltig schädigte. Daher wurde die Zentralkälte lediglich mit – 4 °C als Verdampfungstemperatur betrieben. Daher konnte das Gärungs-CO₂ nicht tief genug abgekühlt werden, was eine geringere Aufreinigung zur Folge hatte. Als maximaler Grenzwert für die O₂-Konzentration wurde daher die hinsichtlich der Qualität des Produktes Bier maximal zulässige Konzentration von 30 ppm angenommen.

Da der vorhandene CO₂-Lagertank für die Rückgewinnungsmenge der alten Anlage, mit dem Start der Rückgewinnung 24 h nach Gärungsbeginn, ausgelegt war wurde am Ende der Woche wenn die Haupt-CO₂-Verbraucher wie z.B. die Abfüllanlage vom Netz gehen schnell die maximale Füllmenge erreicht. Bedingt durch das Fehlen eines Durchflussmessers an der Abblasleitung des CO₂-Tanks konnte die Menge die während dieser Zeit abgeblasen wurde nicht exakt ermittelt werden.

Bei Betrieb der Zentralkälteanlage mit einer Verdampfungstemperatur von – 10 °C konnte ein Zugewinn von etwa 30 – 60 mass.-% bei einer O₂-Konzentration von 8 ppm realisiert werden. Das gesteckte Ziel einer O₂-Konzentration von maximal 5 ppm konnte, bei einer Verdampfungstemperatur von – 4 °C, erreicht werden, bei der Rückgewinnung über den normalen Zeitraum hinweg. Bei Beginn der Rückgewinnung nach 24 h konnte auch unter diesen Bedingungen eine Konzentration des Sauerstoffes unter 5 ppm ohne Mengeneinbußen realisiert werden. Mit Beginn der Rückgewinnung bereits 20 h nach dem Anstellen konnte eine Rückgewinnung von etwa 2,9 kg CO₂ / hl KW bei einer Reinheit von 19 ppm realisiert werden. Dadurch konnte die Menge von den bisher maximal möglichen 2,2 kg CO₂ / hl KW um ca. 24 % gesteigert werden. Um CO₂ mit einer aus qualitativen Gesichtspunkten ausreichenden Reinheit zu erzeugen konnte der Rückgewinnungszeitpunkt auf 18 h nach Beginn der Gärung gesenkt werden. Dabei konnte eine Menge von 3 – 3,4 kg CO₂/hl KW mit ausreichender Qualität zurückgewonnen werden. Dies entspricht einem Zugewinn von etwa 28 – 65 % gegenüber den aktuell realisierbaren 2,2 kg CO₂ /hl KW.

Positive Einflüsse auf die Qualität des CO₂ konnten ebenfalls durch die Veränderung anderer Rahmenbedingungen erzielt werden. Wichtig ist dabei die Verdampfungstemperatur der Zentralkälteanlage. Beträgt diese wie im Projekt geplant – 10 °C sinkt der O₂-Gehalt um bis zu 70 %, wie in entsprechenden Versuchsreihen nachgewiesen wurde.

Der Verflüssigungsdruck des Gärungs-CO₂ in der Rückgewinnungsanlage wirkt sich auf die Reinheit wie im Vorfeld vermutet stark aus. So sinkt der O₂-Gehalt als Leitparameter für die Reinheit bei Beginn der Rückgewinnung nach 18 h von 30 ppm auf 19 ppm.

Zentraler Punkt des Verfahrens ist die Inertgasblase in der die Permanentgase aus dem flüssigen CO₂ entweichen. Der Betrieb der drei in der Blase eingebauten Heizstränge bewirkt ein sinken des O₂-Gehaltes um bis zu 20 %.

Das geplante vollautomatische Anfahren der optimalen Betriebszustände aufgrund der Eingangsreinheit des Gärungs-CO₂ konnte nicht realisiert werden. Es wurden die gängigen Nachweissysteme hinsichtlich der O₂-Konzentration in Gasen getestet. Die Ergebnisse wurden mit den Analysen von zeitgleich genommenen Gasproben am GC/MS verglichen. Dies ergab, dass keines der eingesetzten automatischen Messverfahren für eine Steuerung ausreichend exakte Daten liefert.

Die in der Inertgasblase freigesetzten Gase werden über eine Abblasleitung entfernt. Die Menge der abgeführten Gase aus der Blase übt nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Reinheit aus.

Bei der Durchführung des Projektes waren folgende Kooperationspartner beteiligt:

- Flensburger Brauerei Emil Petersen GmbH & Co. KG
- TU München, Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie
- Krones AG
- York Industriekälte GmbH & Co. KG
- Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart

Das Forschungsprojekt „Einsatz von CO₂ als Kältemittel bei der CO₂-Verflüssigung“ mit dem Aktenzeichen 19026 wurde im Zeitraum von 01/03 bis 10/05 durchgeführt und von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert.

2 Einleitung

CO₂ ist nicht nur ein schädliches Klimagas, sondern in der Brauereiindustrie ein immer wichtiger werdender Hilfs- und Zusatzstoff. Die Brauereien sind daher auch ein großer Abnehmer von technisch gewonnenem CO₂. Benötigt wird CO₂ um die gestiegenen Qualitätsanforderungen, so z.B. eine Mindesthaltbarkeit des Bieres von bis zu einem Jahr, der Verbraucher erfüllen zu können. Sauerstofffreies Arbeiten ist daher unerlässlich, weswegen gasförmiges CO₂ in vielen Verfahrensschritten als Pufferschicht zwischen das Produkt und die Umgebungsluft gebracht wird. Dieser Bedarf kann bislang kaum aus eigener Produktion gedeckt werden. Daher musste bislang CO₂ zugekauft werden. Um sich den aktuellen Marktanforderungen besser anpassen zu können erweitern immer mehr Brauereien ihr Portfolio um alkoholfreie, kohlenensäurehaltige Getränke oder alkoholfreies Bier. Der hier entstehende zusätzliche Bedarf an CO₂ muss ebenfalls durch Zukauf abgedeckt werden.

CO₂ entsteht bei der alkoholischen Gärung im Hefemetabolismus aus den in der Würze enthaltenen Zuckern. Üblicherweise wird eine Würze mit 12,5 mass.-% Extrakt bis zu einem Restextrakt von 3,5 mass. % vergoren. Aus 2,0665 g Zuckern entstehen 1 g Alkohol, 0,9565 g CO₂ und 0,11 g Hefe [1]. So entstehen während der Gärung aus 1 hl Kaltwürze 4,5 kg CO₂ von denen ca. 3,5 kg entweichen. Bislang können lediglich etwa 2,2 kg CO₂/hl KW zurückgewonnen werden. Das CO₂ ist unmittelbar nach der Gärung stark verunreinigt. So entstehen neben Ethanol noch eine Vielzahl weiterer Verbindungen wie Schwefelkomponenten (H₂S, DMS und SO₂) und organische Verbindungen (Aldehyde, Ester, Ether und Ketone). Zusätzlich ist das CO₂ mit den sogenannten Permanentgasen verunreinigt. Diese stammen aus der im Gärtank anfangs vorliegenden Umgebungsluft. Da Permanentgase nur sehr schwer abzutrennen sind stellen diese auch den begrenzenden Faktor für die Rückgewinnung dar. Um eine Erhöhung der rückgewinnbaren Masse zu erzielen müssen die Permanentgase besser abgetrennt werden. Bislang mussten etwa 24 h, bis die O₂ und N₂ Konzentrationen im CO₂ weit genug gesunken waren, gewartet werden ehe mit der Rückgewinnung begonnen werden konnte.

Das derzeit marktübliche Verfahren der CO₂-Aufreinigung ist das sogenannte Strippingverfahren. Dabei wird dem zu reinigenden flüssigen CO₂ hochreines gasförmiges CO₂ im Gegenstrom geführt. Auf diese Weise werden die im CO₂ gelösten Permanentgase entfernt.

Im Gegensatz dazu wurde im Rahmen des Projektes eine Verfahren entwickelt bei dem aufgrund der sinkenden Löslichkeiten in flüssigem CO₂ bei abnehmender Temperatur die Permanentgase selbsttätig entweichen. Am Institut für Technische Thermodynamik und

thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart wurde durch Modellierungen des ternären Gemisches CO₂, N₂, O₂ nachgewiesen, dass die Löslichkeiten von O₂ und N₂ mit abnehmenden Temperaturen des flüssigen CO₂ sinken und damit eine Selbstreinigung stattfindet. Das neu entwickelte Verfahren nutzt diesen Effekt dadurch aus, dass die zentrale Kälteanlage der Brauerei um eine Niedertemperaturstufe erweitert wurde. Das ermöglicht die Verflüssigung des CO₂ bei Temperaturen zwischen – 37 °C und – 52 °C im Gegensatz zu den herkömmlichen Systemen die bei – 35 °C verflüssigen. Zusätzlich wird das CO₂ unterkühlt und die Unterkühlung im Inertgasblasenbehälter durch die eingebrachten Heizstränge wieder aufgehoben. Daraus resultiert eine Reinheit des CO₂ von bis zu 99,995 % bei einer Eingangsreinheit von etwa 95 %.

Ein weiteres Novum ist der Einsatz von CO₂ als Kältemittel in der Niedertemperaturstufe der Kaskadenkälteanlage. Ein Hauptgrund hierfür ist die volumetrische Kälteleistung von CO₂ (Abb. 3.1). [2]

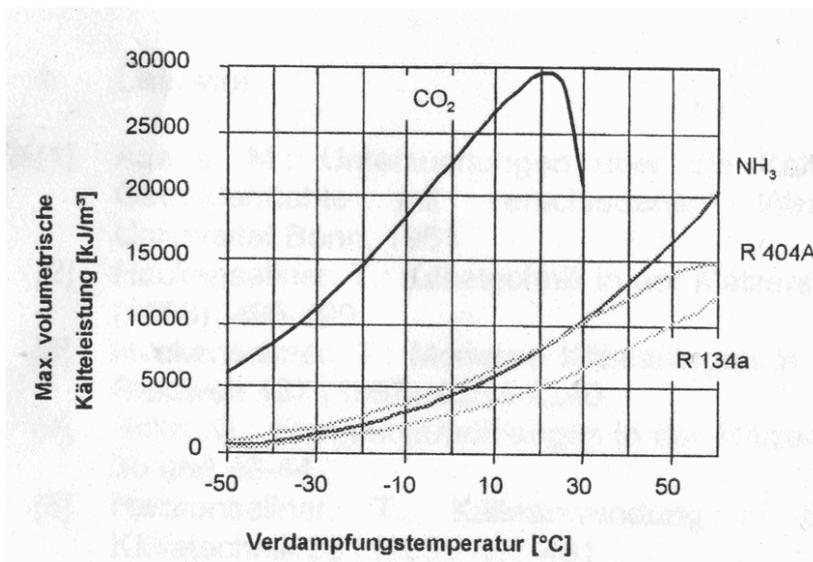


Abb. 2.1 Volumetrische Kälteleistungen verschiedener Kältemittel

Dadurch kann bei den herrschenden Bedingungen (-37 °C - -52 °C) in einem optimalen Druckbereich von 10 – 15 bar gearbeitet werden. Hinsichtlich der Betriebssicherheit ist CO₂ ebenfalls sehr gut geeignet, da es weder brennbar noch toxisch ist. Für das Produkt besteht im Falle einer Leckage zwischen dem Kühlkreislauf und dem Produktkreislauf kein Problem, da das Kältemittel keine Beeinträchtigung der Produktqualität darstellt.

Das Ziel des Projektes ist es durch das neue Rückgewinnungsverfahren die rückgewinnbare Menge an Gärungs-CO₂ zu erhöhen und dadurch auch kleineren Brauereien eine Alternative zum Zukauf von CO₂ zu bieten. Aufgrund der aktuellen und anhaltenden Umweltdiskussion besteht auch ein Handlungsbedarf bei kleineren Unternehmen.

Für die Kooperationspartner ergeben sich im einzelnen folgende Zielsetzungen:

Mit dem neuartigen Verfahren zur CO₂-Rückgewinnung möchte die Krones AG ihr bereits bestehendes Portfolio erweitern um so in der Lage zu sein ein möglichst vollständiges Gesamtkonzept für Brauereien anbieten zu können. Zusätzlich ist die Krones AG stets bemüht durch neue Technologien den Brauprozess möglichst umwelt- und ressourcenschonend zu gestalten.

Die Firma York Kältetechnik GmbH besitzt jahrelange Erfahrung im Bereich der Kältetechnik. Besonders interessiert ist man am Verhalten von CO₂ beim Einsatz in Kaskadenkälteanlagen.

Die Flensburger Brauerei Emil Petersen GmbH & Co KG ist als mittelständische Brauerei mit einem breiten Getränke-Portfolio stark an Neuerungen interessiert die den Brauprozess wirtschaftlicher und ressourcenschonender machen.

Übergeordnetes Ziel der beteiligten Industriepartner ist die mittel- und langfristige Standortsicherung der bestehenden Arbeitsplätze. Durch ein neues Produkt soll die Unternehmenssicherheit verbessert werden.

Das Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart hat theoretisch eine sinkende Löslichkeit von O₂ und N₂ in tiefkaltem CO₂ errechnet. Der praktische Nachweis würde weitere Untersuchungen hinsichtlich dieses Gemisches ermöglichen.

Der Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie an der TU München-Weihenstephan verfolgt das wissenschaftliche Ziel, durch das neuartige Rückgewinnungsverfahren qualitativ hochwertiges CO₂ aus brauereieigener Produktion zu erzeugen. Dies würde neben der CO₂-Emissionsminderung auch die Gefahr der Fremdfektion senken. Voraussetzung für das Erreichen dieser Ziele ist der Nachweis folgender Punkte:

- Der Löslichkeitskoeffizient der Permanentgase sinkt in tiefkaltem CO₂ mit sinkenden Flüssigkeitstemperaturen.
- Die Rückgewinnung kann zu einem früheren Zeitpunkt nach Beginn der Gärung durchgeführt werden, was eine Erhöhung der rückgewinnbaren Menge bedeutet.
- Das Rückgewinnungsverfahren kann sowohl hinsichtlich der CO₂-Qualität, als auch wirtschaftlich in Konkurrenz zu dem auf dem Markt erhältlichen Fremd-CO₂ treten.

3 Thermodynamische Grundlagen von Reingasen in Mischungen

3.1 Phasenverhalten von O₂ und N₂ im jeweiligen binären Gemisch mit CO₂

Wie aus Abbildung 4.1, nach Messungen von Fedenslund und Sather [3], zu sehen ist, nimmt die O₂-Konzentration in der flüssigen Phase eines CO₂-O₂-Gemisches sowohl mit steigendem Druck als auch mit sinkender Temperatur zu.

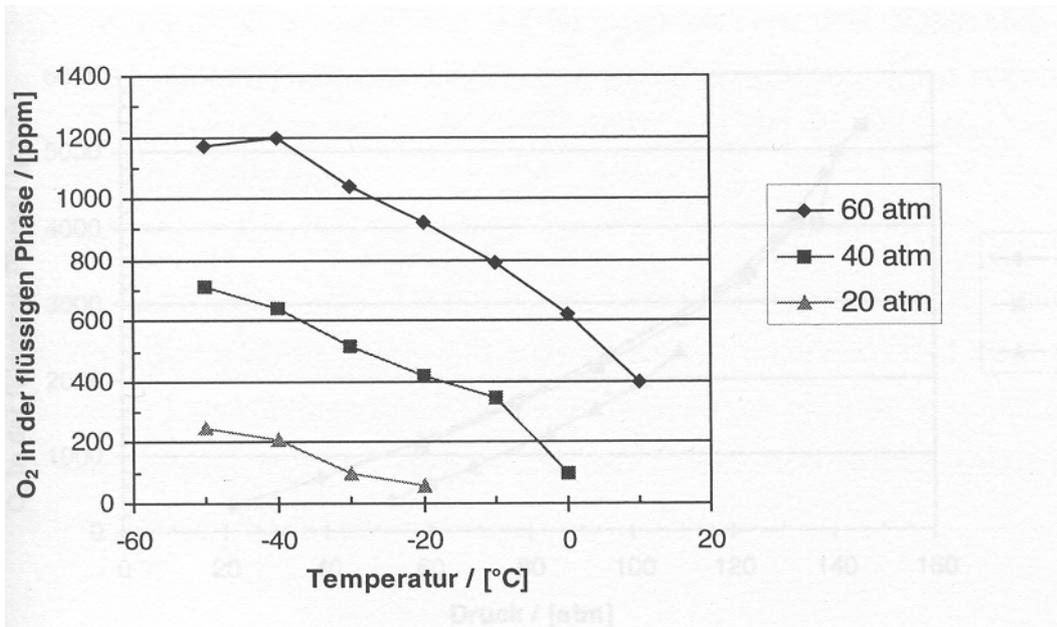


Abb. 3.1 O₂-Konzentration in flüssigem CO₂ abhängig von Druck und Temperatur

Dies bestätigen auch Messungen von Zenner und Dana sowie Simulationen des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes, basierend auf der Redlich-Kwong-Soave-Gleichung [3,4]

Die Simulationen des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes am ITT in Stuttgart zeigen, dass die binären Gemische CO₂-O₂ und CO₂-N₂ ein sehr ähnliches Löslichkeitsverhalten des O₂ bzw. des N₂ in flüssigem CO₂ besitzen. Für beide binären Gemische gilt: Die O₂- bzw. N₂-Konzentration in der flüssigen Phase ist um so höher, je höher der Druck und je niedriger die Temperatur ist.

3.2 Phasenverhalten von O₂ und N₂ im ternären Gemisch mit CO₂

Bemerkenswert ist allerdings, dass sich im ternären Gemisch CO₂-O₂-N₂ in der Flüssigphase O₂ nur geringfügig besser löst als N₂, wie Abbildung 4.2 verdeutlicht. [3] In der Auswertung der Versuche wurde daher für O₂ und N₂ die gleiche Löslichkeit in der Flüssigphase des ternären Gemisches angenommen.

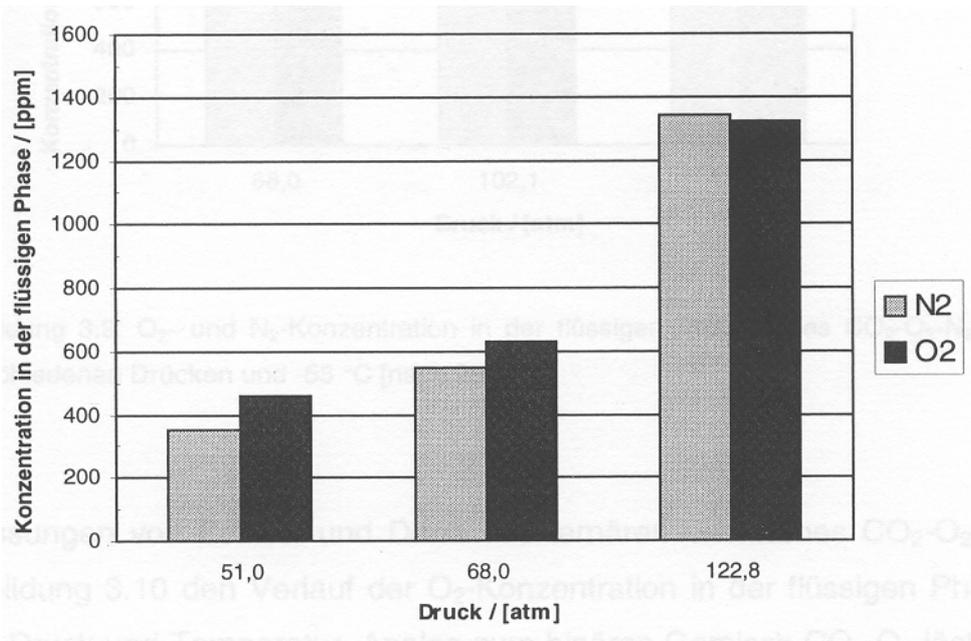


Abb. 3.2 Löslichkeiten von O₂ und N₂ in flüssigem CO₂

Bei den Simulationen am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart wurden sowohl die Peng-Robinson Zustandsgleichung als auch das Henry Modell untersucht, um das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Gemisches zu beschreiben. Die bekannten Erfahrungswerte hinsichtlich der drei binären Gemische wurden zu Grunde gelegt. Bei der Simulation der Ergebnisse wurde erkannt, dass die Peng-Robinson Zustandsgleichung in dem angestrebten Bereich der CO₂-Reinheit nicht ausreichend genaue Daten liefert. Zu einem besseren Ergebnis kamen die Berechnungen mittels des Henry Modells, das eine theoretische Berechnung der Konzentrationen der Gase ermöglicht.

So wurde theoretisch die maximale CO₂-Konzentration in der flüssigen, sowie der dampfförmigen Phase errechnet. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse für die einzelnen Temperaturen zusammengefasst.

Tabelle 3.1 Maximale theoretische Konzentration von CO₂ im Phasengleichgewicht abhängig von der Temperatur

$T/^\circ\text{C}$	x_{CO_2}	y_{CO_2}
-20	0,994	0,872
-35	0,995	0,811
-55	0,996	0,706

Des Weiteren wurden sowohl ein Programm zur Simulation der Reinheit mittels der Peng-Robinson Zustandsgleichung geschrieben, als auch zur Reinheitsbestimmung über die Henry-Gleichung. Beide Programme sind auf der beigefügten CD zu finden. Da wie bereits erwähnt die Peng-Robinson Zustandsgleichung für den benötigten Fall unzureichend genaue Daten liefert wird eine auf eine eingehende Beschreibung verzichtet.

Das Programm zur Berechnung der Reinheit über das Henry Model ist auf der CD als Excel-Mappe unter der Bezeichnung VLE (Vapour-Liquid Equilibra) zu finden. Zur Berechnung muss nur im Menü aus der Liste diejenige Variante gewählt werden, die die bekannten Größen enthält. Die Werte werden dann in die entsprechende Spalte auf der linken Seite eingetragen und der gesuchte Wert ist dann auf der rechten Seite in der entsprechenden Spalte abzulesen.

Das genaue Vorgehen für die Simulationen und die theoretischen Berechnungen, sowie die graphische Darstellungen der Ergebnisse ist in Anlage 2, den „Thermodynamic Models for Vapour-Liquid Equilibra of the Ternary Mixture Nitrogen+Oxygen+Carbon Dioxid from – 55 to – 20 °C“ nachzulesen.

4 Grundlagen der Gasprobenahme und Gasanalytik

Zur Analyse der an der Versuchsanlage entnommenen Gasproben wurde ein GC/MS am Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie speziell für den Spurennachweis von Verunreinigungen und besonders des Permanentgases O₂ eingerichtet. Für den Nachweis von Sauerstoff wurde daher zusätzlich ein HID installiert. Im Massenspektrometer hingegen werden organische Substanzen nachgewiesen.

In Anlage A1 sind alle in den Prozessen eingebauten Messstellen eingezeichnet.

4.1 Probenahme und Transport

Zur optimalen Überwachung des Rückgewinnungsprozesses wurden an der Versuchsanlage Messfühler zur Erfassung von Prozessdrücken, Massenströmen, Temperaturen und elektrischer Leistung installiert. Dadurch konnten die Versuche hinsichtlich der Auswirkungen auf das Gesamtsystem überwacht werden.

Um die Messwerte, die vor allem bei der Sauerstoffmessung mit Fehlern behaftet waren, zu verifizieren wurden in regelmäßigen Abständen Proben an der Rückgewinnungsanlage gezogen und mittels des GC/MS am Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie, sowie stichprobenweise in den Laboren des Zentralinstitutes für Ernährungs- und Lebensmittelforschung (ZIEL) analysiert.

Da die an der Versuchsanlage in Flensburg gezogen Proben besonders hinsichtlich des O₂-Gehaltes sehr empfindlich waren, musste ein passendes Transportsystem entwickelt werden, um die Proben am Lehrstuhl analysieren zu können. Dabei musste sowohl auf die Undurchlässigkeit hinsichtlich der teils sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen der Probengase geachtet werden, als auch auf die unterschiedlichen Zustände der entnommenen Proben.

Das Rohgas zur Ermittlung der Eingangsreinheiten des CO₂ wurde aufgrund des geringen Gasdruckes in den Gärtanks über eine Pumpe, die für einen konstanten Fluss sorgte in spezielle Beutel (Abb. 5.1) geführt. Zur Verhinderung von Kontaminationen wurde das Gas mittels einer Injektionsnadel über ein Septum in die Gasbeutel geleitet. Eine Rückschlagklappe am Einlass verhindert ein Zurückströmen des Gases. Eine Veränderung der O₂-Konzentration findet, bedingt durch die verwendeten Materialien in Höhe von ca. 1 ppm/d statt. Da das aus dem Gärkeller kommende Gas eine O₂-Konzentration von etwa

2500 ppm aufweist und die Proben max. 2 Tage nach Probenahme analysiert wurden dieser Eintrag jedoch vernachlässigt werden.



Abb. 4.1 Rohgastransportbeutel

Die Verifizierung der Daten war von besonderem Interesse, da sämtliche an der Versuchsanlage installierten Messgeräte unzureichende Werte lieferten. Es wurden sowohl ein Gerät eingesetzt das auf Basis der Infrarotspektrometrie arbeitet, als auch eine magnetodynamische Messzelle, sowie eine amperometrische Messzelle getestet. Alle Geräte lieferten ähnlich ungenaue Werte. Als Hauptproblem wurde erkannt, dass bei Betrieb beider Kompressoren der Rückgewinnungsanlage ein Unterdruck in der Gasleitung, an der die Geräte installiert wurden, entstand. Dadurch gelangte Umgebungsluft die die erfassten Ergebnisse verfälschte in das System. Auch nach einem Umbau der Messstelle konnte kein befriedigendes Ergebnis erzielt werden.

Um eine Probe des auf 14 – 15 bar verdichteten Gases nach den einzelnen Rückgewinnungsschritten zu ziehen wurden Druckbehälter benötigt (Abb. 5.2). Diese sollten aufgrund der herrschenden Bedingungen inert und lagerstabil sein. Für die Probenahme wurde eine Schnellkupplung mit Rückschlagventil eingebaut, über die das Gefäß an die Probenahmestellen angeschlossen werden konnte.



Abb. 4.2 Druckgasbehälter

Für den Transport von tiefkaltem, verflüssigtem CO₂ hingegen musste eine Spezialanfertigung erstellt werden (Abb. 5.3). Bei der Erwärmung auf Umgebungstemperatur entstehen unter Normalbedingungen Drücke bis zu 80 bar, was den Einsatz der normalen Druckbe-

hälter unmöglich machte. Ebenso war eine Probenahme durch die Standardkugelhähne nicht möglich, da diese bei den tiefen Temperaturen von – 40 °C festfroren. Erst der Einbau von Nadelventilen ermöglichte eine problemlose Probenahme.



Abb. 4.3 Spezialbehälter für den Proben transport von flüssigem CO₂

4.2 Funktionsweise eines Gaschromatographen

Ein Gaschromatograph ermöglicht die Analyse eines unbekanntes Gases. Dabei wird dieses mit einem Trägergas (mobile Phase) über eine Säule (stationäre Phase) geleitet. Dabei wird das zu untersuchende Gas in seine Einzelbestandteile aufgetrennt, beruhend auf Adsorptions-, Austausch- und Verteilungsvorgängen zwischen den beiden Phasen. Die Wechselwirkungen der einzelnen Stoffe hängt dabei von der Molekülstruktur, vor allem durch die Art der funktionellen Gruppen, aber auch von der Geometrie des Moleküls ab. [5,6]

Ein GC besteht aus:

- Injektor
- Trägergasversorgung
- Trennsäule
- Detektor

Die Probe wird über den Injektor aufgegeben und durchläuft nach der Vermischung mit dem Trägergas die Trennsäule. Im abschließenden Detektor werden die einzelnen Substanzen dann entsprechend ihres zeitlichen und mengenmäßigen Auftretens erfasst.

Zur Analyse der Versuchsergebnisse wird die zu untersuchende Probe mit Helium 6.0, das als Trägergas dient, vermischt, durchläuft die Gaschromatographensäulen und wird anschließend sowohl im HID als auch am MSD detektiert.

4.3 Funktionsweise eines Heliumionisationsdetektor

Der HID wird zur Spurenanalyse von Permanentgasen eingesetzt. Diese Gase, wie z.B. O₂, N₂ und CH₄, liegen unter Normalbedingungen stets gasförmig vor. Ein HID ist ein unspezifischer Detektor mit hoher Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit und damit für den Spurenbereich bestens geeignet. Das Ionisationsgas Helium strömt in den HID und wird durch die Entladungselektroden in einen angeregten diatomischen Zustand gebracht. Beim Rückfall in den Grundzustand werden Photonen ausgesendet, die aus den zu analysierenden Substanzen, durch Ionisation, Elektronen ausschlagen. Diese Elektronen werden auf eine Sammelelektrode geleitet und der daraus resultierende Strom wird aufgezeichnet.

4.4 Funktionsweise eines Massenspektrometers

In einem Massenspektrometer werden die Moleküle ionisiert, wobei diese in für jedes Molekül spezifische Massenfragmente zerfallen.

Die Hauptbestandteile eines Massenspektrometers sind:

- Einlasssystem zur Probeneinführung
- Ionenquelle zur Ionisierung der Proben
- Analysator zur Trennung der Ionen nach ihren m/e -Werten
- Registriereinheit zur Ausgabe der Messdaten

Um die Proben zu ionisieren werden Elektronen aus einer Glühwendel senkrecht zum Probengas in den Reaktionsraum beschleunigt. Meist werden die Proben dann chemisch ionisiert, was durch die Zusammenführung mit einem durch den Elektronenbeschuss ionisierten Reaktandgas im Überschuss geschieht.

Aufgetrennt werden die so entstandenen Ionen über elektrische und magnetische Felder nach dem jeweiligen Verhältnis Masse zu elektrischer Ladung (m/e)

Die Ionen werden anschließend im Faraday-Auffänger entladen. Dadurch entstehende Ströme werden entsprechend verstärkt und registriert.

Die Ausgabe der so erfassten Daten geschieht im SIM-Modus (Selected Ion Monitoring). Dieser ist optimal für den Einsatz zur Registrierung bekannter Substanzen. Dabei werden

nur bestimmte m/e-Verhältnisse erfasst, wodurch eine wesentlich genauere Bestimmung ermöglicht wird.

5 Anlagenaufbau

Um das CO₂ als Hilfsstoff für den Brauprozess verwenden zu können ist eine grundlegende Reinigung nötig, um aus dem Kopfraum ausgetragene Fremdgase und Gärungsnebenprodukte aus dem CO₂ zu entfernen. Dies geschieht in mehreren einzelnen Schritten.



Abb. 5.1 Versuchsanlage zur CO₂-Rückgewinnung

Der in Abbildung 6.2 dargestellte Rückgewinnungsprozess gliedert sich in mehrere Abschnitte. Das aus den Gärbehältern austretende Gas wird über eine Schaumwarneinrichtung in den Gaswäscher geleitet. Das so vorgereinigte CO₂ wird in einem Gasballon zwischengelagert, um bei den nachgeschalteten Kompressoren einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten. Das komprimierte Gas wird abgekühlt, anschließend getrocknet und gereinigt, bevor es verflüssigt in die Inertgasblase gelangt. Das aufgereinigte CO₂ wird dann flüssig im Lagertank gespeichert.

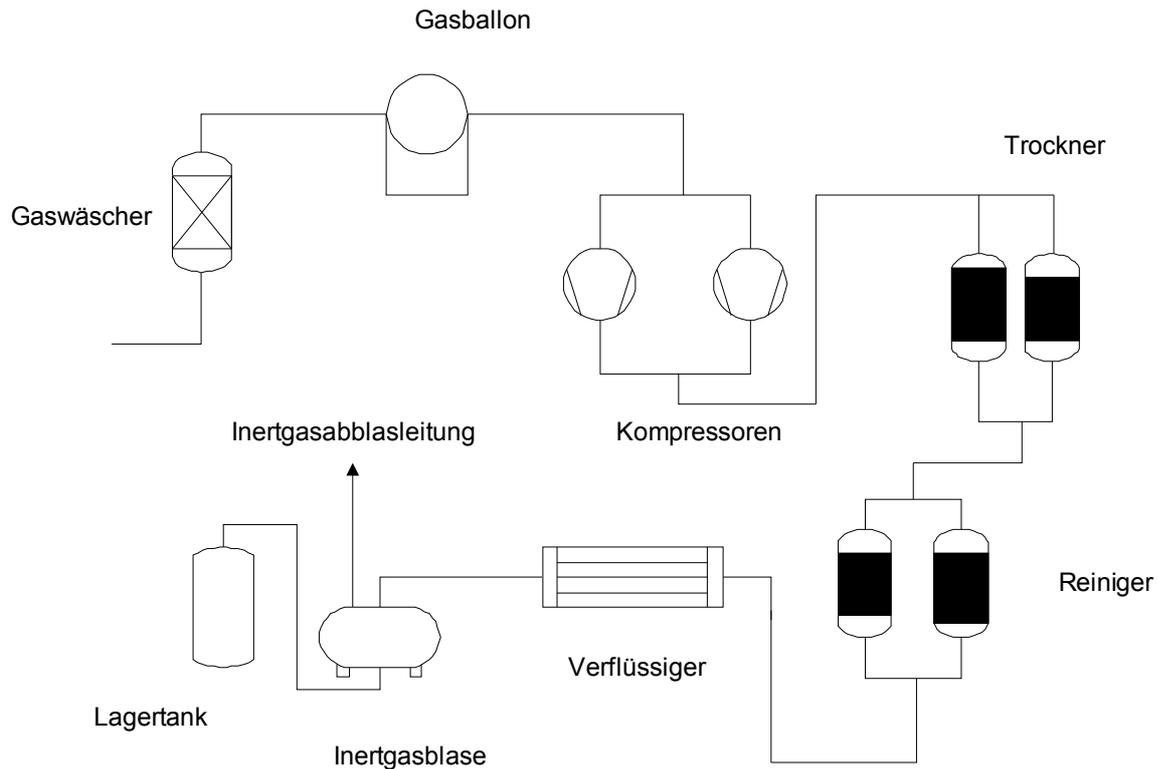


Abb. 5.2 Schematische Darstellung des CO₂-Rückgewinnungsverfahrens

Die Anlage hat einen Gesamtdurchsatz von max. 527 kg CO₂/h. Jeder der beiden eingebauten Kompressoren hat eine Leistungsstufe, die einen Durchsatz von je etwa 235 kg CO₂/h erreicht. Die Kompressoren werden abwechselnd, und nur bei Bedarf gleichzeitig betrieben. Für die CO₂-Verdichtung werden trockenlaufende Kolbenkompressoren verwendet, um ein Eindringen von Öl in das CO₂ und damit in das Endprodukt zu verhindern. Die Verdichtung erfolgt in zwei Stufen. Durch die zwischengeschaltete Kühlung werden hohe Gastemperaturen vermieden und der entstehende schädliche Raum verkleinert.

Ebenfalls sind Trockner und Reiniger, in einer für den Prozess ausreichenden Größe, doppelt vorhanden, um jeweils eine der beiden Kolonnen zu regenerieren ohne den Betrieb zu beeinträchtigen. Die Regeneration wird automatisch über eingebaute Fühler gestartet.

Da das neu entwickelte Verfahren nur in kleinen Teilen von dem bislang marktüblichen Verfahren abweicht, werden die beiden Verfahren nur kurz miteinander verglichen, um den Ablauf der Rückgewinnung zu erläutern.

5.1 Bisheriges Verfahren zur CO₂-Rückgewinnung

5.1.1 Auswirkungen der Schaumwarneinrichtung auf den CO₂-Rückgewinnungsprozess

Die sich während der Hauptgärung bildende Kräusendecke kann bedingt durch die Überfüllung eines Tankes oder durch intensive CO₂-Bildung in den Rückgewinnungsprozess gelangen.

Um eine Infektion der Anlage und somit eine Verunreinigung des Produktes zu verhindern wird das CO₂ tangential in den Schaumabscheider eingeblasen, wo der Schaum aufgrund der größeren Dichte am Boden gesammelt wird, um dem Abwasser zugeführt zu werden. Zur Verringerung der Oberflächenspannung der Blasen wird in den Kopfraum des Schaumabscheiders Wasser eingesprüht. [7]

5.1.2 Auswirkungen eines Gaswäschers auf den CO₂-Rückgewinnungsprozess

Im Gaswäscher sollen wasserlösliche Stoffe ausgewaschen werden. Zu den wasserlöslichen Bestandteilen gehören Alkohole (z.B. Ethanol), Schwefelverbindungen und Gärungsnebenprodukte (z.B. Acetaldehyd). Im eingesetzten Gaswäscher wird hierfür Wasser durch Hochleistungsdüsen im Kopfraum versprüht und das Gärungs-CO₂ im Gegenstrom von Unten eingeblasen. Um die dabei entstehende Abwassermenge in Grenzen zu halten wird das Wasser im Kreislauf gefahren und konstant frisches Wasser zudosiert. Eventuell mitgerissene Wassertröpfchen werden an einem nachgeschalteten Tropfblech abgetrennt. Besonders wichtig ist die weitgehende Abtrennung von Alkoholen, da diese im späteren Aktivkohlefilter, aufgrund der höheren Affinität, anstelle von H₂S und DMS adsorbiert werden.

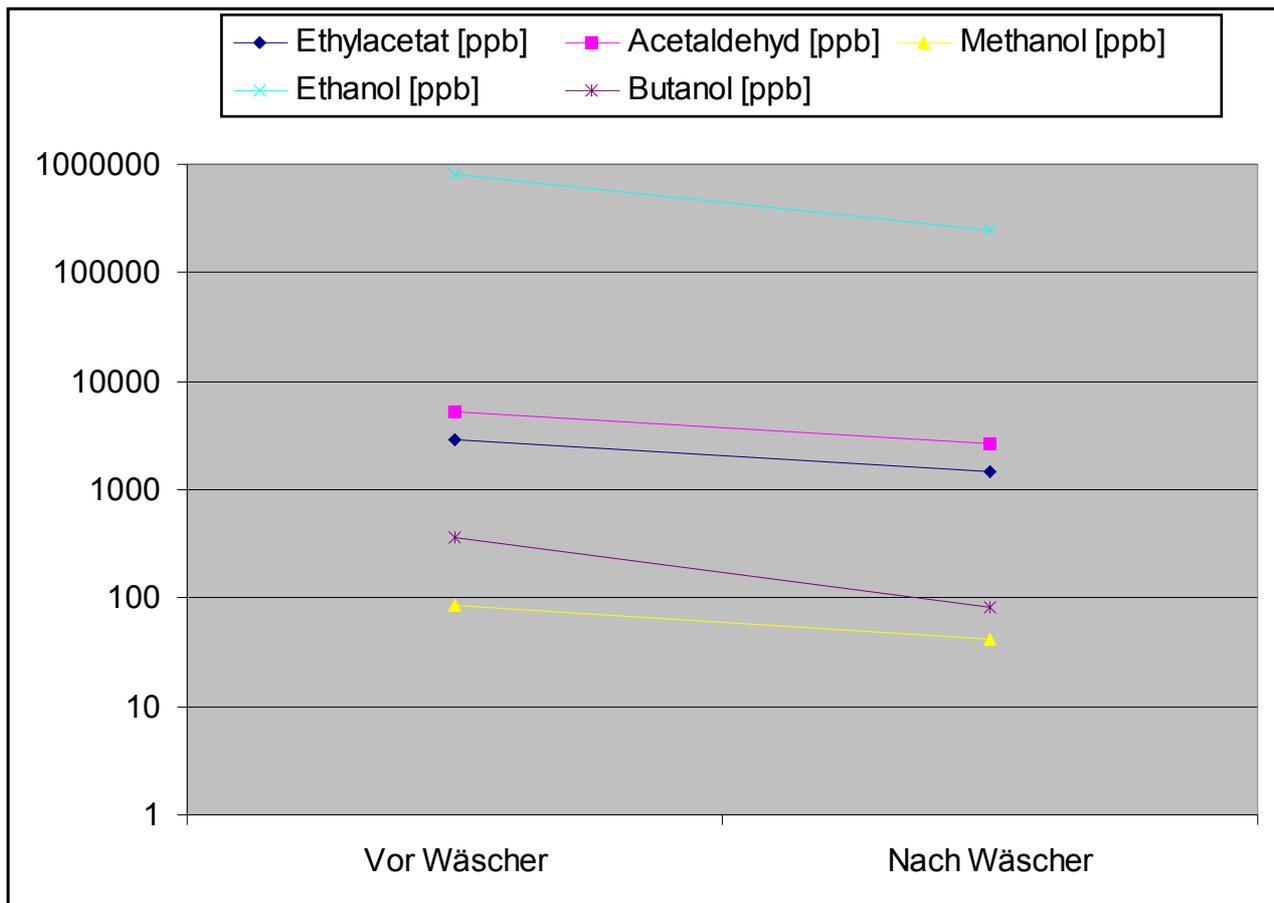


Abb. 5.3 Darstellung der Konzentrationen von Inhaltsstoffen vor und nach dem Gaswäscher

Die sich im Wasser lösenden Bestandteile werden zusammen mit dem Wasser aus dem Prozess entfernt und der Abwasseraufbereitung zugeführt.

5.1.3 Auswirkungen der Kompressoren auf den CO₂-Rückgewinnungsprozess

Um eine ökonomisch und energetisch sinnvolle Verflüssigung des CO₂ zu realisieren ist es nötig das zurückgewonnene Gärungsgas auf ein höheres Druckniveau zu bringen. Durch den Einsatz von CO₂ als Kältemittel liegen die Verflüssigungsdrücke des Gärungs-CO₂ hierbei in einem Bereich von 10 – 14 bar, die mit herkömmlichen Kompressoren problemlos erreicht werden können.

In der zwischen den Stufen geschalteten Zwischenkühlung mit Wasser und dem der Glykolkühlung nach der zweiten Kompressorstufe nachgeschalteten Wasserabscheider fällt aus dem gesättigten Gas ein großer Anteil der im Gas enthaltenen Feuchtigkeit aus und damit weitere wasserlösliche Komponenten. Dies bietet eine einfachere und ökonomischere Trocknung als die Verwendung von Trocknungsmitteln. Im Beispiel wird nur der sinken-

de Wassergehalt dargestellt, da die Konzentrationen der wasserlöslichen Verunreinigungen im gleichen Masse sinken.

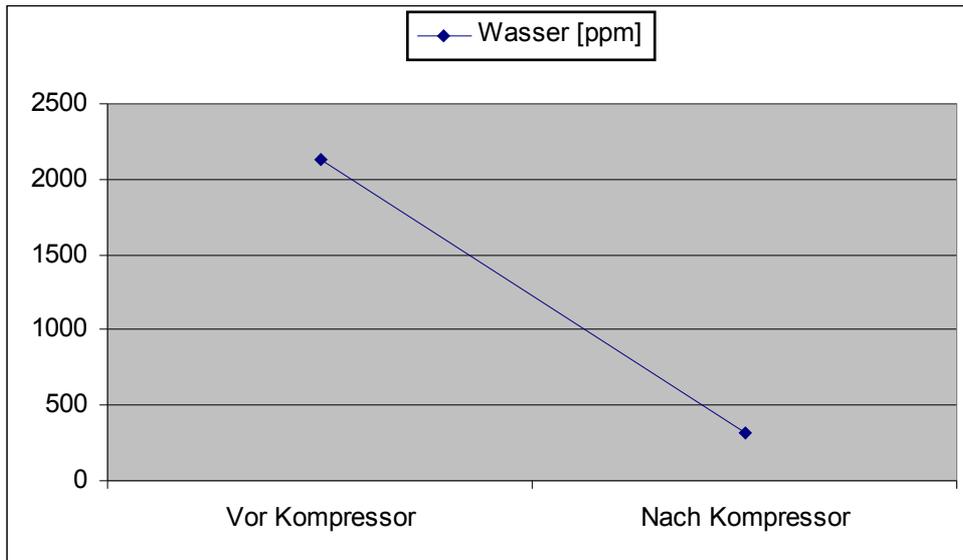


Abb. 5.4 Absinken der Wasserkonzentration im Gas nach dem Kompressor

5.1.4 Auswirkungen der Trockner auf den CO₂-Rückgewinnungsprozess

Das restliche noch enthaltene Wasser muss aus dem Gas entfernt werden um eine Eisbildung im Verflüssiger und im Lagertank zu verhindern, da der Gefrierpunkt von Wasser deutlich über dem von CO₂ liegt. Um eine möglichst vollständige Entfernung zu erreichen wird das Gas über KC-Trockenperlen WS, ein engporiges Silicagel, das aufgrund der höheren Aufnahmekapazität bei geringen Dampfdrücken besonders geeignet für die Versuche ist, geleitet. Bei der Adsorption strömt das zu trocknende CO₂-Gas von unten nach oben durch den Behälter. Dabei wird das CO₂ von einem Taupunkt von 10 °C bei 7 bar auf einen Taupunkt von – 60 °C bei 7 bar getrocknet. Am Silicagel werden neben Wasser zusätzlich noch chemisch ähnliche Stoffe wie z.B. DMS adsorbiert.

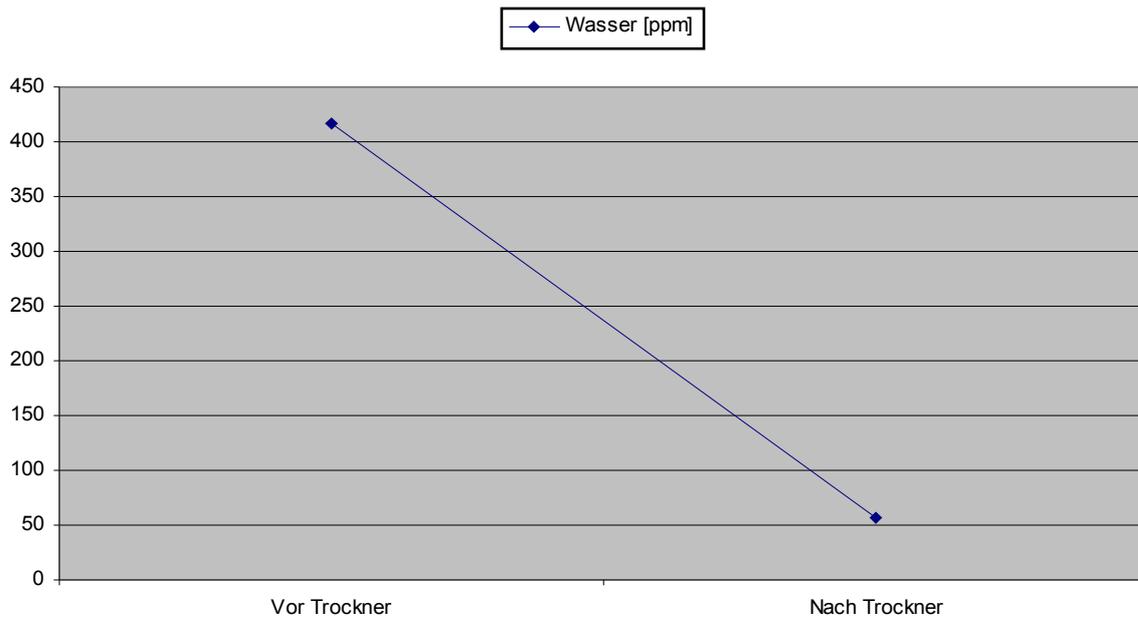


Abb. 5.5 Wassergehalt nach dem Trockner

5.1.5 Auswirkungen der Reiniger auf den CO₂-Rückgewinnungsprozess

Um das CO₂ ohne Risiko einer Infektion des Produktes verwenden zu können müssen noch weitere Verunreinigungen aus dem CO₂ entfernt werden. Hierfür wird das getrocknete Gas über oberflächenaktive Substanzen, in der Versuchsanlage wurde hierfür handelsüblichen Aktivkohle verwendet, geleitet. An dieser werden flüchtige Substanzen wie z.B. Ethanol, H₂S, Esther oder DMS adsorbiert. Da der Ethanolgehalt nach dem Kompressor bereits stark gesunken ist, werden hauptsächlich Schwefelkomponenten dabei entfernt.

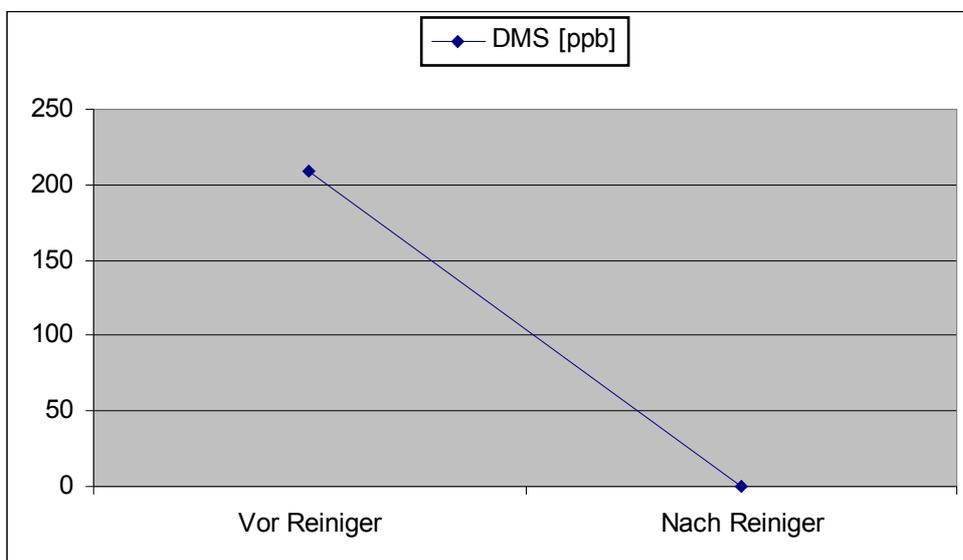


Abb. 5.6 Abnahme der DMS Konzentration während der Verweilzeit im Reiniger

Im Laufe der Untersuchungen wurde allerdings festgestellt, dass ein für die Geschmacksqualität des Produktes abträgliche Komponente, das Carbonylsulfid (COS), verstärkt gebildet wird. COS entsteht bei einer Reaktion von CO₂ und H₂S in Anwesenheit eines Katalysators wie oberflächenaktiven Aktivkohlen oder Silicagel, sowie bei extrem hohen Temperaturen wie sie bei der Kompression des Gases vorliegen. Bei Kontakt mit Wasser zerfällt COS wieder in H₂S und CO₂. H₂S beeinträchtigt den Geschmack bereits ab einer Konzentration von 100ppb. Da COS nur sehr schwer aus dem CO₂ entfernt werden kann, muss die Konzentration die über das CO₂ in das Bier gelangt genau beobachtet werden.

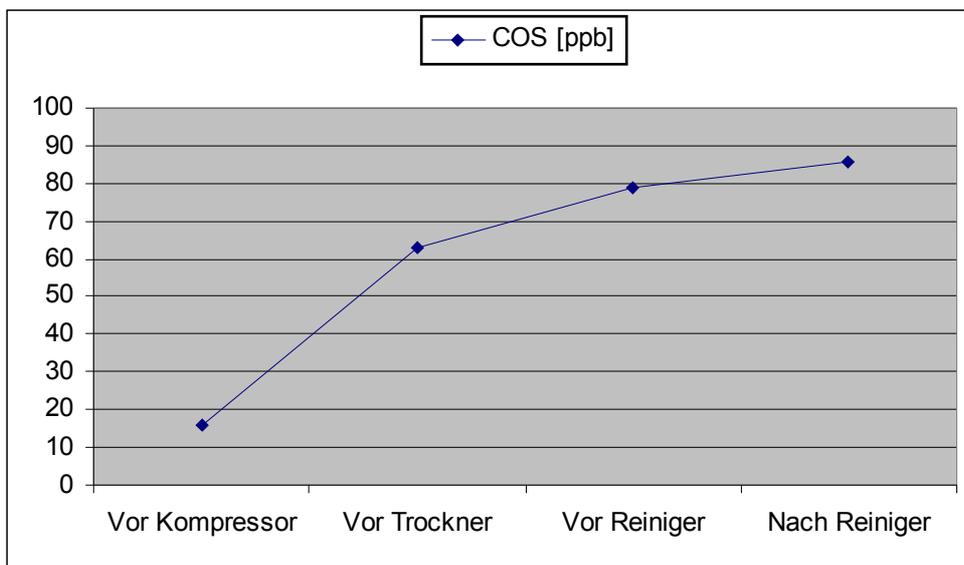


Abb. 5.7 Verlauf der COS-Konzentration während des Rückgewinnungsprozesses

Da die während der Versuche ermittelten COS-Konzentrationen höher lagen als in untersuchten herkömmlichen Anlagen wurde im Rahmen des Projektes ein Versuchsreaktor gebaut, um zu untersuchen wie die COS-Bildung begrenzt werden kann.

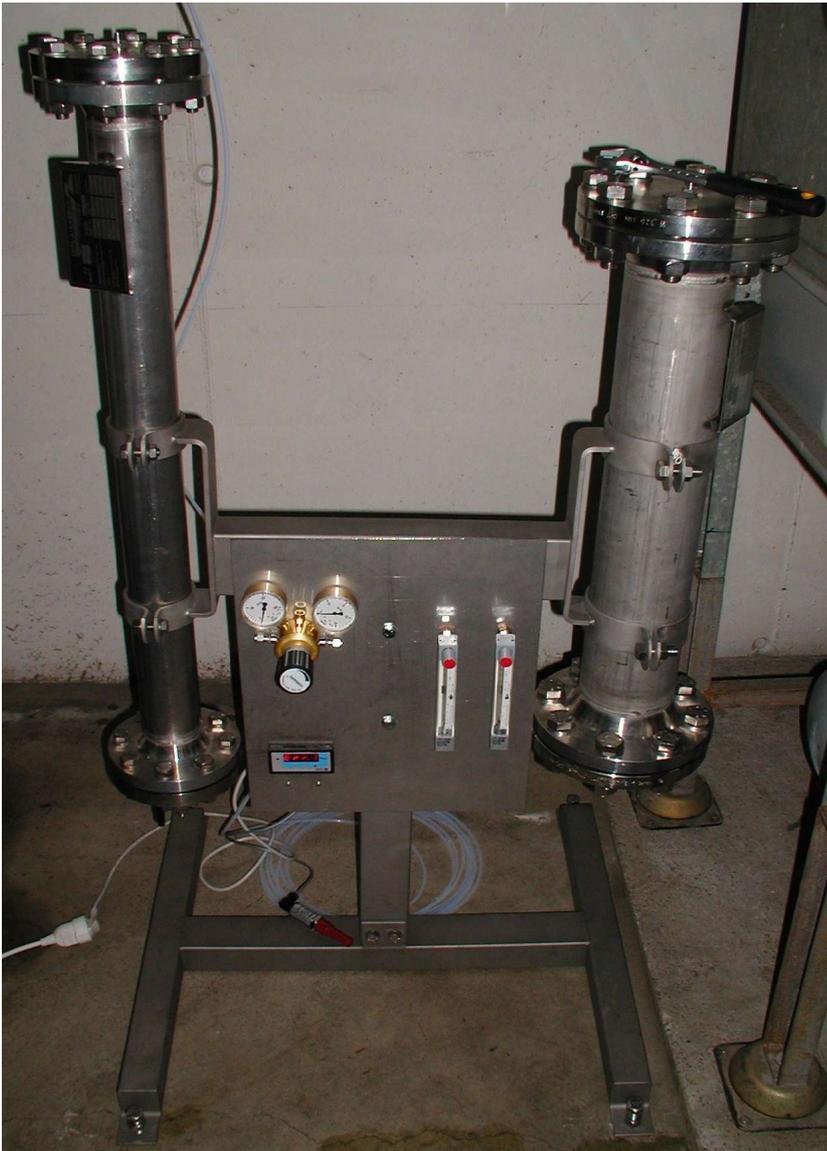


Abb. 5.8 Versuchsreaktor zur Untersuchung der COS-Bildung

Der Reaktor besteht aus zwei Kolonnen in denen die zu untersuchenden Aktivkohlen hinsichtlich der COS-Bildung eingebracht wurde. Zur Untersuchung wurden definierte H₂S Konzentrationen eingebracht und die dabei entstehende COS-Konzentration am GC/MS bestimmt. Es wurden mehrere Aktivkohlesorten (Desorex K33J, Desorex Pi50K) untersucht, dabei wurde festgestellt, dass Desorex Pi50K in trockenem Zustand COS abbinden kann. Daher würde die Verwendung der Aktivkohle eine Verbesserung der CO₂-Qualität bedeuten, solange der vorgeschaltete Trockner die Restfeuchte vollständig entfernt. Dies war an der Versuchsanlage nicht der Fall, weshalb die COS-Konzentration auch im Reini-ger leicht angestiegen ist. Im Falle einer zu hohen COS-Konzentration würde daher die Installation eines zweiten Trockners die Abreinigung an COS ermöglichen. Weitergehende Untersuchungen waren im Rahmen des Projektes sowohl aus finanziellen, als auch aus zeitlichen Gründen nicht möglich.

5.2 Neu entwickelte Komponenten zur Verbesserung der CO₂-Rückgewinnung

5.2.1 Auswirkungen der Kaskadenkälteanlage auf den CO₂-Rückgewinnungsprozess

Um, wie theoretisch ermittelt, die benötigten Temperaturen von -40 °C - -50 °C zu erreichen mussten die herkömmlichen Rückgewinnungsanlagen verändert werden. Dabei werden aber lediglich Temperaturen von ca. -32 °C erreicht. Die einfachste Möglichkeit stellt dabei eine Kaskadenkälteanlage dar. Dabei wird die bereits in jeder Brauerei vorhandene Zentralkälteanlage um eine zweite Kälteanlage erweitert. Die Kondensation der zweiten Anlage geschieht im Wärmeübertrager der am Verdampfer der Zentralkälteanlage angebracht ist. Einsatz fand hierbei das Kältemittel CO₂, welches als natürliches Kältemittel und aufgrund seiner bereits beschriebenen optimalen Stoffeigenschaften am besten geeignet ist.

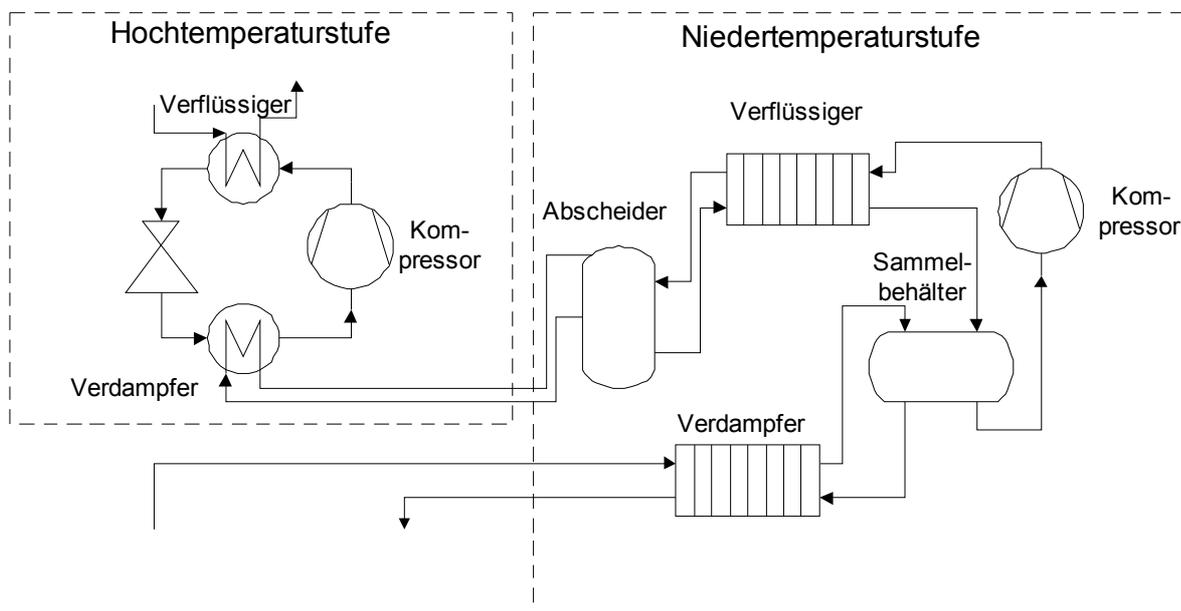


Abb. 5.9 Fließschema einer Kaskadenkälteanlage

Dadurch kann die Zentralkälte unverändert weiterlaufen und der alltägliche Kältebedarf muss nicht verändert oder angepasst werden.

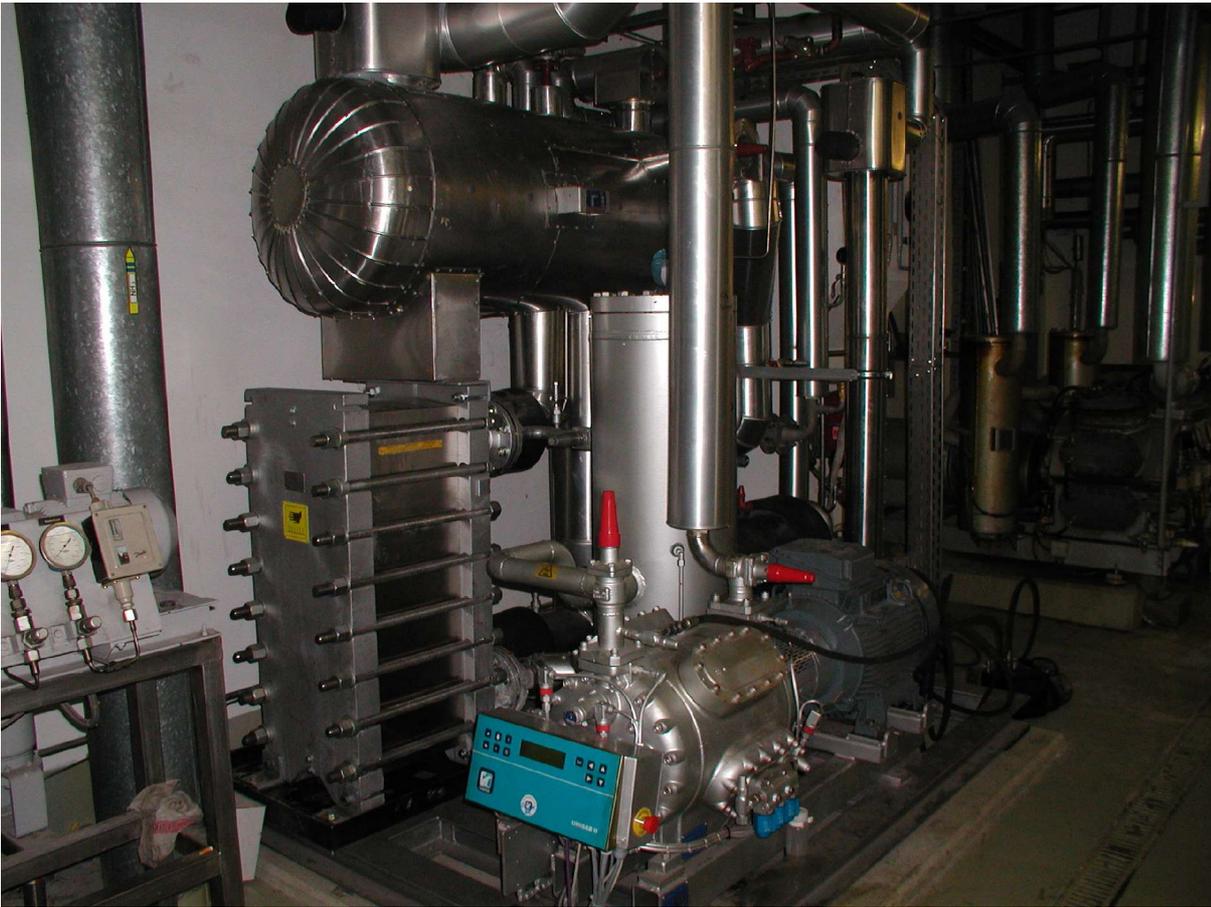


Abb. 5.10 Niedertemperaturstufe an der Versuchsanlage

5.2.2 Auswirkungen der Inertgasblase auf den CO₂-Rückgewinnungsprozess

Die noch im CO₂ enthaltenen Inertgase werden aufgrund der geringen Löslichkeit in tiefkaltem CO₂ ausgetragen.

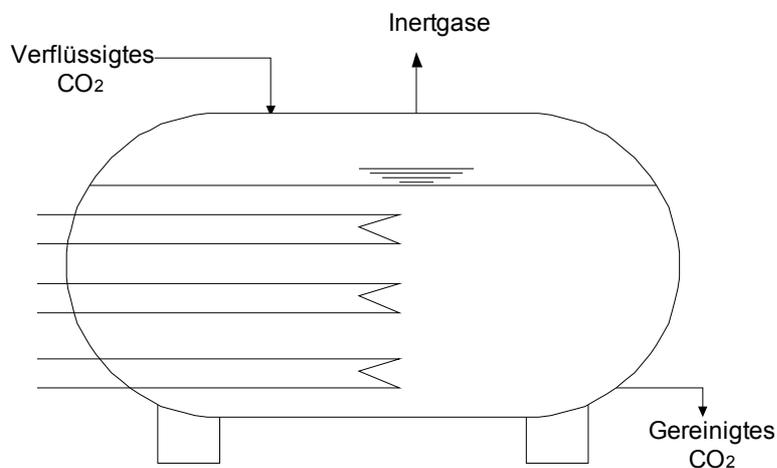


Abb. 5.11 Schemazeichnung der Inertgasblase

Eine entsprechende Anlage hierfür ist der Inertgasblasenbehälter in dem das verflüssigte CO₂ zwischengelagert wird ehe es in den Lagertank gepumpt wird. Um die bei der Verflüssigung stattfindende Unterkühlung aufzuheben sind drei Heizstränge mit jeweils 7,5 kW in der Blase installiert.



Abb. 5.12 Inertgasblase an der Versuchsanlage

6 Auswirkungen verschiedener Prozessparameter auf die CO₂-Reinheit

Im Projekt wurden verschiedene Rahmenbedingungen hinsichtlich ihrer Einwirkung auf die CO₂-Reinheit untersucht. Dabei wurde versucht, soweit dies bei einem Vorgang, der natürlichen Schwankungen unterworfen ist, wie der Gärung möglich ist, stets die gleichen Rahmenbedingungen zu gewährleisten. Entsprechend fanden die Versuche immer möglichst am gleichen Wochentag bei ähnlicher Tankauslastung statt. Die Eingangsreinheiten wiesen dadurch innerhalb der einzelnen Versuchsreihen kaum Schwankungen auf.

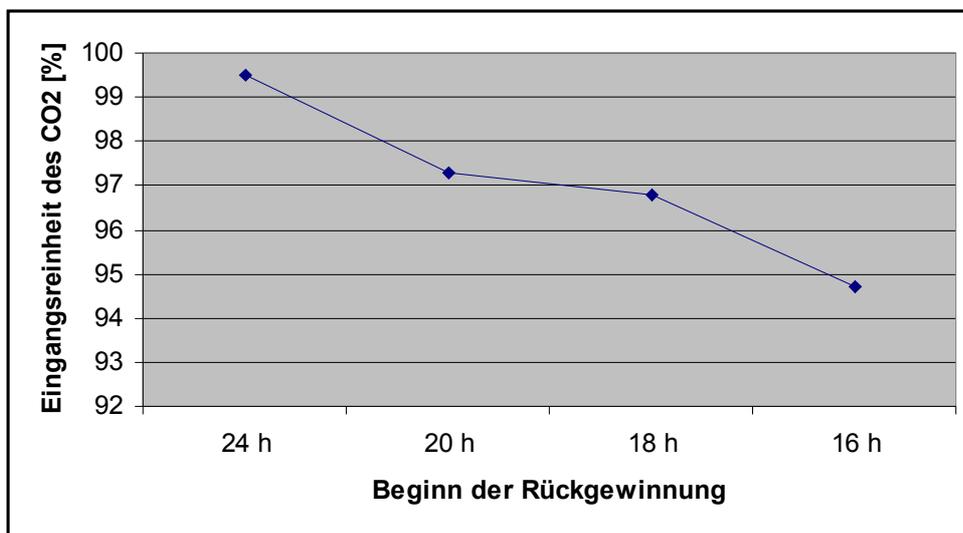


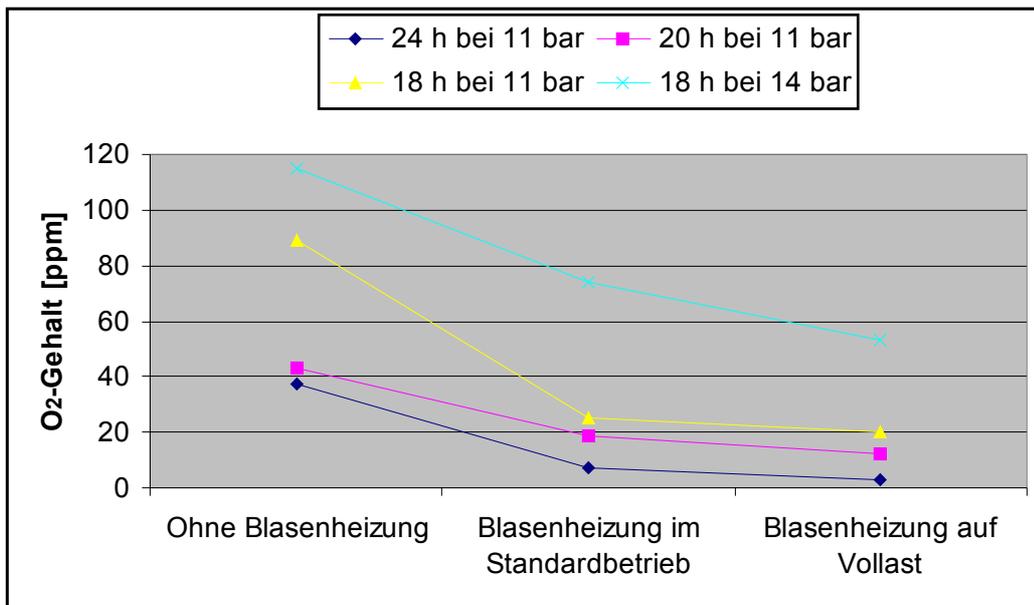
Abb. 6.1 Eingangreinheit des Gärungs-CO₂ abhängig vom Rückgewinnungszeitpunkt

Durch den kurzen Untersuchungszeitraum konnten meist nicht genug Messungen durchgeführt werden, um statistisch abgesicherte Ergebnisse zu erhalten, da aber in allen Fällen eine große Übereinstimmung der einzelnen Werte vorlag, zeigen die dargestellten Werte stets den Mittelwert der Ergebnisse. Zur Beurteilung der Qualität des zurückgewonnenen CO₂ und des Einflusses der einzelnen Parameter wurde in den folgenden Versuchen der im flüssigen CO₂ verbliebene Sauerstoffgehalt gemessen. Die meisten der vorliegenden Verunreinigungen werden während der, gegenüber dem Standardverfahren nicht modifizierten Verfahrensschritte abgetrennt. Lediglich die Inertgase O₂ und N₂ werden in der Inertgasblase, die die wesentliche Neuerung des Projektes darstellt, abgetrennt. Da die beiden Gase im ternären Gemisch O₂, N₂ und CO₂ ähnliche Lösungsverhalten zeigen (siehe Kap. 4.2), wurde Sauerstoff als Leitparameter gewählt. Sowohl durch die in der Versuchsanlage eingebauten Messfühler als auch mittels des am Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie zur Gasanalyse eingesetzten GC/MS ist die

Detektion von O₂ leichter und zuverlässiger möglich als der Nachweis von N₂. Um zuverlässige und vergleichbare Werte zu erzielen, wurde die Versuchsanlage in den bestehenden Prozess der Flensburger Brauerei Emil Petersen GmbH & Co. KG integriert. Daher wurde für die verschiedenen Untersuchungen jeweils nur der zu untersuchende Betriebsparameter verändert.

6.1 Inertgasblasenheizung

Die Aufreinigung geschieht in der dem Verflüssiger nachgeschalteten Inertgasblase. Die bei der Verflüssigung entstehende Unterkühlung der Flüssigkeit, um ein vollständiges Kondensieren zu gewährleisten, wird durch die eingebauten Heizstränge aufgehoben. Dabei werden die gebundenen Inertgase entfernt. Je nach Betrieb der Heizstränge erfolgt somit eine stärkere Aufreinigung. Standardmäßig läuft ein Heizstrang, der Zweite wird zugeschaltet, wenn die Rückgewinnungsanlage anläuft, und der Dritte sobald der zweite Kompressor der Rückgewinnungsanlage zugeschaltet wird. In mehreren Versuchsreihen wurde der Einfluss der Blasenheizung auf die O₂-Konzentration untersucht, indem die Heizstränge einmal komplett ausgeschaltet wurden, dann im Standardbetrieb betrieben wurden und schließlich wurden alle drei Stränge mit Volllast betrieben. Abhängig von der Anfangskonzentration erfolgt eine unterschiedlich starke Abtrennung der Permanentgase. Wie in Abbildung 7.1 zu erkennen ist, erfolgt das verhältnismäßig stärkste Absinken der Konzentration bei dem Beginn der Rückgewinnung nach 18 h und einem Anlagendruck von 13 – 14 bar, was einer Verflüssigungstemperatur von – 37 °C entspricht. Startet die Rückgewinnung hingegen erst 24 h nach Gärungsbeginn, so wird ohne Inertgasblasenheizung bereits ein Reinheitsgrad von 99,996 Vol.-% erreicht. Bei Standardbetrieb sinkt die O₂-Konzentration auf 7 ppm und bei Volllastbetrieb aller drei Heizstränge auf 3 ppm. Der überproportionale Einfluss der Verflüssigungstemperatur wird hier deutlich, da auch bei vollem Betrieb ein ausreichendes Aufreinigen von bei 14 bar zurückgewonnenem CO₂, im Gegensatz zu dem mit 11 bar verflüssigtem CO₂, nicht möglich ist.

Abb. 6.2 Einfluss der Blasenheizung auf den O₂-Gehalt

6.2 Inertgasabführung aus der Inertgasblase

Die durch die Aufreinigung in der Inertgasblase freiwerdenden Permanentgase werden konstant abgeführt, um eine Wiederanreicherung zu verhindern.

Da bei diesem Vorgang nicht nur Permanentgase, sondern, wie aus Tabelle 4.1 zu entnehmen, auch eine hohe Konzentration an CO₂ entweicht, ist eine zu starke Abblasung der Inertgase ökonomisch bedenklich.

Die Versuche ergaben keinen merklichen Einfluss der Abblasmenge aus der Inertgasblase auf die CO₂-Reinheit. Lediglich das Abschalten der Abblasung bedingte eine Aufkonzentration.

Daher wurde die Regelung so geschaltet, dass während des Betriebes der Rückgewinnungsanlage etwa 7 kg/h abgeblasen werden, wenn die Tieftemperaturstufe der Kälteanlage in Betrieb ist weitere 9 kg/h und bei einem Anlagendruck über 15,8 bar eine Notabblasung in Höhe von zusätzlichen 84 kg/h erfolgt. Die Abblasung wird während der Regenerationsphasen sowohl der Trockner- als auch der Reinigerkolonnen ausgesetzt, da hierbei 40 kg/h direkt aus der Inertgasblase über die Trockner und Reiniger geleitet werden.

6.3 Verdampfungstemperatur der Zentralkälteanlage

Wie bereits erwähnt, ist die Zentralkälteanlage der Flensburger Brauerei Emil Petersen GmbH & Co. KG fest auf eine Verdampfungstemperatur von – 4 °C eingestellt. Dadurch

ergibt sich die Problematik, dass die angestrebte Verflüssigungstemperatur des Gärungs-CO₂ von -52 °C nicht erreicht wird, da ein Kompressor mit einer maximalen Druckdifferenz p/p_0 von 25 bar eingesetzt wurde. Beim Wärmeübergang zwischen der Zentralkälteanlage und dem Tieftemperaturkreislauf besteht eine Temperaturdifferenz von 3 K. Daraus ergibt sich eine Verflüssigungstemperatur des Hochtemperaturkreislaufes von -1 °C und ein Druck von etwa 35 bar. Daher ist unter Normalbedingungen ein Betriebsdruck unterhalb von 11 bar und somit eine tiefer Verflüssigungstemperatur des Gärungs-CO₂ als -39 °C kaum möglich, da der Kompressor beim Betrieb mit der maximalen Druckdifferenz nur einen geringen Wirkungsgrad aufweist. Um Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses des Verdampfungsdruckes durchführen zu können, wurde die Zentralkälte an Tagen mit vergleichbaren Rahmenbedingungen bei -10 °C betrieben. Dadurch konnte ein stabiler Rückgewinnungsprozess bei einem Druck von 10 bar und eine Verflüssigungstemperatur von -42 °C gewährleistet werden. Bei einem längeren Betrieb der Zentralkälteanlage bei -10 °C kam es zu Eisbildung in den Lagertanks. Um weitergehende Schäden am Produkt zu vermeiden, konnten lediglich zwei verschiedene Rückgewinnungszeitpunkte untersucht werden. Zum einen wurde die sich ergebende O₂-Konzentration im flüssigen CO₂ bei einem Start der Rückgewinnung nach 20 h und zum anderen nach 18 h untersucht.

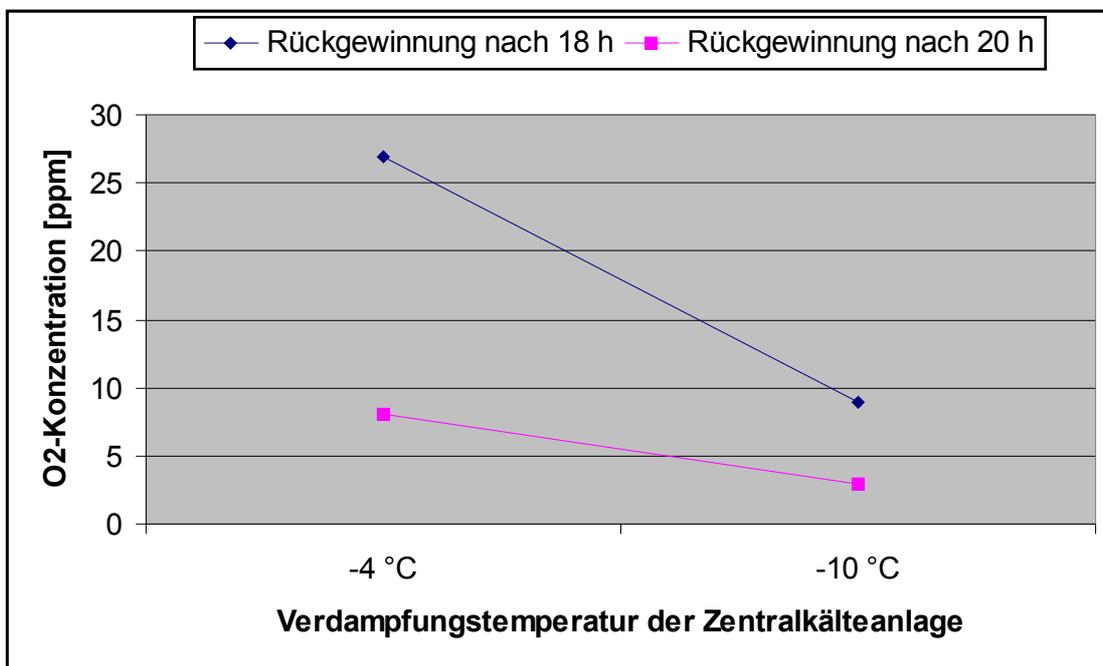


Abb. 6.3 Einfluss der Verdampfungstemperatur der Zentralkälte auf die Reinheit des CO₂

Bei einem Start der Rückgewinnung 20 h nach Beginn der Gärung wird auch bei einer Verdampfungstemperatur von -4 °C CO₂ mit einer Konzentration von 8 ppm O₂ zurückgewonnen. Ein Absenken der Verdampfungstemperatur auf -10 °C bringt in diesem Fall kaum eine Verbesserung. Im Gegensatz dazu wird bereits bei CO₂, das nach 18 h zurück-

gewonnen wird, eine erkennbar bessere Aufreinigung erreicht. Bei einer Verflüssigung bei -4 °C wird eine Reinheit von fast 30 ppm gemessen. Bei der Verflüssigung bei -10 °C liegt die O₂-Konzentration nur noch bei 9 ppm. Der enthaltene Sauerstoff wird hierbei besonders stark ausgetrieben. Diese Versuche zeigen klar den überproportional starken Einfluss der Verflüssigungstemperatur hinsichtlich der O₂-Abtrennung.

6.4 Verflüssigungsdruck in der CO₂-Rückgewinnungsanlage

Wie durch das Absenken der Verdampfungstemperatur, was zu einem stabilen Betrieb bei 10 – 10,5 bar Anlagendruck führte, zu erkennen war, hat der Betriebsdruck der Tieftemperaturstufe und damit die Verflüssigungstemperatur des Gärungs-CO₂ einen großen Einfluss auf die O₂-Konzentration des zurückgewonnenen Gases.

Beruhend auf der sinkenden Löslichkeit der Permanentgase in Flüssigkeiten bei sinkendem Verflüssigungsdruck, die im Vorfeld durch die Untersuchungen am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart ermittelt wurde, fanden an der Versuchsanlage entsprechende Versuche statt. Dabei wurde bei vergleichbaren Rahmenbedingungen zu verschiedenen Rückgewinnungszeitpunkten das Gärungs-CO₂ sowohl bei einem Druck von 13 bar als auch bei 11 bar verflüssigt.

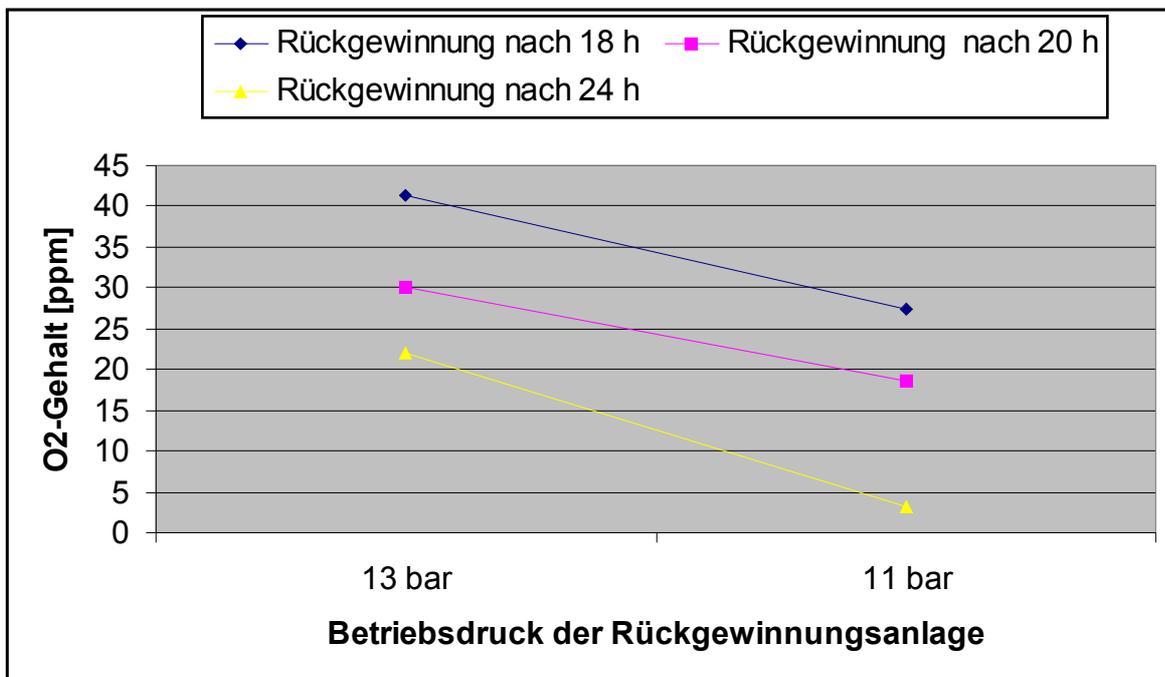


Abb. 6.4 Einfluss des Verflüssigungsdrucks auf die CO₂-Reinheit

Aus den Ergebnissen der Versuche ist eindeutig ein stark aufreinigender Effekt durch das Absenken der Verflüssigungstemperatur zu erkennen.

6.5 Rückgewinnungszeitpunkt

Die rückgewinnbare Menge sinkt um so stärker, je länger mit dem Beginn der Rückgewinnung gewartet wird. Bislang ist ein Zeitraum von 24 Stunden aufgrund der starken Verunreinigung des CO₂ mit Permanentgasen aus dem Kopfraum der Lagertanks üblich. Durch den Einsatz der Tieftemperaturverflüssigung kann dieser erheblich verkürzt werden. Entsprechende Versuche wurden an der Versuchsanlage durchgeführt. Um ein aussagekräftiges Ergebnis hinsichtlich der angestrebten Ziele des Projektes zu erzielen, wurden für die Versuche die vorherigen Ergebnisse berücksichtigt. So wurden die Blasenheizungen mit der Standardschaltung betrieben, um die Unterkühlung des CO₂ aufzuheben. Ebenso wurde der in den vorhergehenden Versuchen ermittelte optimale Betriebsdruck von 11 bar eingestellt. Ein niedrigerer Druck war durch die prozessbedingte Verdampfungstemperatur der Zentralkälteanlage nicht erreichbar. Über mehrere Wochen hinweg wurden folgende Ergebnisse erzielt:

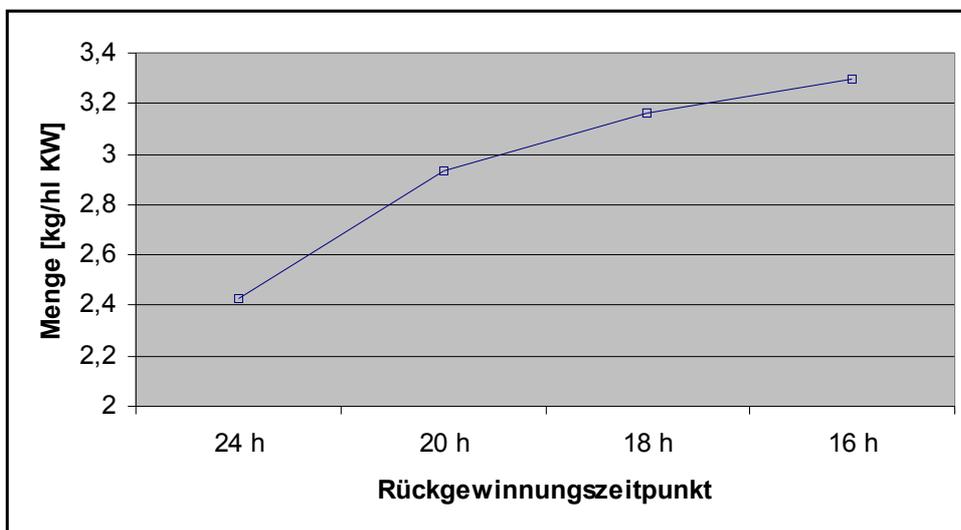


Abb. 6.5 Erreichte CO₂-Rückgewinnung bei verschiedenen Anfangszeitpunkten

Bereits bei der Verkürzung der Wartezeit auf 20 h ist ein Anstieg der rückgewinnbaren Menge um ca. 05 kg/hl KW zu erkennen. Von den maximal freiwerdenden 3,5 kg/hl konnten im Rahmen der Versuche bis zu 3,3 kg/hl zurückgewonnen werden, was in etwa 94 % entspricht. Das Abflachen der Kurve zeigt klar, dass eine weitere Steigerung der Menge nur mit großem Aufwand erreicht werden kann. Betrachtet man zeitgleich die O₂-Konzen-

tration im zurückgewonnenen CO₂, zeigt sich ein exponentielles Wachstum der Verunreinigung

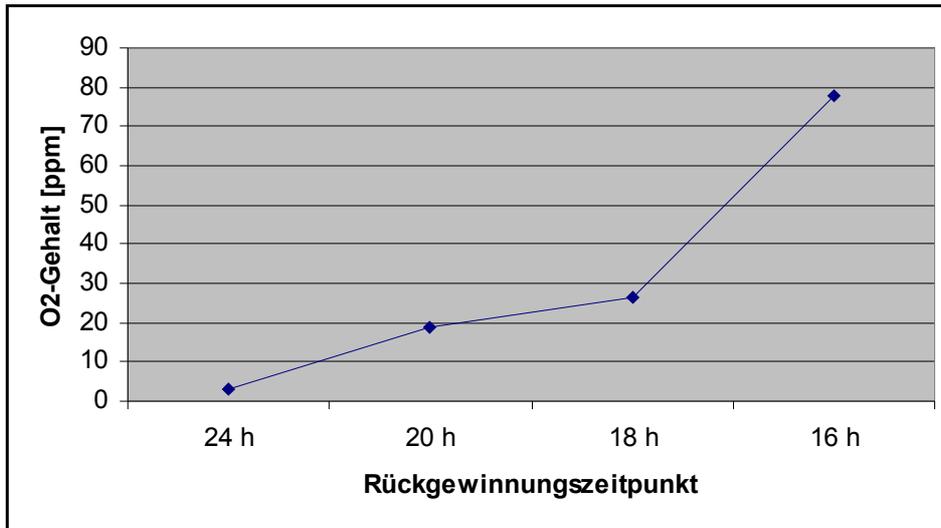


Abb. 6.6 O₂-Konzentration in Abhängigkeit des Rückgewinnungszeitpunktes

Die angestrebte Reinheit von 5 ppm Sauerstoff ist aufgrund der Rahmenbedingungen, wie bereits erläutert, nur bei einem Beginn der Rückgewinnung nach 24 h möglich. Bereits bei einer Verlängerung der Rückgewinnungszeit um 4 h steigt die Konzentration auf 19 ppm. Der in Brauereien übliche Grenzwert von 30 ppm wird erst bei einem Beginn der Rückgewinnung vor 16 h überschritten. Sämtliche Untersuchungen wurden bei einem Anlagen- druck von 10 – 11 bar durchgeführt, was einer Verflüssigungstemperatur von ca. – 42 °C entspricht. Um ein wirklichkeitsnahes Ergebnis zu erzielen beschränkten sich die Untersuchungen daher auf den beschränkten Temperaturbereich, der mit der installierten Anlage realisierbar ist.

7 Fazit

Die Versuche an der Anlage ergaben klar, dass die zu Grunde gelegten Annahmen der verbesserten Aufreinigung und des mengenmäßigen Zugewinnes des Gärungs-CO₂ durch den Einsatz einer Kaskadenkälteanlage mit CO₂ als Kältemittel richtig waren. Bereits die theoretischen Berechnungen und Simulationen hinsichtlich der Phasengleichgewichte, die am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart durchgeführt wurden, bestätigten die Vermutungen.

Die Versuche, die vom Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie an der Versuchsanlage durchgeführt wurden, ergaben eine erhöhte Rückgewinnungsmenge mit gleicher Qualität im Vergleich zu marktüblichen Rückgewinnungsanlagen.

Selbst das CO₂ mit einer geringen Eingangsreinheit von 96,8 Vol.-% bei einem Beginn der Rückgewinnung nach 18 h, wie in Abbildung 7.1 zu sehen ist, konnte mittels des neuen Verfahrens auf eine Endreinheit von 99,996 Vol.-% aufgereinigt werden. Der zentrale Leitwert, die Sauerstoffkonzentration, sank dabei auf den, hinsichtlich der Produktqualität, ausreichenden Wert von 27 ppm.

Zwar ergaben die Versuche, wie bereits im Vorfeld theoretisch ermittelt, eine wesentlich bessere Aufreinigung des CO₂ bei einer Verdampfungstemperatur an der Zentralkälte von – 10 °C, aber aufgrund der kurzen Versuchsphase und der betriebsinternen Problematiken wurden die meisten Versuche bei einer Verdampfungstemperatur von – 4 °C durchgeführt.

Obwohl während der Versuchsphase oftmals die rückgewinnbare CO₂-Menge gezielt gesenkt wurde, konnte wie aus Abbildung 8.1 ersichtlich, nicht nur der Bedarf der Flensburger Brauerei Emil Petersen GmbH & Co. KG gedeckt werden, sondern ein Überschuss erzielt werden, der das Fremdfüllen für eine andere Brauerei ermöglichte.

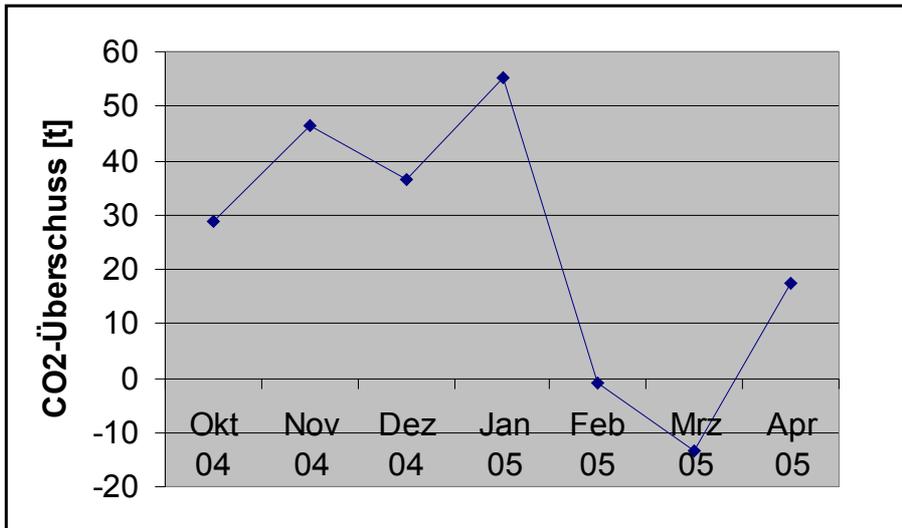


Abb. 7.1 Differenz der rückgewonnenen Menge an CO₂ zum Verbrauch

Durch die Versuche konnte klar gezeigt werden, dass durch den Einsatz von CO₂ als Kältemittel bei der CO₂-Verflüssigung eine Rückgewinnung in Höhe von 3,3 kg/hl KW mit ausreichender Qualität problemlos möglich ist und somit der Bedarf einer mittelständischen Brauerei an CO₂ komplett aus eigener Produktion möglich ist.

8 Veröffentlichungen

Veröffentlichungen:

- Süddeutsche Zeitung 28.02.2003
- TUM Mitteilungen 4/03
- Buchhauser, U.: Decreasing of the CO₂-Emissions by a new CO₂-recovery system for fermentation plants. Fachvortrag auf Fachtagung der Alexander von Humboldt Stiftung, Nachhaltigkeit für Mensch und Umwelt im Spannungsfeld Wissenschaft-Wirtschaft-Politik, Timisoara, Rumänien, 2004
- Grosser, A.: Bericht über das Projekt, Der Weihenstephaner 2/2003, Hans Carl Fach Verlag, Nürnberg, 2003
- N.N.: Einsatz von CO₂ als Kältemittel, Kurzbericht, Brauwelt 6/7 2003, Hans Carl Fach Verlag, Nürnberg, 2003
- Steinecker, A.: Revival of CO₂ as a refrigerant, Brewing and Distilling International 08/04, Brewery Traders Publications, 2004

Fachvorträge:

- Handout auf Brau – Beviale 2003, Anton Steinecker Maschinenbaufabrik GmbH
- Präsentation auf Brau – Beviale 2004, TU München Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie
- Buchhauser, U., Härtl, M.: Vortrag auf Technologischem Seminar 2005 in Weihenstephan (500 Teilnehmer)
- Buchhauser, U.: Vortrag und Poster im Rahmen der Alexander von Humboldt Fachtagung „Nachhaltigkeit für Mensch und Umwelt im Spannungsfeld Wissenschaft – Wirtschaft – Politik“ zum Wissenschaftlichen Neuaufbau in Süd – Osteuropa.
- Härtl, M.: Poster - Präsentation der Gasanalytik auf EBC – Kongress 2005

Anstehende Veröffentlichungen:

- Buchhauser, U.: Brauindustrie Mai 2006 im Fachgebiet CO₂-Rückgewinnung (Bereits angenommen)
- Buchhauser, U.: Dechema Jahrestagung JT 2006, Themenschwerpunkt CO₂-Gewinnung (im Review Verfahren)
- Bei Annahme auf JT 2006 geschieht Veröffentlichung in „Chemie-Ingenieur-Technik“

9 Literaturverzeichnis

- [1] Uhl, A. et. al. : Handbuch Alkohol – Österreich, Republik Österreich Bundesministerium für soziale Sicherheit und Generationen, Wien, 2001
- [2] DKV-Arbeitsblätter für die Wärme- und Kältetechnik, C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 2001
- [3] Fredeslund, A. und Sathe, G.: Gas-Liquid Equilibrium of the Oxygen-Carbon Dioxid System. Journal of Chemical and Engineering Data 15(1970)1, S. 17 – 22
- [4] Zenner, G. und Dana, L.: Liquid-Vapour Equilibrium Compositions of Carbon Dioxid-Oxygen-Nitrogen Mixtures. Chemical Engineering Progress Symposium Series 59(1963)44, S. 36 – 41
- [5] Böcker, J.: Chromatographie. Instrumentelle Analytik mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese. Würzburg, 1997
- [6] Valco Instruments Co. Inc.: Pulsed Discharge Detector Models D-2 and D-2-I, Instruction Manual
- [7] Schäfer, H.: Kohlensäureanlagen für Brauereien. Der Doemensianer 31(1991)1, S. 23 – 25
- [8] Manger, H.-J., Evers, H.: Kohlendioxid und CO₂-Gewinnungsanlagen, VLB-Fachbücher, Berlin, 2002

Anhang

A 1 RI-Fliessschema der Tieftemperaturkälteanlage mit den installierten Messpunkten

A 2 RI-Fliessschema des Gaswaschers mit den installierten Messstellen

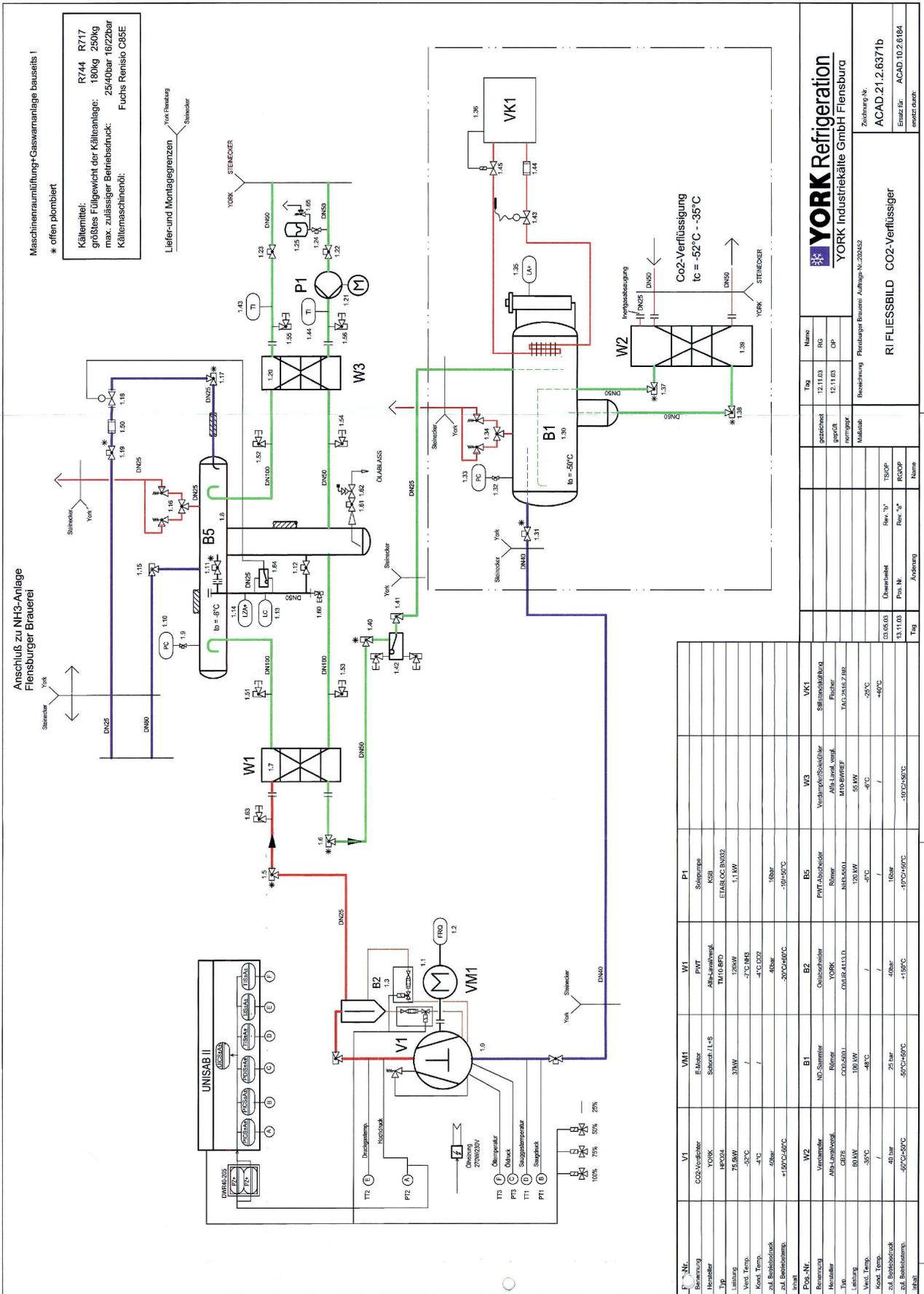
***A 3 RI-Fliessschema der Kompressoren der
CO₂-Rückgewinnungsanlage mit den installierten Messstellen***

***A 4 RI-Fliessschema der Trockner und Reiniger Kolonnen der
CO₂-Rückgewinnungsanlage mit den installierten Messstellen***

***A 5 RI-Fliessschema der CO₂-Lagertanks mit den installierten
Messstellen***

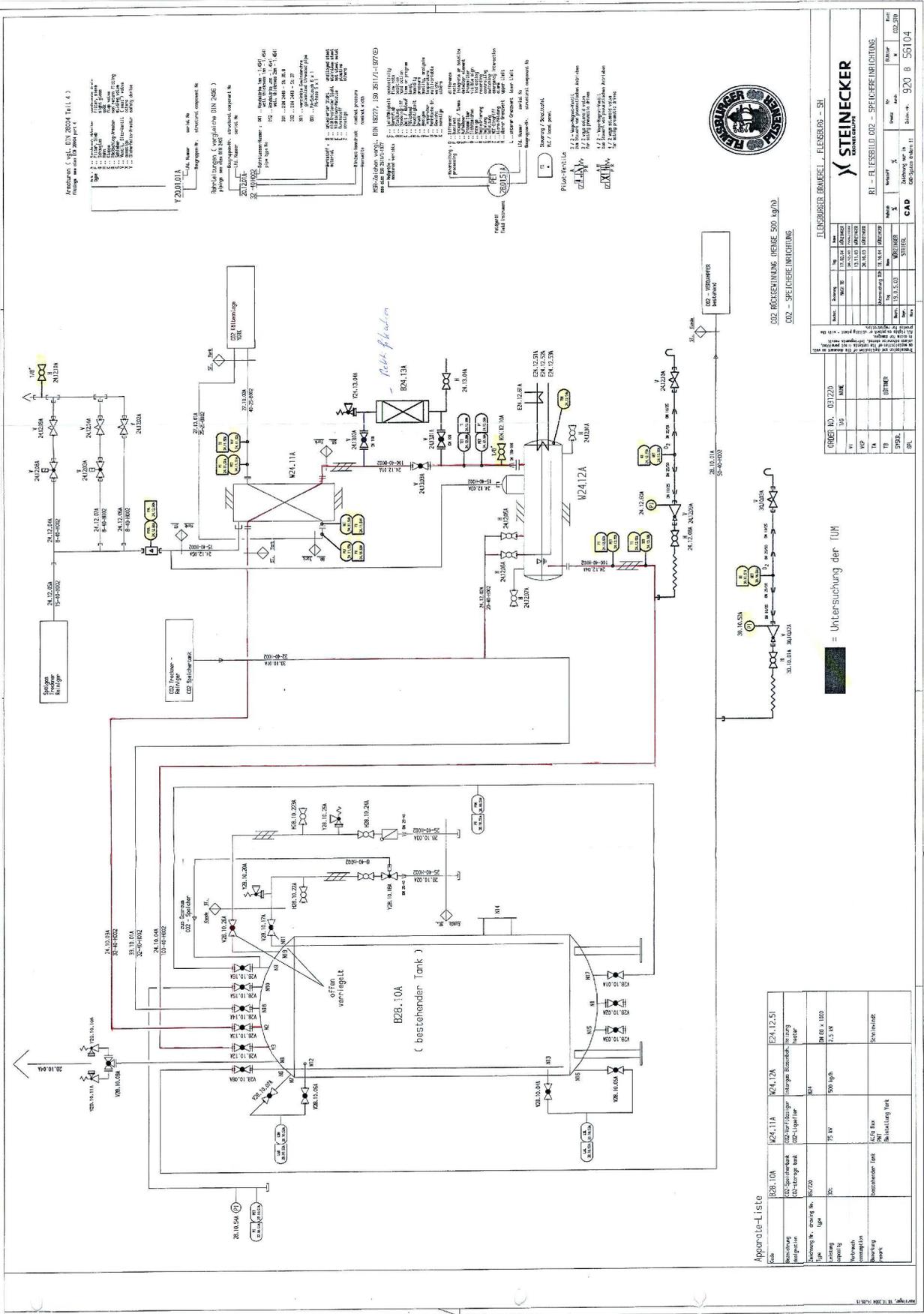
***B Thermodynamic Models for Vapor-Liquid Equilibra of the Ternary
Mixture Nitrogen+Oxygen+Carbon Dioxid from – 55 to – 20 °C***

A1 RI-Fliessschema der Tieftemperaturkälteanlage mit sämtlichen Messstellen



Name		Tag	
gezeichnet	12.11.03	RG	
geprüft	12.11.03	OP	
Montiert			
Beschriftung: Flensburger Brauerei / Auftrags-Nr. 230462			
RI FLEUSSBILD CO2-Verflüssiger			
Zeichnung-Nr.: ACAD.21.2.6371b			
Ermaß für: ACAD.10.2.6184			
erstellt durch:			
Name		Tag	
TSOP	Row. 'y'	Ümgestellt	15.11.03
RCOP	Row. 'y'	Pos. Nr.	
Änderung			
V1	CO2-Verflüssiger	York	
W1	Kondensator	York	
VM1	Expansionsventil	York	
B1	Expansionsventil	York	
W2	Verdampfer	York	
B2	Verdampfer	York	
W3	Verdampfer	York	
B5	Verdampfer	York	
P1	Pumpe	York	
VM2	Expansionsventil	York	
VM3	Expansionsventil	York	
VM4	Expansionsventil	York	
VM5	Expansionsventil	York	
VM6	Expansionsventil	York	
VM7	Expansionsventil	York	
VM8	Expansionsventil	York	
VM9	Expansionsventil	York	
VM10	Expansionsventil	York	
VM11	Expansionsventil	York	
VM12	Expansionsventil	York	
VM13	Expansionsventil	York	
VM14	Expansionsventil	York	
VM15	Expansionsventil	York	
VM16	Expansionsventil	York	
VM17	Expansionsventil	York	
VM18	Expansionsventil	York	
VM19	Expansionsventil	York	
VM20	Expansionsventil	York	
VM21	Expansionsventil	York	
VM22	Expansionsventil	York	
VM23	Expansionsventil	York	
VM24	Expansionsventil	York	
VM25	Expansionsventil	York	
VM26	Expansionsventil	York	
VM27	Expansionsventil	York	
VM28	Expansionsventil	York	
VM29	Expansionsventil	York	
VM30	Expansionsventil	York	
VM31	Expansionsventil	York	
VM32	Expansionsventil	York	
VM33	Expansionsventil	York	
VM34	Expansionsventil	York	
VM35	Expansionsventil	York	
VM36	Expansionsventil	York	
VM37	Expansionsventil	York	
VM38	Expansionsventil	York	
VM39	Expansionsventil	York	
VM40	Expansionsventil	York	
VM41	Expansionsventil	York	
VM42	Expansionsventil	York	
VM43	Expansionsventil	York	
VM44	Expansionsventil	York	
VM45	Expansionsventil	York	
VM46	Expansionsventil	York	
VM47	Expansionsventil	York	
VM48	Expansionsventil	York	
VM49	Expansionsventil	York	
VM50	Expansionsventil	York	
VM51	Expansionsventil	York	
VM52	Expansionsventil	York	
VM53	Expansionsventil	York	
VM54	Expansionsventil	York	
VM55	Expansionsventil	York	
VM56	Expansionsventil	York	
VM57	Expansionsventil	York	
VM58	Expansionsventil	York	
VM59	Expansionsventil	York	
VM60	Expansionsventil	York	
VM61	Expansionsventil	York	
VM62	Expansionsventil	York	
VM63	Expansionsventil	York	
VM64	Expansionsventil	York	
VM65	Expansionsventil	York	
VM66	Expansionsventil	York	
VM67	Expansionsventil	York	
VM68	Expansionsventil	York	
VM69	Expansionsventil	York	
VM70	Expansionsventil	York	
VM71	Expansionsventil	York	
VM72	Expansionsventil	York	
VM73	Expansionsventil	York	
VM74	Expansionsventil	York	
VM75	Expansionsventil	York	
VM76	Expansionsventil	York	
VM77	Expansionsventil	York	
VM78	Expansionsventil	York	
VM79	Expansionsventil	York	
VM80	Expansionsventil	York	
VM81	Expansionsventil	York	
VM82	Expansionsventil	York	
VM83	Expansionsventil	York	
VM84	Expansionsventil	York	
VM85	Expansionsventil	York	
VM86	Expansionsventil	York	
VM87	Expansionsventil	York	
VM88	Expansionsventil	York	
VM89	Expansionsventil	York	
VM90	Expansionsventil	York	
VM91	Expansionsventil	York	
VM92	Expansionsventil	York	
VM93	Expansionsventil	York	
VM94	Expansionsventil	York	
VM95	Expansionsventil	York	
VM96	Expansionsventil	York	
VM97	Expansionsventil	York	
VM98	Expansionsventil	York	
VM99	Expansionsventil	York	
VM100	Expansionsventil	York	

A 5 RI-Fließschema der CO₂-Lagertanks mit den installierten Messstellen



Apparate-Liste

Code	Bezeichnung	Typ	Hersteller	Material	Druck	Temperatur	sonstige
B24.10A	CO ₂ -Spaltwerk	200	Steinecker	St 304	500 l/h	75 °C	
M24.12A	CO ₂ -Verteiler	200	Steinecker	St 304	500 l/h	75 °C	
E24.12.51	CO ₂ -Speicher	200	Steinecker	St 304	500 l/h	75 °C	

OBJEKT-NR.		PROJEKT-NR.		ZEICHEN-NR.		BLATT-NR.	
101	102	103	104	105	106	107	108

FÜR		VON		AM		IN	
109	110	111	112	113	114	115	116

PROJEKT-NR.		ZEICHEN-NR.		BLATT-NR.	
117	118	119	120	121	122

Untersuchung der LUM

PROJEKT-NR.		ZEICHEN-NR.		BLATT-NR.	
123	124	125	126	127	128

PROJEKT-NR.		ZEICHEN-NR.		BLATT-NR.	
129	130	131	132	133	134

920 B 56104

B Thermodynamic Models for Vapour-Liquid Equilibria of the Ternary Mixture Nitrogen+Oxygen+Carbon Dioxid from – 55 °C to – 20 °C

Jadran Vrabec*, Gaurav Kumar Kedia, Hans Hasse

Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik,
Universität Stuttgart, D-70550 Stuttgart, Germany

Abstract

Two thermodynamic models, the Peng-Robinson equation of state (EOS) and a model based on Henry constants are proposed for the description of vapor-liquid equilibria of the ternary mixture N₂+O₂+CO₂. Pure substance parameters of the Peng-Robinson EOS are taken from the literature, whereas the binary parameters of the Van der Waals one-fluid mixing rule are adjusted to experimental binary vapor-liquid equilibria. The Peng-Robinson EOS correlates the binary experimental data and describes the ternary data well, except at high pressures approaching the critical region. A recent molecular model from our group is verified by simulation against binary and ternary experimental data. On the basis of this model, Henry constants of N₂ and O₂ in CO₂ are calculated by molecular simulation. A Henry model is developed that can be used reliably in the very CO₂-rich region.

1 Introduction

The aim of this study is to develop thermodynamic models for the description of the vapor-liquid equilibrium of the ternary mixture $\text{N}_2+\text{O}_2+\text{CO}_2$ in the temperature range from -55 to -20 °C. Special interest lies in the accurate description of the CO_2 -rich region, where subsequent technical applications are planned.

2 Experimental Data

Experimental vapor-liquid equilibrium data of the ternary mixture $\text{N}_2+\text{O}_2+\text{CO}_2$ are available only from two publications, Zenner et al. [1] and Muirbrook et al. [2]. The later [2] deals exclusively with the 0 °C isotherm, so that Zenner et al. [1] is the only ternary source within the required temperature range. In that work [1], the vapor-liquid equilibrium has been measured at the temperature $-40,3$ °C and pressures of $5,17$, $6,90$ and $12,69$ MPa with CO_2 liquid mole fractions ranging $0,91 - 0,92$, $0,87 - 0,88$, and $0,73 - 0,76$, respectively. At -55 °C pressures of $6,90$, $10,35$, and $13,10$ MPa have been investigated with CO_2 liquid mole fractions ranging from $0,86 - 0,87$, $0,79 - 0,80$, and $0,69 - 0,76$, respectively. Unfortunately, these are high pressure vapor-liquid equilibria above 5 MPa and also the very CO_2 -rich region has not been measured.

Regarding the three binary subsystems, the available data base is much better and extensive experimental vapor-liquid equilibrium data can be found. For N_2+O_2 , which consists out of the two lower boiling components of the present ternary mixture, altogether 16 references are available [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]. It has to be pointed out, that both components have very low critical temperatures, i.e. $-147,05$ °C of N_2 and $-118,57$ °C of O_2 , and also the binary vapor-liquid equilibrium lies considerably lower than the range of interest.

The vapor-liquid equilibrium of the binary subsystem N_2+CO_2 has been investigated in 22 publications [1, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39]. CO_2 has a critical temperature of 30,98 °C and experimental binary vapor-liquid equilibrium data can be found in the relevant temperature range in 12 publications [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32].

Also for the third subsystem O_2+CO_2 sufficient vapor-liquid equilibrium data is available [1, 40, 41, 42, 43]. In this case numerous data points are known in the relevant temperature range from -55 to -20 °C [1, 40, 41].

In the following sections, a subset of the experimental data was used to adjust and validate the thermodynamic models developed in this work, i.e. [3, 7] for N_2+O_2 , [1, 19, 26, 36] for N_2+CO_2 , [1, 40, 41] for O_2+CO_2 , and [1] for the ternary mixture $\text{N}_2+\text{O}_2+\text{CO}_2$. For N_2+O_2 and N_2+CO_2 those data sets were selected, which consist out of a larger number of data points.

3 Molecular model and simulation of VLE

In this work, effective state independent pair potentials based on rigid Lennard-Jones (LJ) dumbbells are used to describe intermolecular interactions of the present ternary mixture. For this purpose, the two-centre Lennard-Jones plus point quadrupole (2CLJQ) pair potential has been used. It is composed of two identical Lennard-Jones sites a distance L apart (2CLJ) and an axial pointquadrupole of momentum Q placed in the geometric centre of the molecule

$$u_{2\text{CLJQ}}(\mathbf{r}_{ij}, \boldsymbol{\omega}_i, \boldsymbol{\omega}_j) = u_{2\text{CLJ}}(\mathbf{r}_{ij}, \boldsymbol{\omega}_i, \boldsymbol{\omega}_j) + u_{\text{Q}}(\mathbf{r}_{ij}, \boldsymbol{\omega}_i, \boldsymbol{\omega}_j), \quad (1)$$

wherein $u_{2\text{CLJ}}$ is the contribution of the Lennard-Jones interactions

$$u_{2\text{CLJ}}(\mathbf{r}_{ij}, \boldsymbol{\omega}_i, \boldsymbol{\omega}_j) = \sum_{a=1}^2 \sum_{b=1}^2 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ab}} \right)^6 \right], \quad (2)$$

and u_{Q} the quadrupolar contribution, as given by Gray et al. [44]

$$u_{\text{Q}}(\mathbf{r}_{ij}, \boldsymbol{\omega}_i, \boldsymbol{\omega}_j) = \frac{3 Q_i Q_j}{4 |\mathbf{r}_{ij}|^5} f_{\text{Q}}(\boldsymbol{\omega}_i, \boldsymbol{\omega}_j). \quad (3)$$

Herein \mathbf{r}_{ij} is the centre-centre distance vector of two molecules i and j , r_{ab} is one of the four Lennard-Jones site-site distances; a counts the two sites of molecule i , b counts those of molecule j . The vectors $\boldsymbol{\omega}_i$ and $\boldsymbol{\omega}_j$ represent the orientations of the two molecules i and j . f_{Q} is a trigonometrical function depending on these molecular orientations, cf. Gray et al. [44]. The Lennard-Jones parameters σ and ϵ represent size and energy, respectively. In all over, the 2CLJQ model has four model parameters: σ , ϵ , L , and Q . These parameters have been adjusted to vapor-liquid equilibria for numerous pure fluids [45]. Table 1 summarizes the parameters of the pure fluid molecular models, considered here.

On the basis of existing models for pure fluids, molecular modeling of mixtures reduces to modeling the interactions between unlike molecules. Following prior work [46], a modified Lorentz-Berthelot combining rule with one adjustable binary interaction parameter ξ is used for each unlike Lennard-Jones interaction

$$\sigma_{\text{AB}} = \frac{\sigma_{\text{A}} + \sigma_{\text{B}}}{2}, \quad (4)$$

$$\epsilon_{\text{AB}} = \xi \cdot \sqrt{\epsilon_{\text{A}} \cdot \epsilon_{\text{B}}}. \quad (5)$$

Table 2 summarizes the three binary interaction parameters needed for the ternary mixture model taken from [46]. The interaction between the quadrupolar sites is treated in a physically straightforward way without the use of binary parameters. It has been shown

previously in [46] that this ternary model yields an accurate description of the thermodynamic properties of this mixture. This molecular model can readily be used to predict a wide range of thermodynamic properties such as Henry constants, cf. section 5.

In order to calculate vapor-liquid equilibria by simulation using this molecular model, the Grand Equilibrium method was applied which is described elsewhere [47]. The technical details of the present calculations are given in the following. Molecular dynamics simulations for the liquid phase have been performed in the isobaric isothermal (NpT) ensemble, using Anderson's barostat [48] and isokinetic velocity scaling [49]. A total number of 864 molecules were placed initially in a fcc lattice configuration in a cubic simulation volume.

Depending upon the density of the state point, the reduced membrane mass parameter for the barostat Mm/σ^4 was chosen from 10^{-3} to 10^{-6} , where m is the molecular mass. The intermolecular interactions were evaluated explicitly up to a cut-off radius of 5σ and standard long range corrections have been used, employing angle averaging as proposed by Lustig [50].

For the vapor phase, pseudo-grand canonical ($p-\mu VT$) Monte-Carlo simulations were performed. The cut-off radius was also $r_c = 5\sigma$ and the long range corrections were considered. The maximum displacement was set to 5% of the simulation box length, which was chosen to yield on average 300 to 400 particles in the volume. After 1 000 initial loops in the canonical (NVT) ensemble starting from a fcc lattice, 9 000 equilibration loops in the $p-\mu VT$ ensemble were performed. One loop is defined here to be a number of attempts to displace and rotate molecules equal to the two times actual number of particles plus three insertion and three deletion attempts. The length of the production run was 100 000 loops. In this way, pseudo experimental vapor-liquid equilibrium data on the basis of the available molecular model were produced by simulation. The results

from simulation are presented in section 6 and verified by comparison with experimental data.

4 Peng-Robinson equation of state

Cubic equations of state offer a compromise between generality and simplicity that is suitable for many purposes. They are excellent tools to correlate experimental data and are therefore often used for technical applications. In the present work, the Peng-Robinson equation of state (EOS) with the Van der Waals one-fluid mixing rule is adjusted to binary experimental data and verified in the ternary mixture. The Peng-Robinson EOS [51] is defined as follows

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)}, \quad (6)$$

where the temperature dependent parameter a is defined by

$$a = \left(0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}\right) \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right]^2, \quad (7)$$

with

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2, \quad (8)$$

and the constant parameter b is

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{p_c}. \quad (9)$$

Therein, the critical temperature T_c , the critical pressure p_c of the pure substance, the acentric factor ω , and the ideal gas constant R are needed, cf. Table 3 [52].

In order to apply the Peng-Robinson EOS to mixtures, mixed parameters a_m and b_m have to be defined. For this purpose a variety of mixing rules have been presented in the

literature. Here the Van der Waals one-fluid mixing rule [51] has been chosen. It defines for the temperature dependent parameter of the mixture

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, \quad (10)$$

where i and j indicate the components, with

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}), \quad (11)$$

where k_{ij} is an adjustable binary parameter. The constant parameter of the mixture is defined as

$$b_m = \sum_i x_i b_i. \quad (12)$$

This classical thermodynamic model was used to regress the experimental vapor-liquid equilibrium data of the three binary subsystems, i.e. N_2+O_2 , O_2+CO_2 , and N_2+CO_2 . The three binary parameters k_{ij} are adjusted according to the available experimental data from [1, 19, 40]. Thereby, temperature independent binary parameters are found to be sufficient for all three binary subsystems, cf. Table 4. The results of the Peng-Robinson EOS are presented in section 6 and verified by comparison with experimental data.

5 Henry Model

Molecular simulation offers the possibility to obtain Henry constants on the basis of a molecular model quite straightforwardly. Several approaches have been proposed in the literature [53, 54]. The Henry constant is related to the residual chemical potential of the solute i at infinite dilution μ_i^∞ [55]

$$H_i = \rho k_B T \exp(\mu_i^\infty / (k_B T)), \quad (13)$$

where k_B is the Boltzmann constant, T the temperature, and ρ the density of the solvent.

For the calculation of Henry constants, a series of simulations, ranging from 0 to -55 °C, were performed with an interval of 5 °C. In order to evaluate μ_i^∞ , Widom’s test particle method [56] has been used. Therefore 3456 test particles representing the solute i were inserted after each time step at random positions into the liquid solvent and the potential energy between the solute test particle and all solvent molecules ψ_i were evaluated within the cut-off radius

$$\mu_i^\infty = k_B T \langle V \exp(-\psi_i / (k_B T)) \rangle / \langle V \rangle, \quad (14)$$

where the brackets represent the ensemble average in the NpT ensemble. Of course, appropriate long range corrections [50] have to be applied. The residual chemical potential at infinite dilution from this procedure is solely attributed to the unlike solvent-solute interactions. The mole fraction of the solute in the solvent is exactly zero, as required for infinite dilution, since the test particles are instantly removed after the potential energy calculation. Simulations were performed at a specified temperature and the according pure substance vapor pressure of CO₂. The results for the Henry constants H_i were plotted against the temperature, as shown in Figure 1. Linear functions were found to be sufficient to fit the data. The resulting equations are for N₂ in CO₂

$$H_{N_2} = (178,21 - 0,47998 T/K) \text{ MPa}, \quad (15)$$

and for O₂ in CO₂

$$H_{O_2} = (104,26 - 0,23214 T/K) \text{ MPa}. \quad (16)$$

It can be seen in Figure 1, that the simulated Henry constants of O₂ in CO₂ agree well with the experimental data [1, 19, 40], especially in the low temperature region. But a considerable scatter of experimental data has to be pointed out. For O₂ in CO₂ systematical deviations between simulation and experiment can be found. At -55 °C

the agreement is excellent, but with increasing temperature the data sets diverge, where simulation yields higher values. The deviation is 14,5% at $-40,3$ °C.

The classical approach to model vapor-liquid equilibria on the basis of Henry constants includes the activity coefficients γ_i and the fugacity coefficients ϕ_i . The phase equilibrium condition for the two low boiling components $i = \text{N}_2, \text{O}_2$ is then given by [51]

$$H_i \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_{p_{\text{CO}_2}^s}^p v_i^\infty dp \right\} x_i \gamma_i = p y_i \phi_i. \quad (17)$$

Here, x_i and y_i are the mole fractions in the saturated liquid and vapor, respectively, and v_i^∞ is the partial molar volume of the solute at infinite dilution. The exponential term is known as Krichevski-Kasarnoski correction that accounts for the influence of the pressure above the pure solvent vapor pressure in the liquid. In the present pressure range of interest its influence is small, so that this correction term has been set to unity.

For the solvent CO_2 , the equilibrium condition includes the pure substance vapor pressure $p_{\text{CO}_2}^s$ instead of the Henry constant

$$p_{\text{CO}_2}^s x_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2} = p y_{\text{CO}_2} \phi_{\text{CO}_2}. \quad (18)$$

Therefore, a correlation for $p_{\text{CO}_2}^s$ from Wagner et al. is taken from literature

$$\ln(p_{\text{CO}_2}^s/p_c) = \sum_{i=1}^4 A_i (1 - (T/T_c))^{n_i} / (T/T_c). \quad (19)$$

where A_i and n_i are equation parameters, listed in Table 5.

With the help of the previously adjusted Peng-Robinson EOS, activity coefficients have been calculated in the temperature and composition range of interest. It has been found, that all lie very close to unity, between 1 and 1,001, so that they have been set to unity in the present Henry model. The fugacity coefficients, which describe the non-ideality of the vapor phase have been calculated with the Peng-Robinson EOS as well.

The values found here, have a considerable temperature dependence, cf. Figure 2, and have been included in the present Henry model. Quadratic polynomial fits as functions of the temperature, are found to be sufficient for all components, i.e. for N₂

$$\phi_{\text{N}_2} = 5,5276 - 0,038326 T/K + 0,00008294 (T/K)^2, \quad (20)$$

for O₂

$$\phi_{\text{O}_2} = 0,54440 - 0,00053697 T/K + 0,00001082 (T/K)^2, \quad (21)$$

and for CO₂

$$\phi_{\text{CO}_2} = 0,51216 + 0,0046540 T/K - 0,00001082 (T/K)^2. \quad (22)$$

Thus equations (15)-(22) form the Henry model that describes the vapor-liquid equilibrium of the ternary mixture.

6 Results and Discussion

In this section, all thermodynamic models are verified against available experimental data. It is started with the three binary subsystems and subsequently the ternary case is regarded. Special attention should be given to the molecular model because it was used to produce pseudo-experimental data for the development and verification of the Henry model.

6.1 Nitrogen+Oxygen

In Figures 3 and 4 simulation results and the Peng-Robinson EOS are compared to experimental vapor-liquid equilibria [3] at $-153,15$ °C and $-168,15$ °C, respectively. This temperature region, being considerably lower than the target of -55 to -20 °C, had to

be chosen, since both components have low critical temperatures with $-146,96$ °C of N_2 and $-118,57$ °C of O_2 . It can be seen that the Peng-Robinson EOS correlates the experimental data well, only very slight deviations, yielding somewhat too low pressures, are found in the N_2 -rich region at $-168,15$ °C. The simulation data was obtained for an equimolar composition in the liquid phase where the unlike interactions have the strongest influence and the molecular model of the mixture is verified thoroughly. The agreement is very good, only slight deviations with both too low pressures and mole fractions of N_2 are found.

6.2 Nitrogen+Carbon Dioxide

Figures 5, 6 and 7 depict the vapor-liquid equilibria at 0, $-40,3$, and -55 °C including experimental data [1, 19, 26], simulation results, Peng-Robinson EOS, and Henry model. The experimental data shows scatter in itself, being caused by experimental uncertainties. Practically within this error bound lie the simulation results. This holds also for the Peng-Robinson EOS for pressures up to 8 MPa. Approaching the critical region of the mixture it is found that the Peng-Robinson EOS overshoots considerably, which is a well known problem of this thermodynamic model. The Henry model is insufficient at 0 °C, but for the lower two temperatures, cf. Figures 6 and 7, it agrees well in the CO_2 -rich region. By closer inspection of the data, cf. section 7, deviations are found on the dew line that can hardly be seen with this resolution due to its small gradient.

6.3 Oxygen+Carbon Dioxide

Figures 8, 9, 10 and 11 present the vapor-liquid equilibrium data at 0, $-40,3$, $-49,4$ and -55 °C, from experiment [1, 40, 41], molecular simulation, Peng-Robinson EOS, and Henry model. As before, the experimental data shows scatter due to experimental uncer-

tainties. Again the overshooting of the Peng-Robinson EOS in the critical region of the mixture can be clearly seen. Except at 0 °C, the agreement between Peng-Robinson EOS and Henry model is good in the CO₂-rich region. The molecular model shows throughout the whole temperature range reliable results. As for the prior mixture, deviations on the dew line are found, cf. section 7.

6.4 Nitrogen+Oxygen+Carbon Dioxide

In Figures 12–18 simulation results and the Peng-Robinson EOS are compared with experimental ternary vapor-liquid equilibria at 0, –40,3, and –55 °C [1]. Due to the fact that this data is available only at high pressures between 5,17 and 13,10 MPa, the Henry model is not included into this verification. The Peng-Robinson EOS represents the vapor-liquid equilibria quite well at pressures below 6,9 MPa, as depicted in figures 14, 15 and 18. But it shows larger deviations at higher pressures approaching the critical region, cf. Figures 12, 13, 16 and 17. Except at 0 °C and 10,69 MPa, simulation is throughout in excellent agreement with the experimental data.

7 Further investigation of the Henry model

The present Henry model is developed for the design of technical applications in the very CO₂-rich composition range. Therefore further validations are presented here, at state points where no experimental data is available. The molecular model that has proven to predict reliably the mixture behavior, is used as the benchmark.

In Figure 19 the pressure over the vapor mole fractions of N₂ and O₂ in vapor-liquid equilibrium for constant liquid mole fractions $x_{N_2}=x_{O_2}=0,01$ is shown in the temperature range –55 to –20 °C. Simulation data, Peng-Robinson EOS, and Henry model are compared. It can be seen that simulation data and Peng-Robinson EOS agree excellently,

deviations are only due to simulation uncertainties. The Henry model deviates, yielding approximately 8% too low pressures and 5% too low vapor mole fractions. Therefore it is not recommended to use the Henry model in this composition range.

The limits, where the Henry model can be used safely yielding results that deviate less than 2% from the molecular model and Peng-Robinson EOS, have been investigated. Table 6 shows that the Henry model is reliable for CO₂ liquid mole fractions above 0,995. This limit is examined in Figure 20, where the pressure over the vapor mole fractions of N₂ and O₂ in vapor-liquid equilibrium for constant liquid mole fractions $x_{N_2}=x_{O_2}=0,0025$ is shown in the temperature range -55 to -20 °C. The results from all three models agree excellently, proving the reliability of the thermodynamic models presented in this work.

8 Conclusion

In this work two thermodynamic models, i.e. Peng-Robinson EOS and a model based on Henry constants from a molecular model have been developed to describe the vapor-liquid equilibrium of the ternary mixture N₂+O₂+CO₂ in the temperature range from -55 to -20 °C. The molecular model and these two classical models have been validated by comparison to experimental data. The Peng-Robinson equation of state is reliable throughout, except approaching the critical region. For the very CO₂-rich region, with CO₂ liquid mole fractions above 0,995, the computationally much more convenient Henry model can be used.

9 Acknowledgment

The authors thanks the Deutsche Bundesstiftung Umwelt for the financial support under the grant "Einsatz von CO₂ als Kältemittel bei der CO₂-Verflüssigung".

10 Appendix

The program PE.EXE [57] incorporates all the required features necessary to calculate vapor-liquid equilibria with the Peng-Robinson EOS. The following steps should be followed to calculate and plot this data.

1. Select "New" and then "Mixture data" from file menu or press "Control + M"
2. Enter the required information
3. Select the components where component 2 should be the high boiling component (CO_2), component 3 the low boiling (N_2) and component 1 is of intermediate volatility (O_2) or with minor mole fractions in liquid and vapor
4. The boiling points for N_2 , O_2 and CO_2 are 77,4, 90,2 and 195 K, respectively
5. Select the equation of state, i.e. "Peng-Robinson EOS"
6. Enter the necessary information from Table 3
7. Enter the experimental data, if available, and save the worksheet
8. Open the worksheet by choosing "Open" from the file menu
9. Choose "Calculate" from the mixture menu
10. Set the desired tolerance and press the "Calculate" button
11. Choose the "Plot" option to produce the plot.

References

- [1] Zenner GH, Dana LI. Liquid-Vapor equilibrium compositions of Carbon Dioxide-Oxygen-Nitrogen mixtures. Chem. Eng. Progress Symposium Series. 1963;59:37-41.
- [2] Muirbrook NK, Prausnitz JM. Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Part I. Experimental Study of the Nitrogen-Oxygen-Carbon Dioxide System at 0 °C. AIChE J. 1965;11:1092-1102.
- [3] Knapp HR, Döring L, Oellrich, Plöcker U, Prausnitz JM. Vapor-liquid equilibrium of mixtures of low-boiling substances. DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt/Main 1982;6.
- [4] Armstrong GT, Goldstein JM, Roberts DE. Liquid-Vapor Phase Equilibrium in Solutions of Oxygen and Nitrogen at Pressures Below One Atmosphere. J. Res. Nat. Bur. Stand. 1955;55:265-277.
- [5] Inglis JKH, Mag. P. 1906;11:640.
- [6] Duncan AG, Staveley LAK. Trans. Faraday Soc. 1966;62:548-552.
- [7] Dodge BF, Dunbar AK. An Investigation of the Coexisting Liquid and Vapor Phases of Solutions of Oxygen and Nitrogen. J. Am. Chem. Soc. 1927;49:591-610.
- [8] Baba-Ahmed A, Guilbot P, Richon D. New equipment using a static analytic method for the study of vapor - liquid equilibria at temperatures down to 77 K. Fluid Phase Equilib. 1999;166:225-236.
- [9] Pool RAH, Saville G, Herrington TM, Shields BDC, Staveley LAK. Some Excess Thermodynamic Functions for the Liquid Systems Argon + Oxygen, Argon + Ni-

trogen, Nitrogen + Oxygen, Nitrogen + Carbon Monoxide, and Argon + Carbon Monoxide. *Trans. Faraday Soc.* 1962;58:1692-1704.

- [10] Meyer LZ. *Phys. Chem. Abt. A* 1936;175:275.
- [11] Thorogood RM, Haselden GG. The determination of equilibrium data for the oxygen-nitrogen system at high oxygen concentrations. *Brit. Chem. Eng.* 1963;8:623-625.
- [12] Krichevskii IR, Toroshechnikov NS, *Khim. ZF* 1936;8:273.
- [13] Cockett AH. The binary system nitrogen-oxygen at 1,3158 atm. *Proc. Roy. Soc. London* 1957;239:76-92.
- [14] Din F. *Trans. Faraday Soc.* 1960;56:668-681.
- [15] Domashenko AM, Blinova ID. *Sb. Teplofiz. Issled. Peregr. Zhidk. (Sverdlovsk)* 1981;97.
- [16] Dodge BF. *Chem. Metall. Eng.* 1927;10:622.
- [17] Baly ECC. On the Distillation of Liquid Air, and the Composition of the Gaseous and Liquid Phases. Part I. At Constant Pressure. *Philos. Mag.* 1906;11:517-529.
- [18] Wilson GM, Silverberg PM, Zellner MG. *Adv. Cryog. Eng.* 1964;9:192.
- [19] Yorizane M, Yoshimura S, Miyano Y, Kakimoto Y. New Procedure for Vapor-Liquid equilibria. Nitrogen + Carbon Dioxide, Methane + Freon 22, and Methane + Freon 12. *J. Chem. Eng. Data* 1996;30:174-176.
- [20] Somait FA, Kidnay AJ. Liquid-Vapor Equilibria at 270.00 K for Systems Containing Nitrogen, Methane, and Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 1978;23:301-305.

- [21] Al-Wakeel IM., Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten der Stoffe Difluordichlormethan-Kohlendioxid-Stickstoff im Bereich hoher Drücke und tiefer Temperaturen. Thesis 1976.
- [22] Al-Sahhaf TA, Kidnay AJ, Sloan ED. Liquid + Vapor Equilibria in the N₂ + CO₂ + CH₄ System. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1983;22:372-380.
- [23] Brown TS, Niesen VG, Sloan E, Kidnay AJ. Vapor-Liquid Equilibria for the Binary Systems of Nitrogen, Carbon Dioxide, and n-Butane at Temperatures from 220 to 344 K. *Fluid Phase Equilib.* 1989;53:7-14.
- [24] Weber W, Zeck S, Knapp H. Gas Solubilities in Liquid Solvents at High Pressures: Apparatus and Results for Binary and Ternary Systems of N₂, CO₂ and CH₃OH. *Fluid Phase Equilib.* 1984;18:253-278.
- [25] Al-Sahhaf TA. Vapor-liquid equilibria for the ternary system N₂ + CO₂ + CH₄ at 230 and 250 K. *Fluid Phase Equilib.* 1990;55:159.
- [26] Arai Y, Kaminishi GI, Saito S. The experimental determination of the p-V-T-x relations for the Carbon dioxide-Nitrogen and the Carbon dioxide-Methane systems. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1971;4:113.
- [27] Kaminishi GI, Toriumi T. *Kogyo Kagaku Zasshi* 1966;69:175.
- [28] Yang X. Thesis 1991.
- [29] Duarte-Garza HA, Holste JC, Hall KR, Marsh KN. *J. Chem. Eng. Data* 1995;40:704.
- [30] Zhang Z, Guo L, Yang X, Knapp H. Vapor and liquid equilibrium for Nitrogen - Ethane - Carbon dioxide ternary system. *J. Chem. Ind. Eng. (China)* 1999;50:392-398.

- [31] Wilson GM, Cunningham JR, Nielsen PF. Gpa Res. Rep., Rep. No. RR-24 1977.
- [32] Trappehl G. Thesis 1987.
- [33] Krichevskii IR, Khazanova NE, Prom. K. Moscow (USSR) 1962;7:169.
- [34] Bian B, Wang Y, Shi J. Experimentelle Untersuchung der Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichte und kalorische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken an Stoffgemischen bestehend aus N₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ und CO₂. Fluid Phase Equilib. 1993;90:177-187.
- [35] Bian B. Thesis, 1992.
- [36] Yorizane M, Yoshimura S, Masuoka H, Miyano. Y. New procedure for vapor-liquid equilibria. Nitrogen + carbon dioxide, methane + freon 22, and methane + freon 12. J. Chem. Eng. Data 1985;30:174-174.
- [37] Xu N, Dong J, Wang Y, Shi J. J. Chem. Ind. Eng. (China) 1992;43:640.
- [38] Muirbrook NK, Prausnitz JM. Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Part I. Experimental Study of the Nitrogen-Oxygen-Carbon Dioxide System at 00C. AIChE J. 1965;11:1092-1102.
- [39] Yucelen B, Kidnay AJ. J. Chem. Eng. Data 1999;44:926-931.
- [40] Fredenslund A, Mollerup J, Persson O. Gas-Liquid equilibrium of Oxygen-Carbon Dioxide system. J. Chem. Eng. Data 1972;17:440-443.
- [41] Fredenslund A, Sather GA. Gas-Liquid Equilibrium of the Oxygen-Carbon Dioxide System. J. Chem. Eng. Data 1970;15:17-22.
- [42] Kaminishi GI, Toriumi T, Zasshi KK. 1966;69:175.

- [43] Keesom WH. Isothermals of mixtures of oxygen and carbon dioxide (with two plates). *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden* 1903;88:1-85.
- [44] Gray CG, Gubbins KE. *Theory of molecular fluids. Fundamentals.* Oxford: Clarendon Press, 1984.
- [45] Vrabec J, Stoll J, Hasse H. A set of molecular models for symmetric quadrupolar fluids. *J. Chem. Phys.* 2003;105:12126-12133.
- [46] Stoll J, Vrabec J, Hasse H. Vapor-Liquid equilibria of mixtures containing nitrogen, oxygen, carbon dioxide, and ethane. *AICHE J.* 2003;49:2187-2198.
- [47] Vrabec J, Hasse H. Grand Equilibrium: vapor-liquid equilibria by a new molecular simulation method. *Molec. Phys.* 2002;100:3375-3383.
- [48] Andersen HC. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.* 1980;72:2384-2393.
- [49] Allen MP, Tildesley DJ. *Computer Simulation of Liquids.* Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [50] Lustig R. Angle-average for the powers of the distance between two separated vectors. *Molec. Phys.* 1988;65:175-179.
- [51] Smith JM, Van Ness HC, Abbott MM. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, 5 Edition. New York: McGraw-Hill, 1996
- [52] REFPROP, NIST Standard Reference Database 23, Version 7.0:2002.
- [53] Sadus JS. Molecular simulation of Henry's constants at vapor-liquid and liquid-liquid phase boundaries. *J. Phys. Chem.* 1997;101:3834-3838.

- [54] Murad S, Gupta S. A simple molecular dynamics simulation for calculating Henry's constant and solubility of gases in liquids. *Chem. Phys. Letter.* 2000;319:60-64.
- [55] Shing KS, Gubbins KE, Lucas K. Henry constants in non-ideal fluid mixtures. *Computer simulation and theory. Molec. Phys.* 1988;65:1235.
- [56] Widom B. Some topics in the theory of fluids. *J. Phys. Chem.* 1963;39:2808.
- [57] Pfohl O, Petkov S, Brunner G. PE for Windows (September 2002). Developed at "Thermische Verfahrenstechnik", Technische Universität Hamburg-Harburg.

Table 1: Parameters of the molecular models for the pure fluids taken from [45].

Fluid	$\sigma/\text{\AA}$	$(\epsilon/k_B)/\text{K}$	$L/\text{\AA}$	$Q/D\text{\AA}$
N ₂	3,3211	34,897	1,0464	1,4397
O ₂	3,1062	43,183	0,9699	0,8081
CO ₂	2,9847	133,22	2,4176	3,7938

Table 2: Binary interaction parameters of the molecular model for ternary mixture taken from [46].

Mixture	ξ
N ₂ + O ₂	1,007
N ₂ + CO ₂	1,041
O ₂ + CO ₂	0,979

Table 3: Pure substance parameters for the Peng-Robinson EOS taken from [52, 57].

Fluid	T_c/K	p_c/MPa	ω
N ₂	126,10	3,3944	0,0430
O ₂	154,58	5,043	0,0222
CO ₂	304,13	7,377	0,225

Table 4: Binary parameters of the Van der Waals one-fluid mixing rule adjusted in the present work, to be used together with the Peng-Robinson EOS.

Mixture	k_{ij}
N ₂ + O ₂	-0,119
N ₂ + CO ₂	0,0153
O ₂ + CO ₂	0,148

Table 5: Parameters of the vapor pressure correlation for CO₂ of Wagner [...cite...].

i	A_i	n_i
1	-6,95626	1
2	1,19695	3/2
3	-3,12614	3
4	2,99448	6

Table 6: Maximum mole fractions of CO₂ in the liquid and vapor where the Henry model deviates less than 2 % from the Peng-Robinson EOS.

$T/^\circ\text{C}$	x_{CO_2}	y_{CO_2}
-20	0,994	0,872
-35	0,995	0,811
-55	0,996	0,706

List of Figures

- 1 Henry constants over temperature: ●,○ Experimental data [40, 19, 1], ■, □ Simulation results, — linear polynomial functions fitted to simulation results, cf. equations (15) and (16). 26
- 2 Pure substance fugacity coefficients over temperature: — Peng-Robinson EOS, - - - quadratic polynomial functions fitted to the Peng-Robinson EOS, cf. equations (20) – (22). 27
- 3 Vapor-liquid equilibrium of the binary mixture N₂+O₂ at –153,15 °C: ●, ▲, ▼, ◆ Experimental data [3, 7, 12, 16], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS. 28
- 4 Vapor-liquid equilibrium of the binary mixture N₂+O₂ at –168,15 °C: ●, ▲ Experimental data [3, 7], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS. 29
- 5 Vapor-liquid equilibrium of the binary mixture N₂+CO₂ at 0 °C: ●, ▲, ▼, ◆ Experimental data [19, 26, 36, 40], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS, - - - Henry model. 30
- 6 Vapor-liquid equilibrium of the binary mixture N₂+CO₂ at –40,3 °C: ● Experimental data [19], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS, - - - Henry model. 31
- 7 Vapor-liquid equilibrium of the binary mixture N₂+CO₂ at –55,0 °C: ● Experimental data [19], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS, - - - Henry model. 32

8	Vapor-liquid equilibrium of the binary mixture O_2+CO_2 at $0\text{ }^\circ\text{C}$: ● Experimental data [2, 40, 42], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS, - - - Henry model.	33
9	Vapor-liquid equilibrium of the binary mixture O_2+CO_2 at $-40,3\text{ }^\circ\text{C}$: ● Experimental data [40], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS, - - - Henry model.	34
10	Vapor-liquid equilibrium of the binary mixture O_2+CO_2 at $-49,4\text{ }^\circ\text{C}$: ● Experimental data [40], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS, - - - Henry model.	35
11	Vapor-liquid equilibrium of the binary mixture O_2+CO_2 at $-55,0\text{ }^\circ\text{C}$: ● Experimental data [40], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS, - - - Henry model.	36
12	Vapor-liquid equilibrium of the ternary mixture $N_2+O_2+CO_2$ at $0\text{ }^\circ\text{C}$ and $10,69\text{ MPa}$: ● Experimental data [1], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS.	37
13	Vapor-liquid equilibrium of the ternary mixture $N_2+O_2+CO_2$ at $-40,3\text{ }^\circ\text{C}$ and $12,67\text{ MPa}$: ● Experimental data [1], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS.	38
14	Vapor-liquid equilibrium of the ternary mixture $N_2+O_2+CO_2$ at $-40,3\text{ }^\circ\text{C}$ and $6,90\text{ MPa}$: ● Experimental data [1], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS.	39
15	Vapor-liquid equilibrium of the ternary mixture $N_2+O_2+CO_2$ at $-40,3\text{ }^\circ\text{C}$ and $5,17\text{ MPa}$: ● Experimental data [1], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS.	40

16	Vapor-liquid equilibrium of the ternary mixture $N_2+O_2+CO_2$ at $-55,0\text{ }^\circ\text{C}$ and 13,10 MPa: ● Experimental data [1], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS.	41
17	Vapor-liquid equilibrium of the ternary mixture $N_2+O_2+CO_2$ at $-55,0\text{ }^\circ\text{C}$ and 10,35 MPa: ● Experimental data [1], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS.	42
18	Vapor-liquid equilibrium of the ternary mixture $N_2+O_2+CO_2$ at $-55,0\text{ }^\circ\text{C}$ and 6,90 MPa: ● Experimental data [1], □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS.	43
19	Pressure over vapor mole fraction in vapor-liquid equilibrium at constant liquid mole fraction $x_{N_2} = x_{O_2} = 0,01$ in the temperature range -55 to $-20\text{ }^\circ\text{C}$: ■, □ Simulation results, — Peng-Robinson EOS, - - - Henry model.	44
20	Pressure over vapor mole fraction in vapor-liquid equilibrium at constant liquid mole fraction $x_{N_2} = x_{O_2} = 0,0025$ in the temperature range -55 to $-20\text{ }^\circ\text{C}$: — Peng-Robinson EOS, - - - Henry model.	45

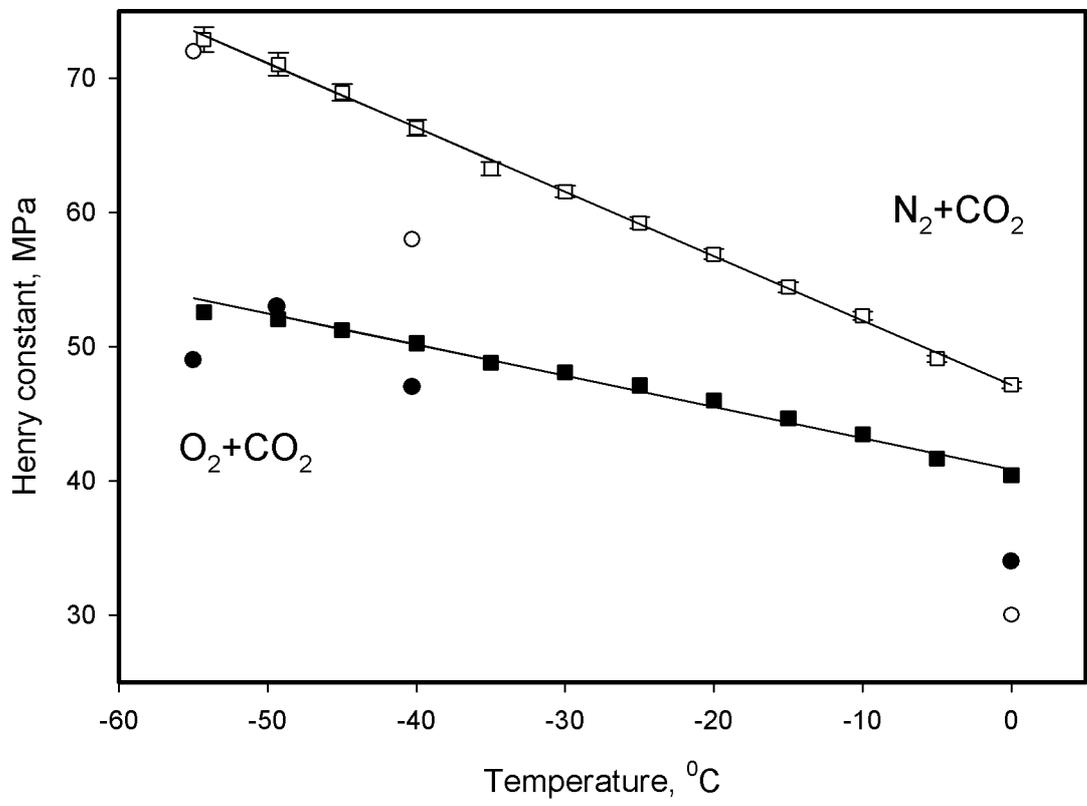


Figure 1: Vrabec et al.

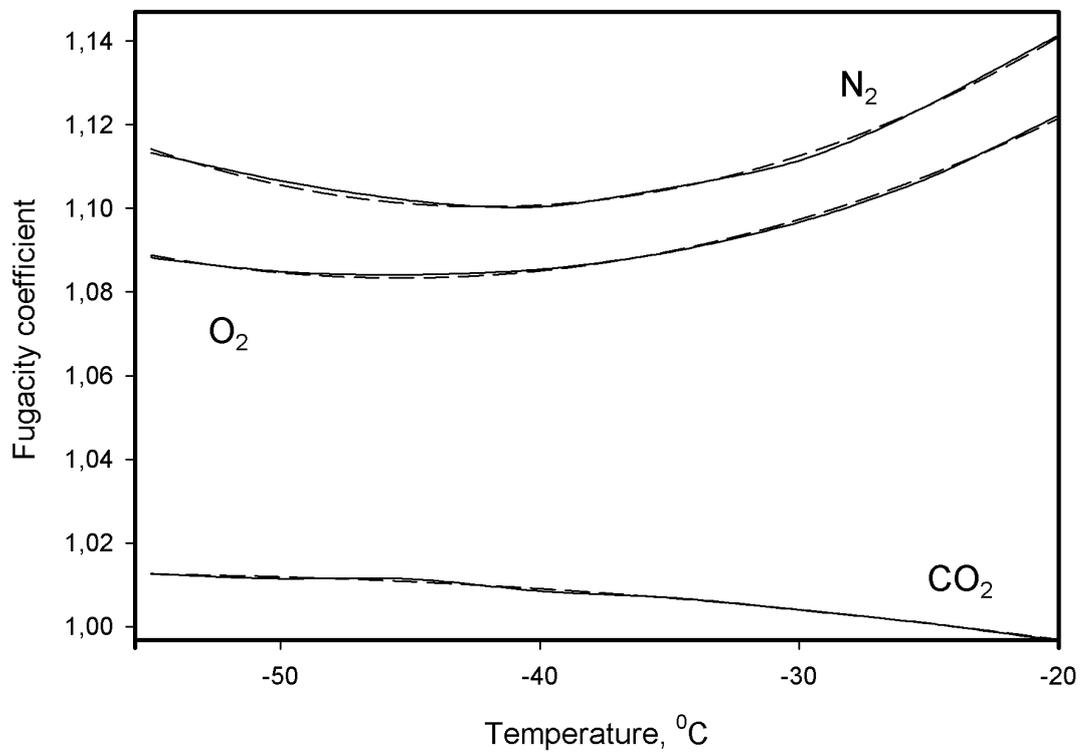


Figure 2: Vrabc et al.

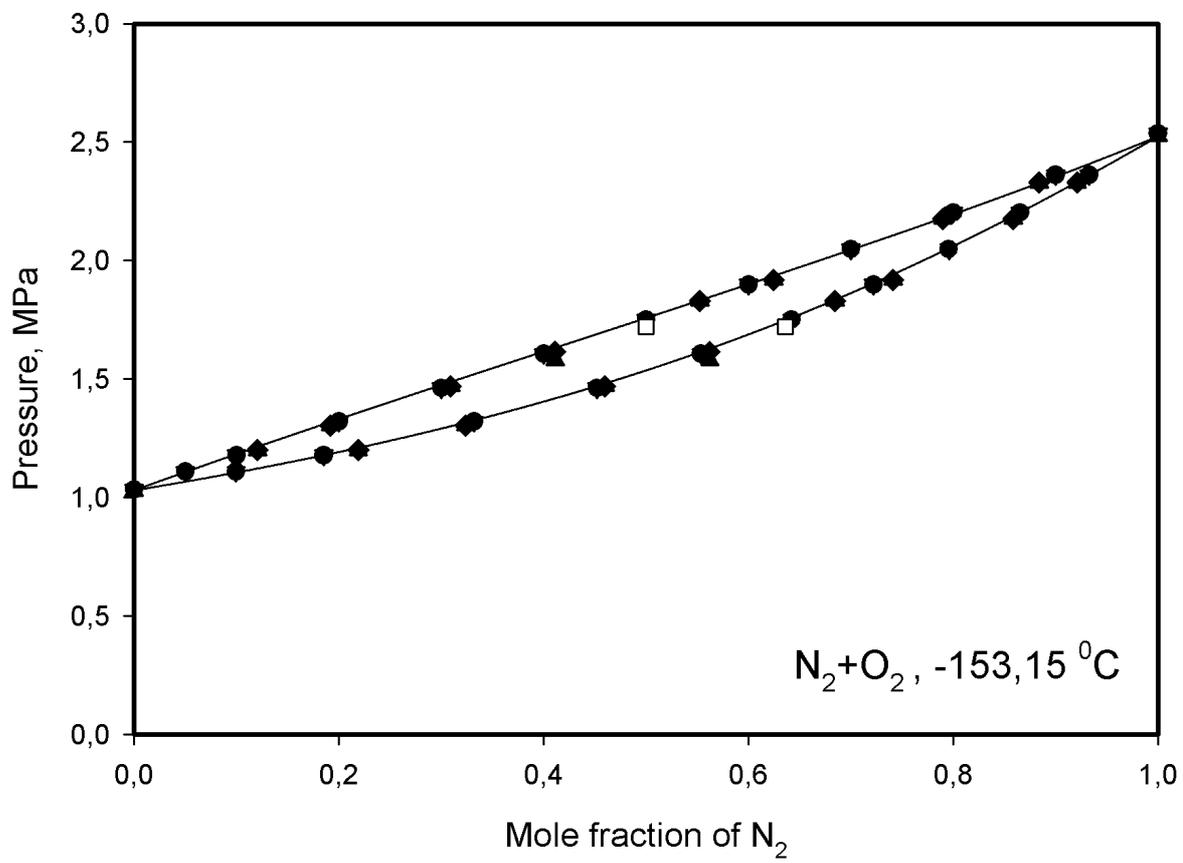


Figure 3: Vrabec et al.

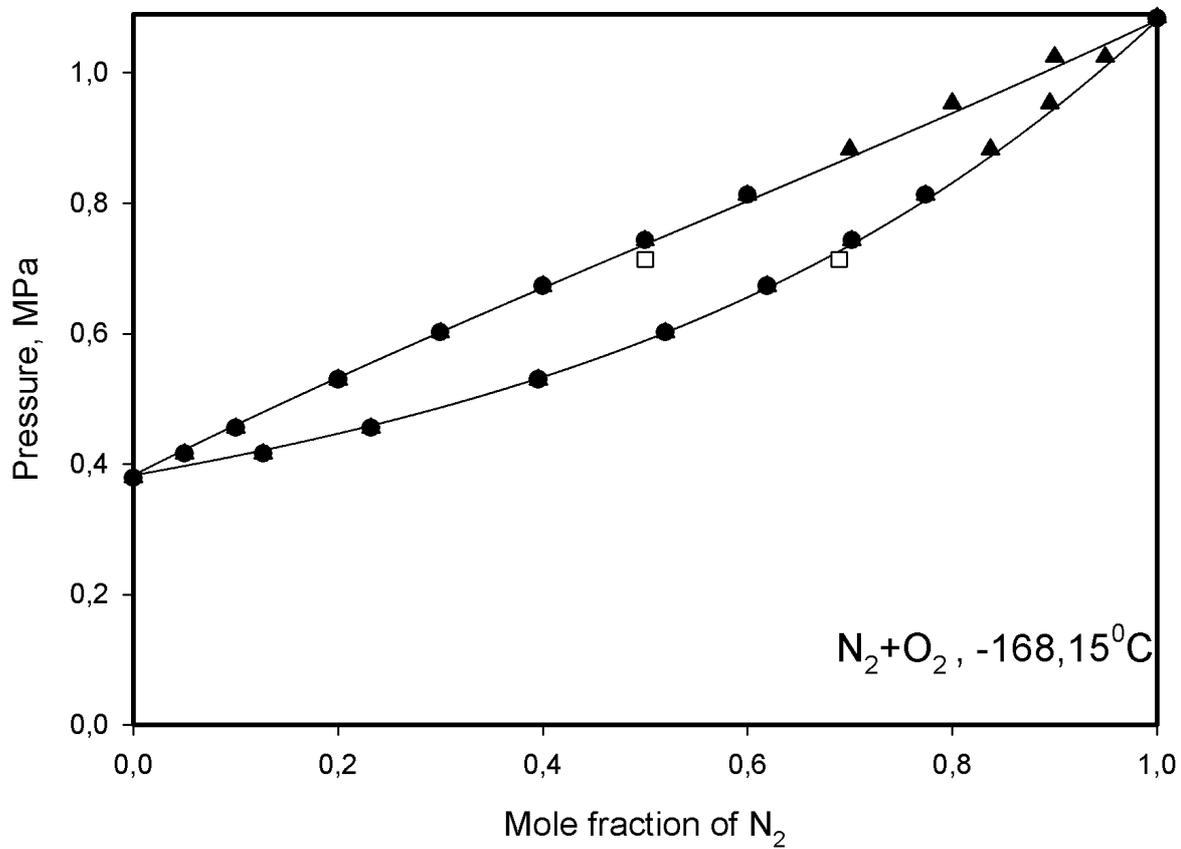


Figure 4: Vrabc et al.

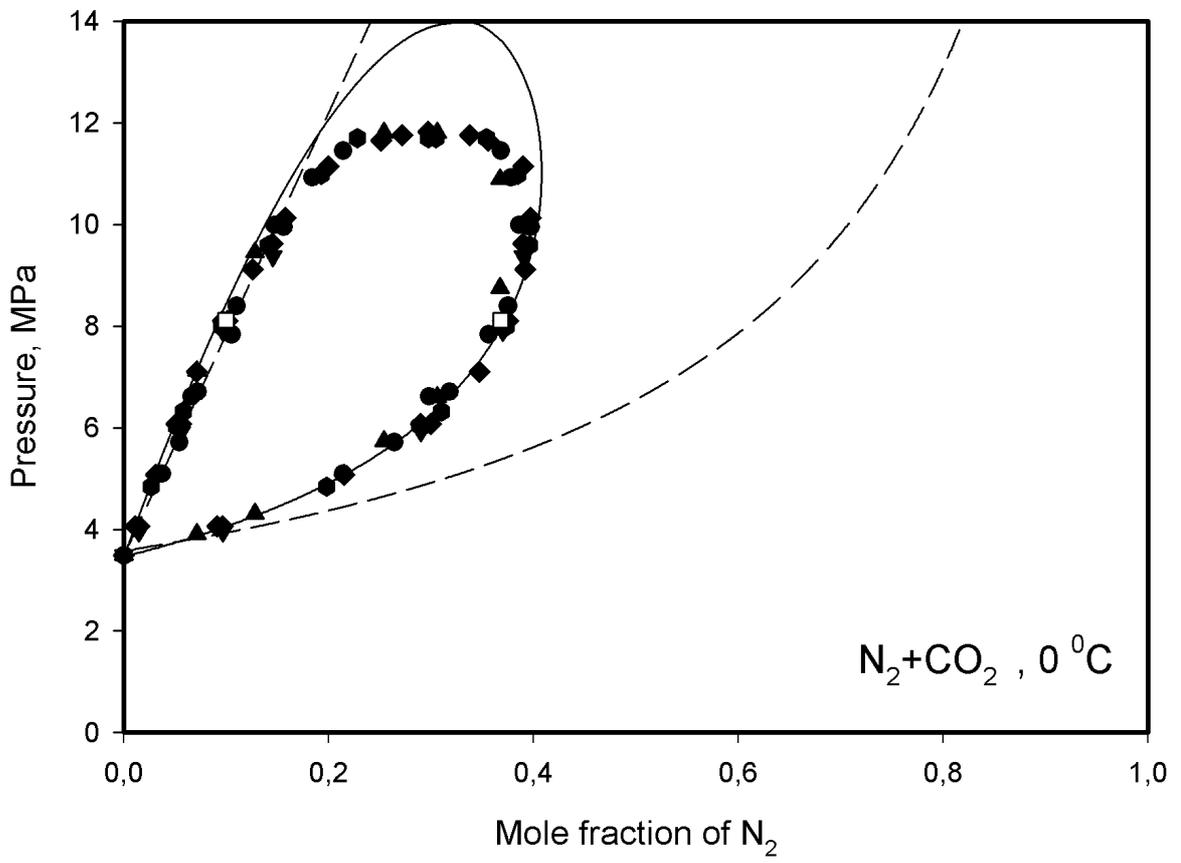


Figure 5: Vrabec et al.

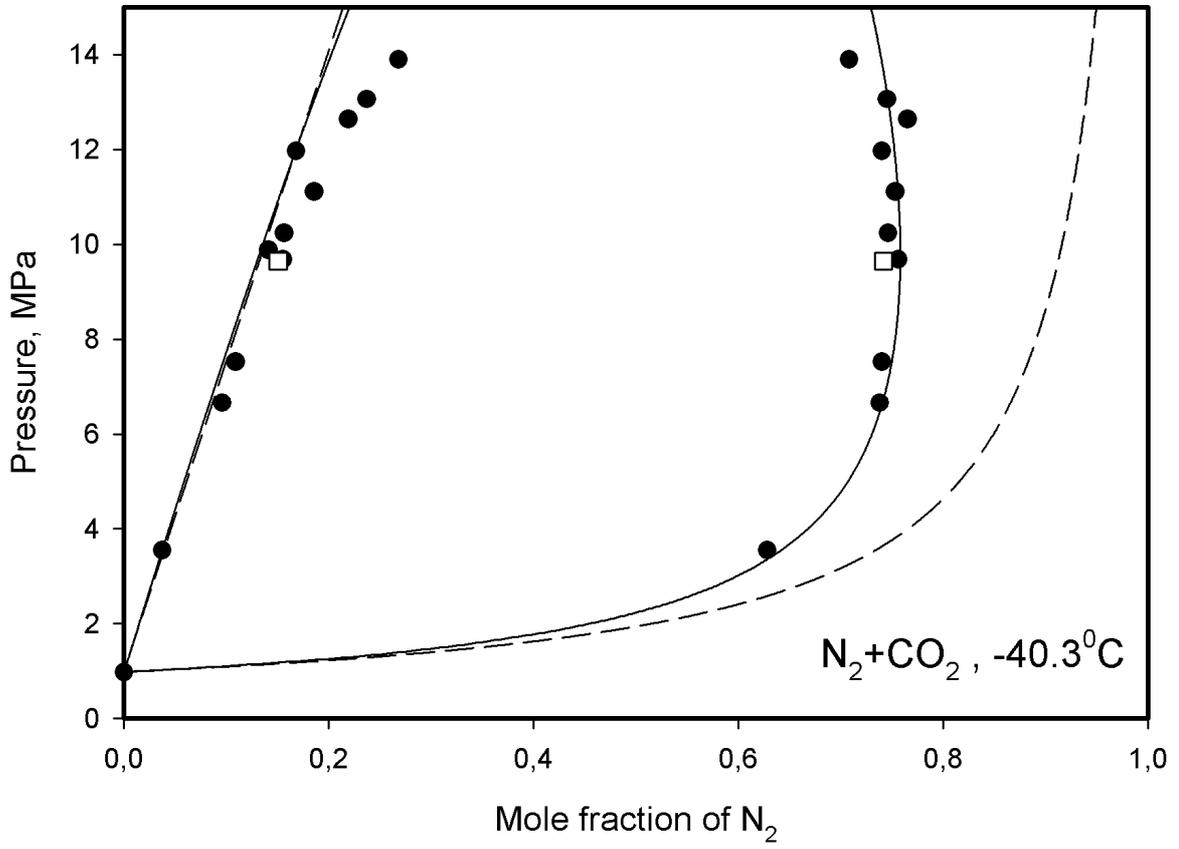


Figure 6: Vrabec et al.

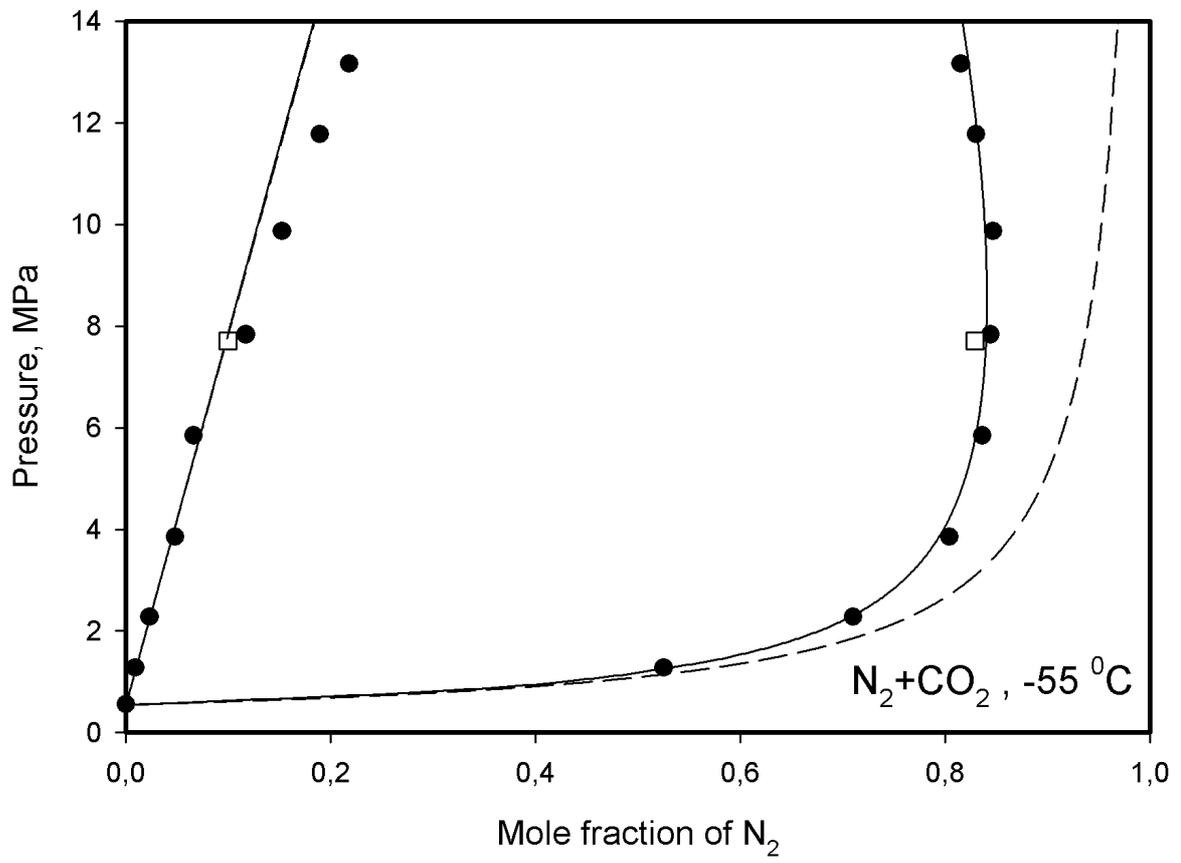


Figure 7: Vrabec et al.

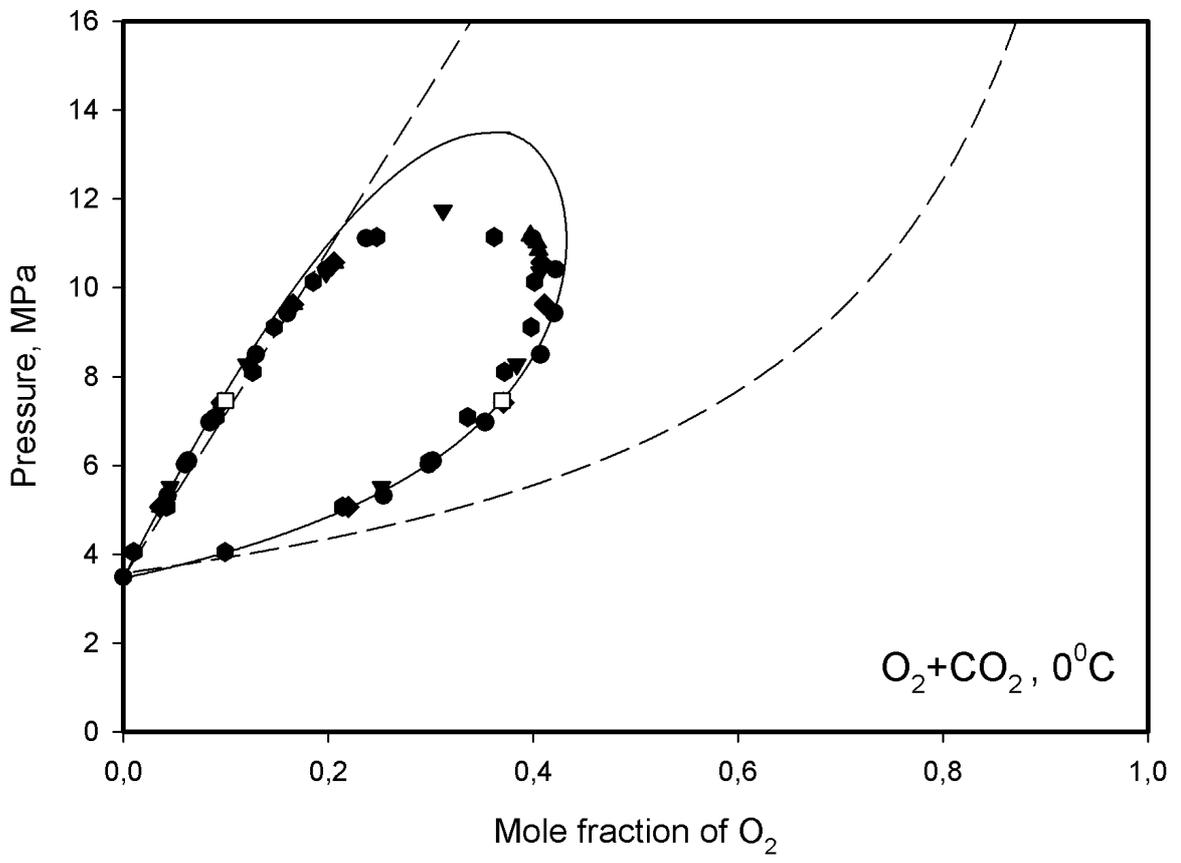


Figure 8: Vrabec et al.

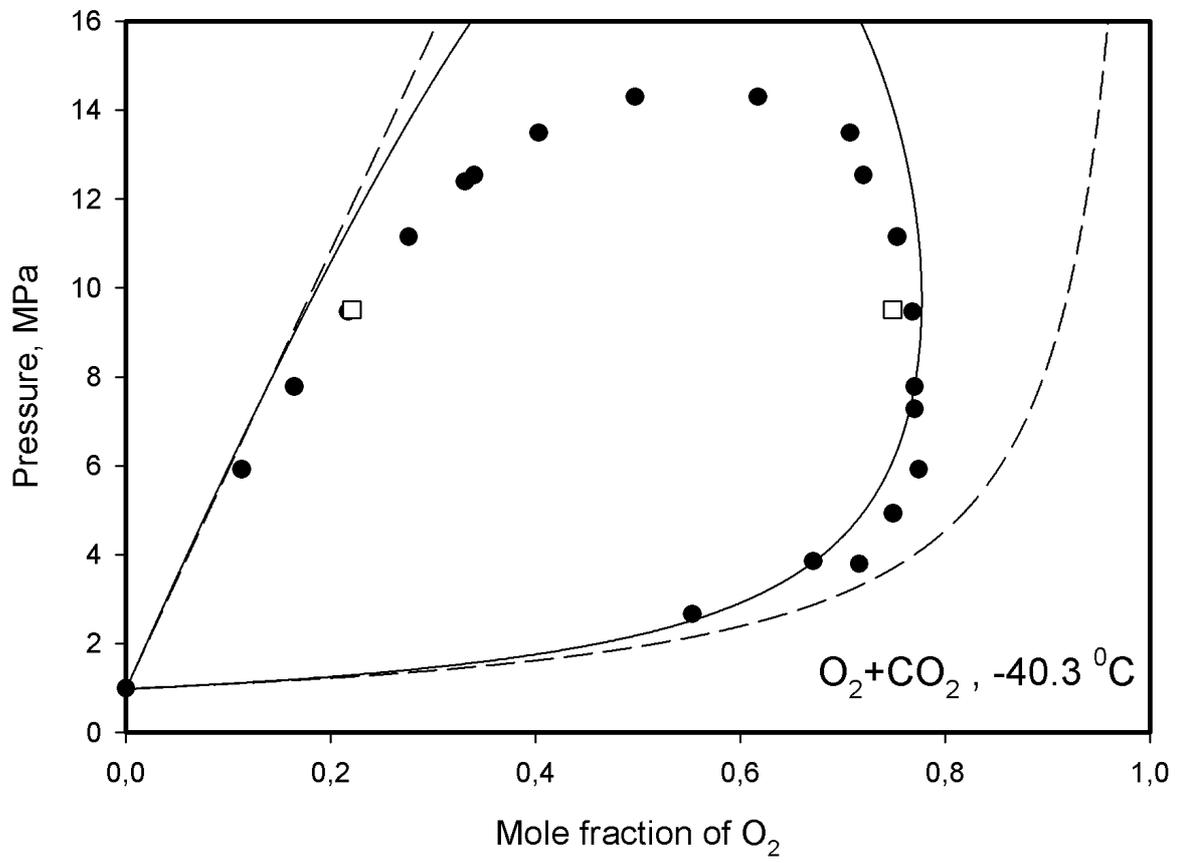


Figure 9: Vrabec et al.

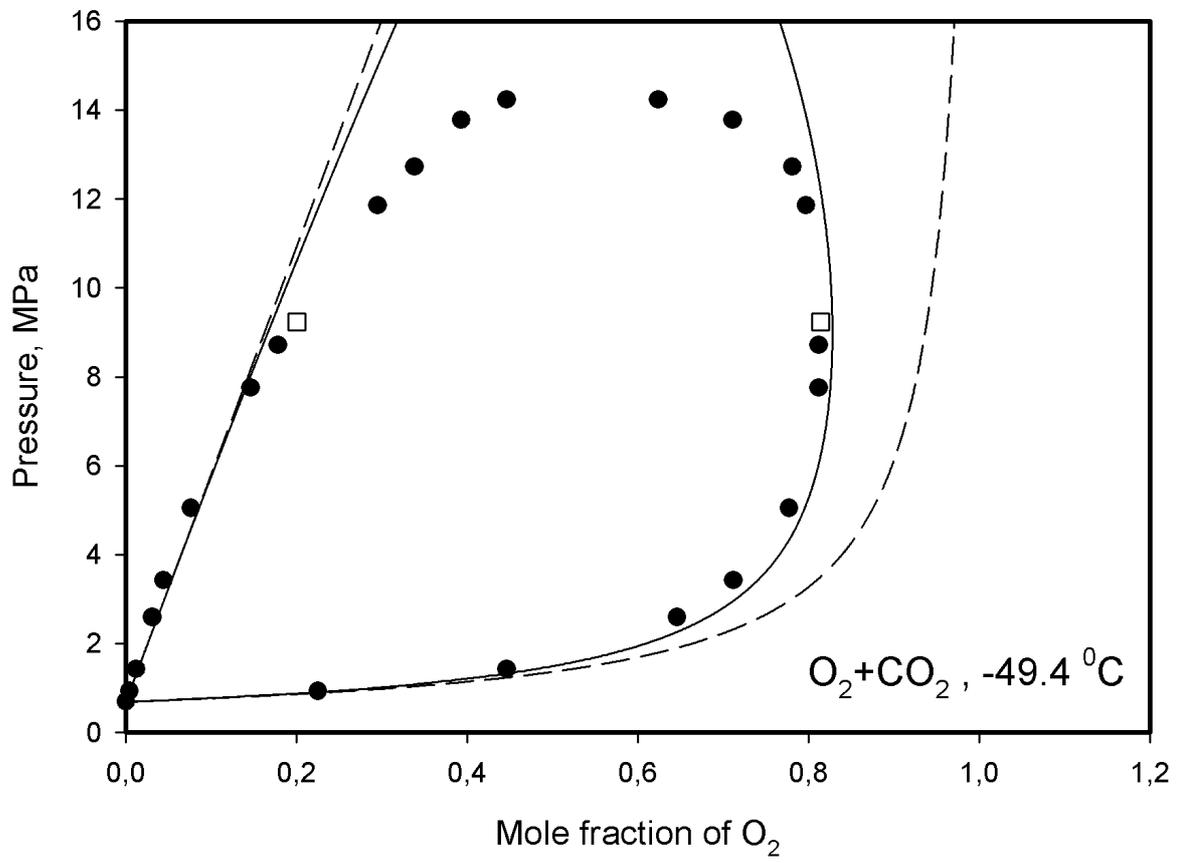


Figure 10: Vrabc et al.

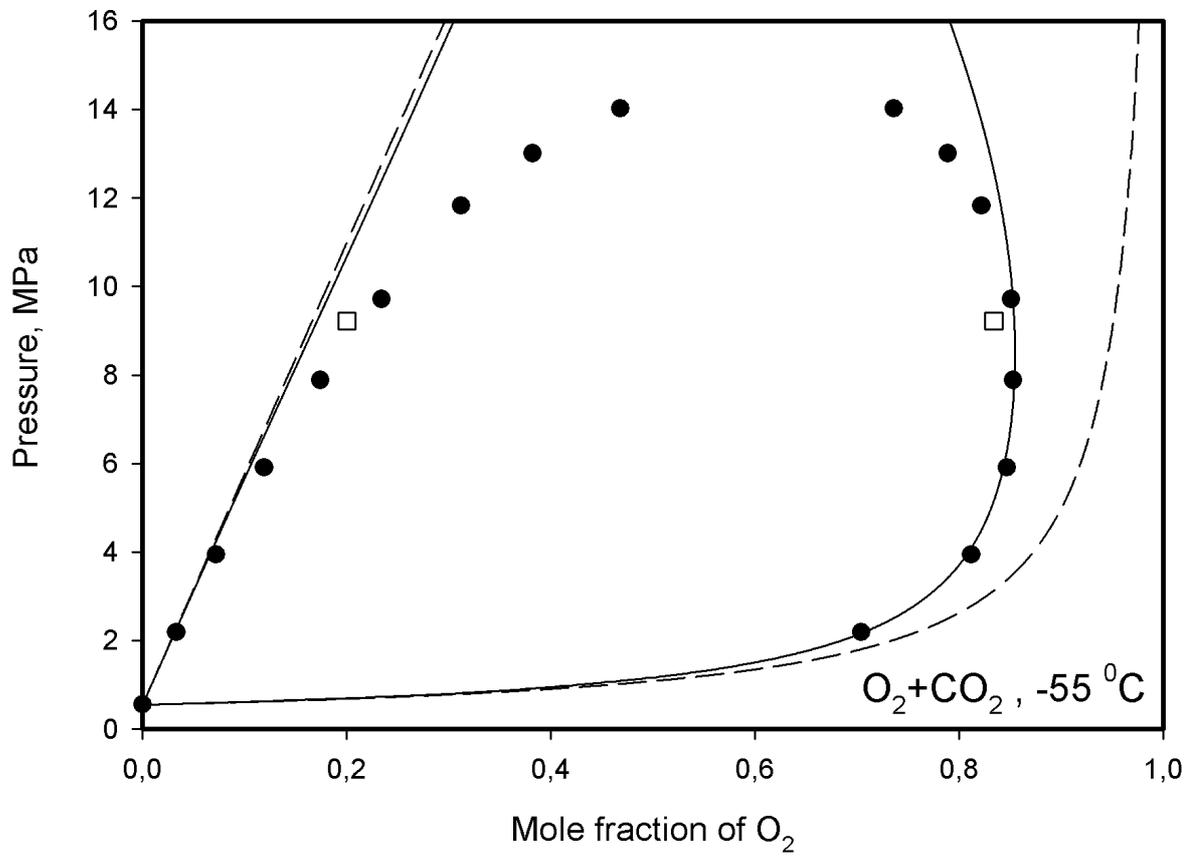


Figure 11: Vrabc et al.

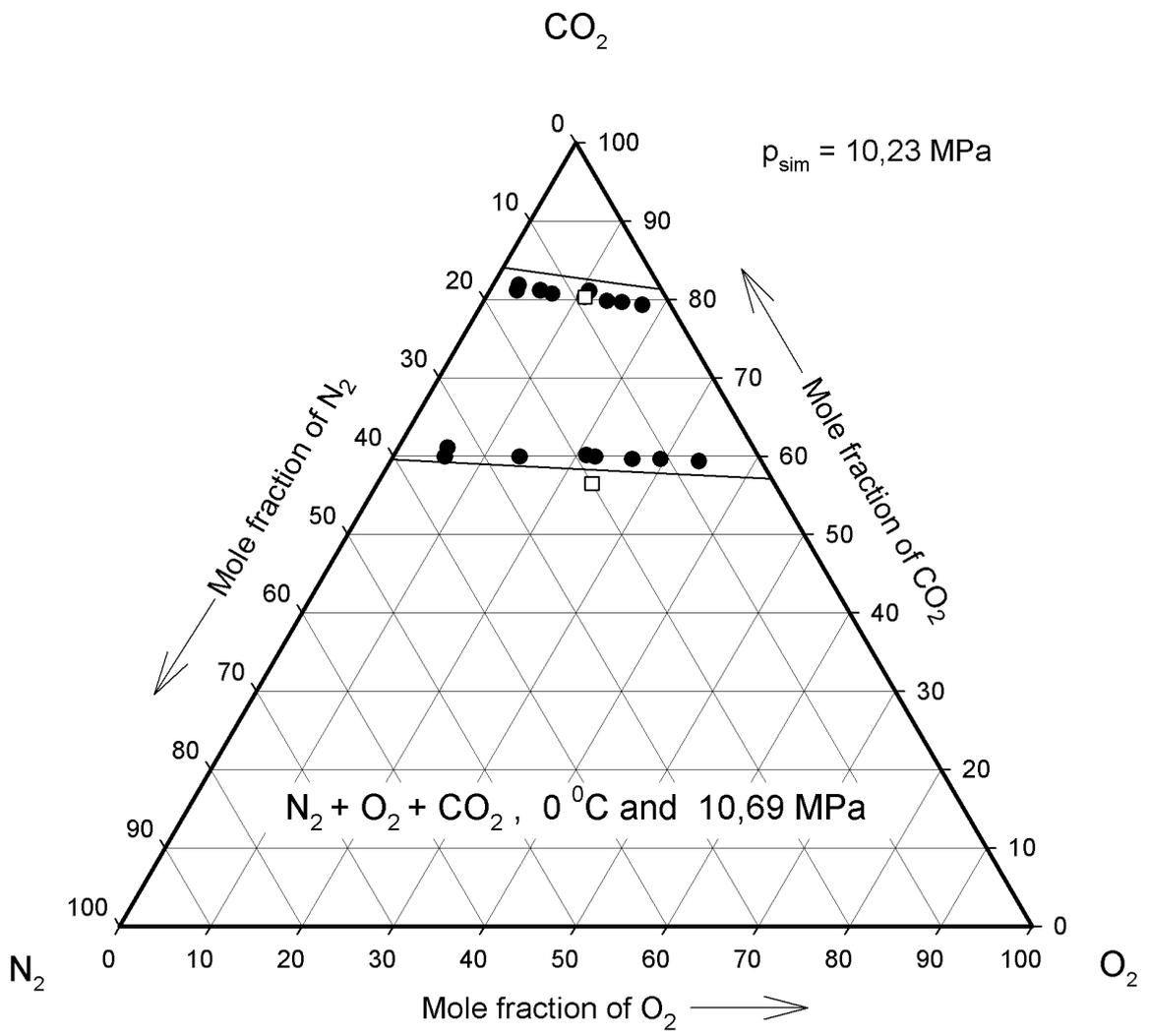


Figure 12: Vrabc et al.

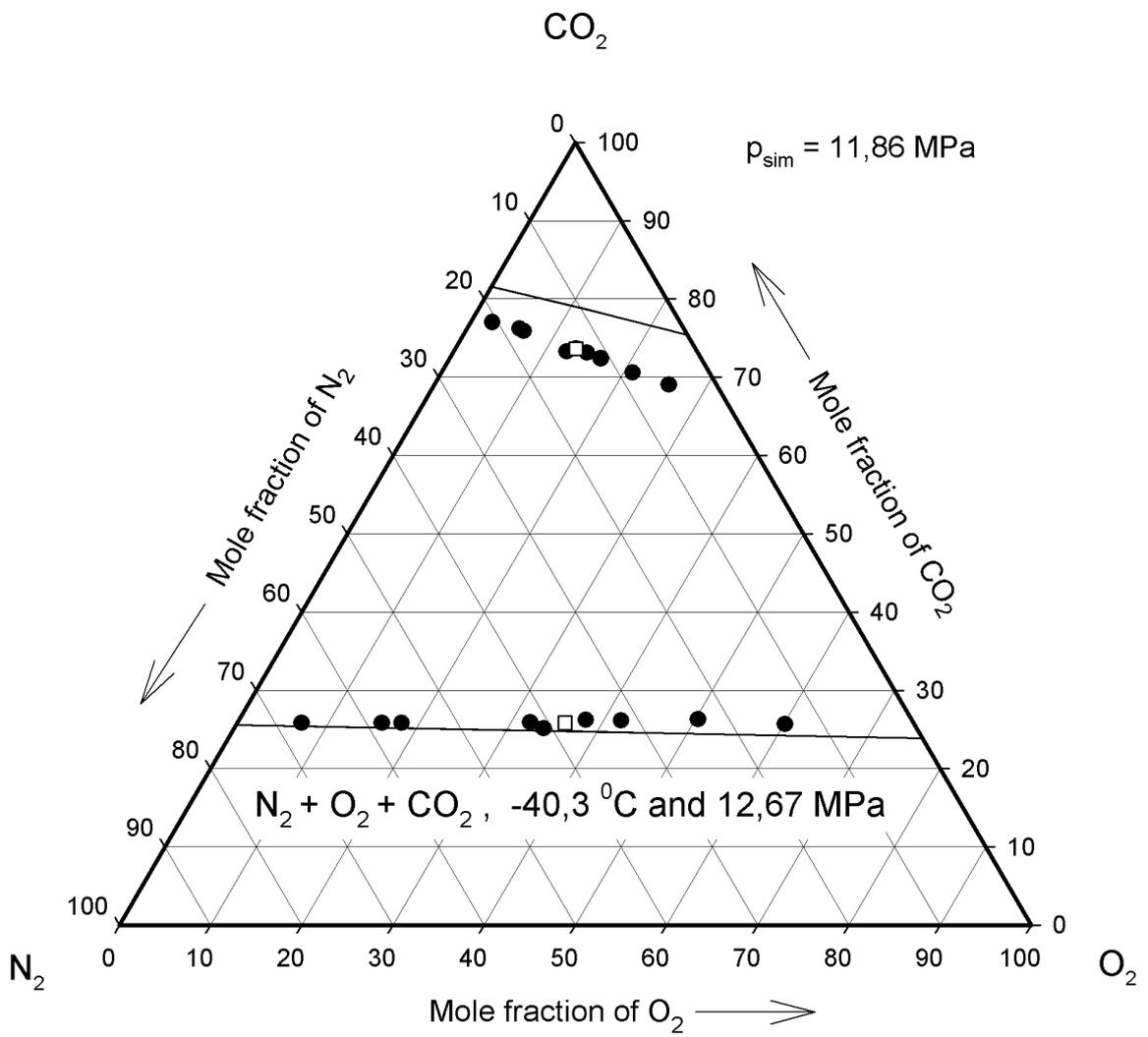


Figure 13: Vrabc et al.

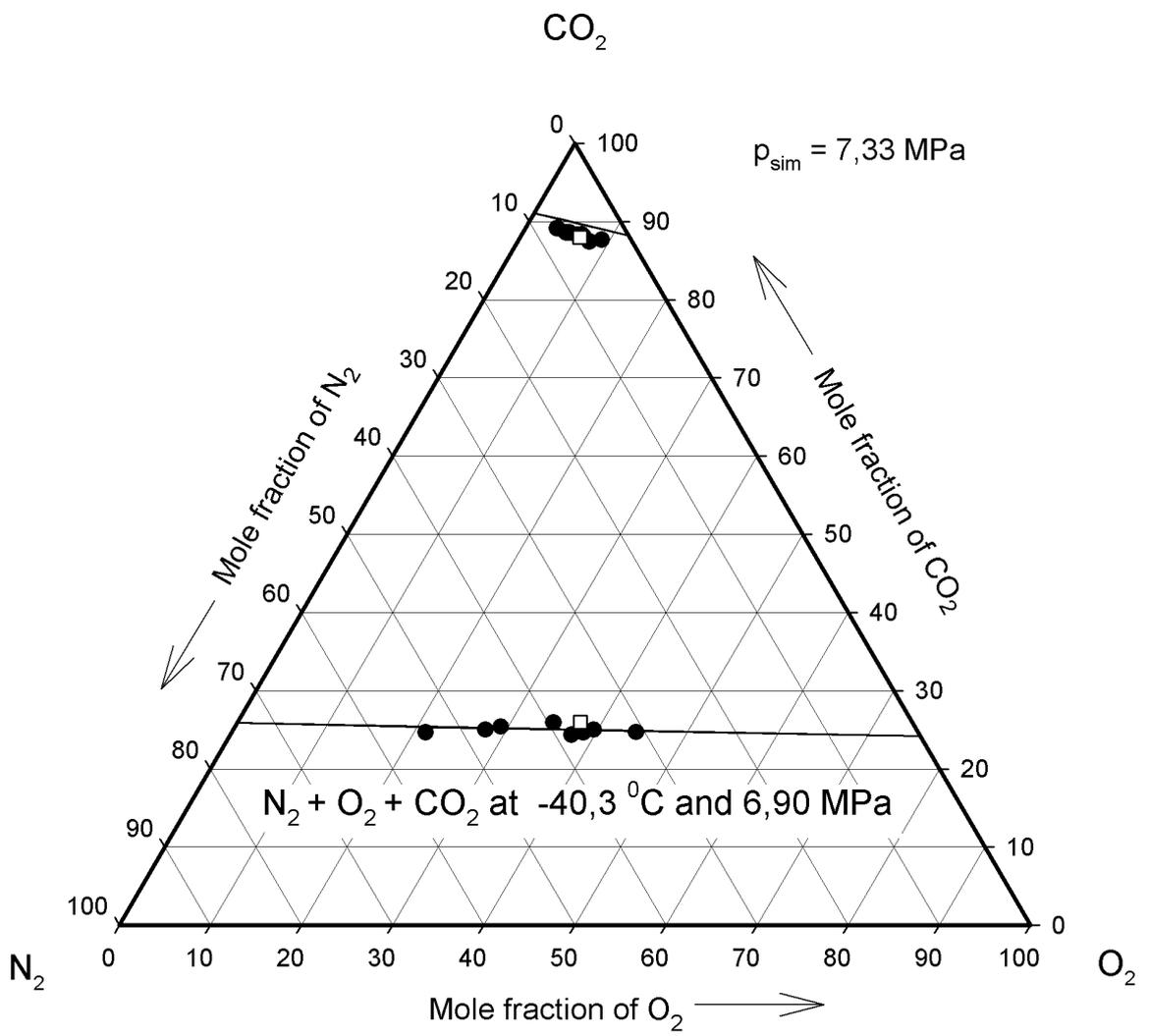


Figure 14: Vrabc et al.

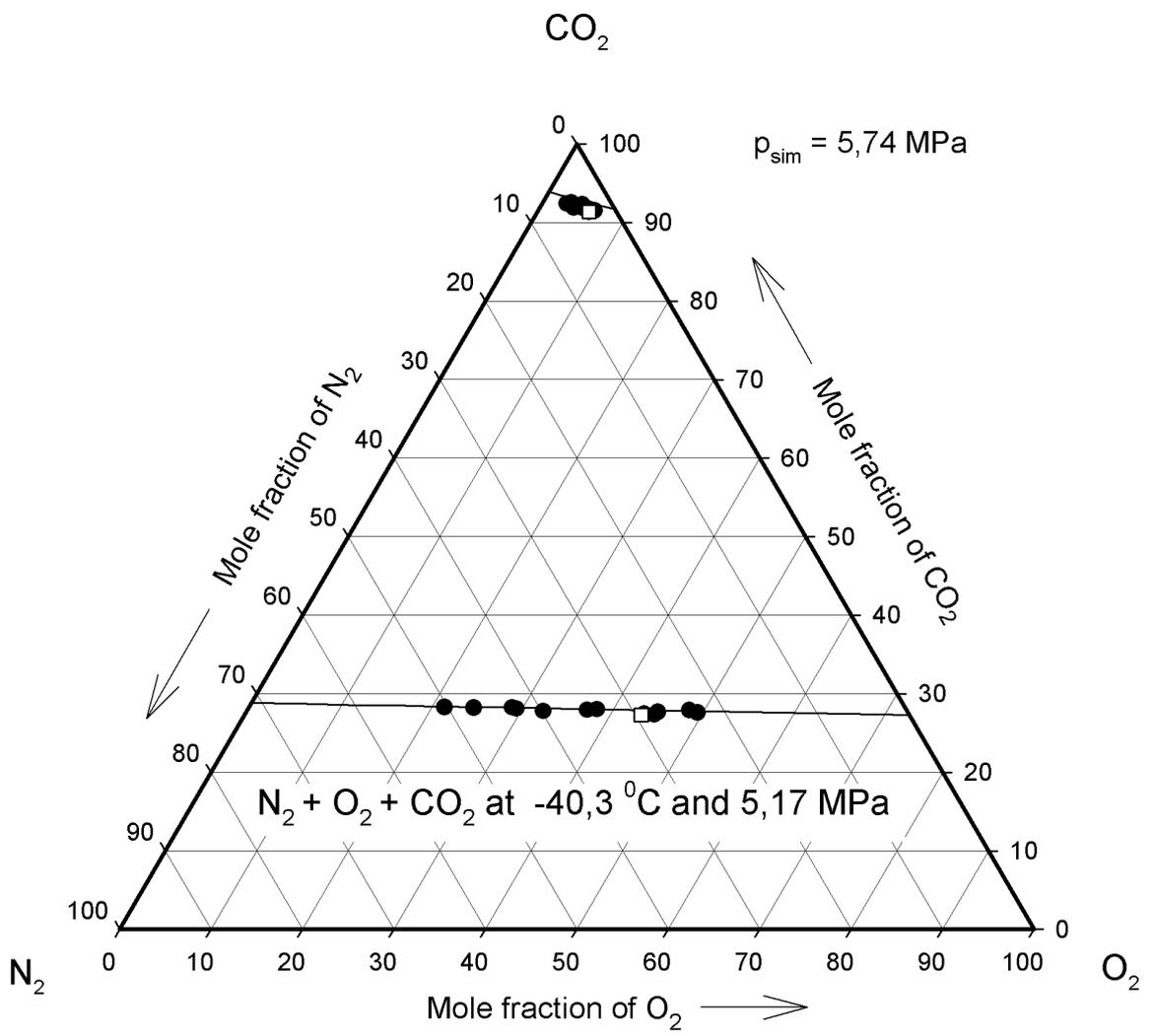


Figure 15: Vrabcic et al.

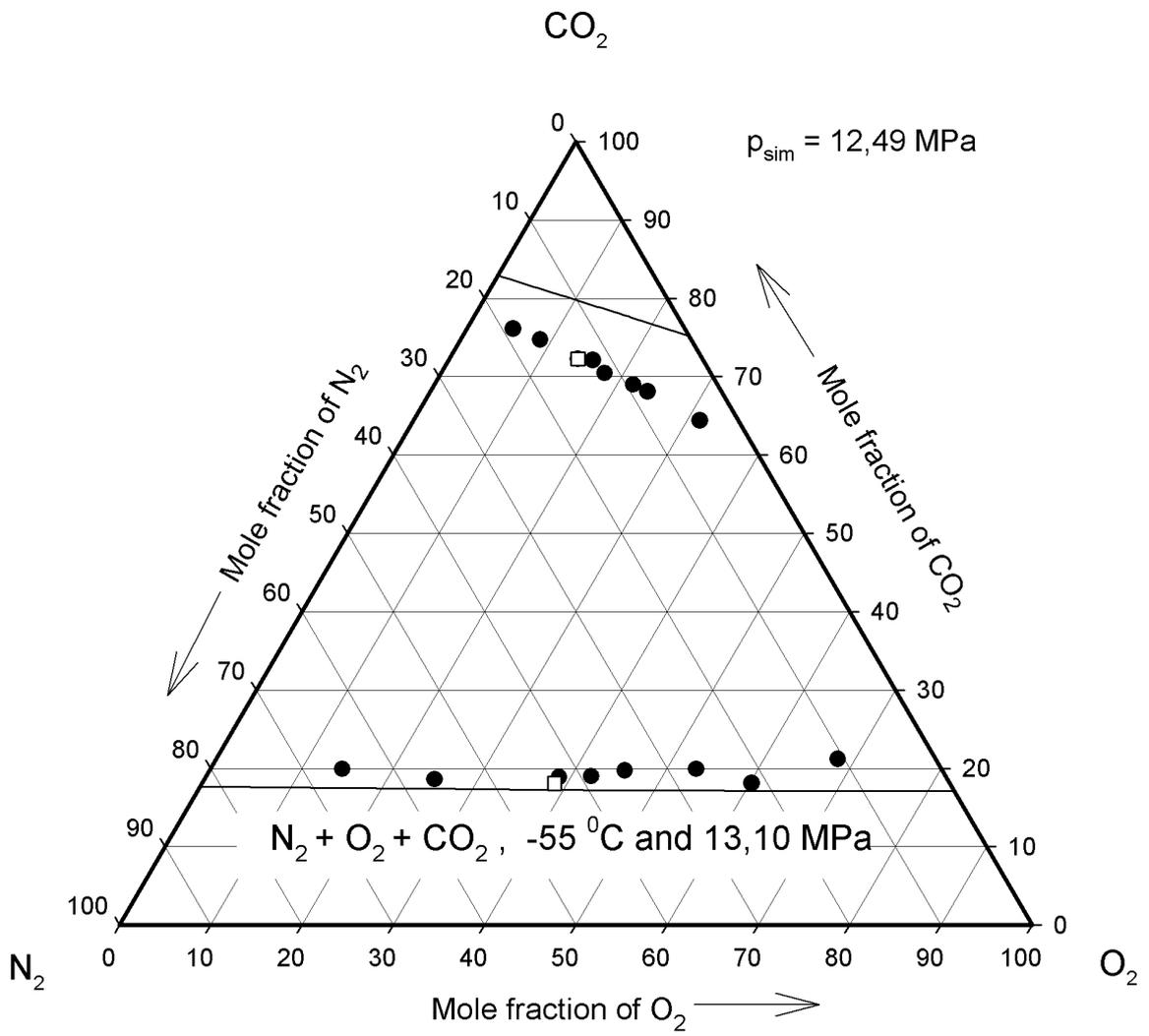


Figure 16: Vrabec et al.

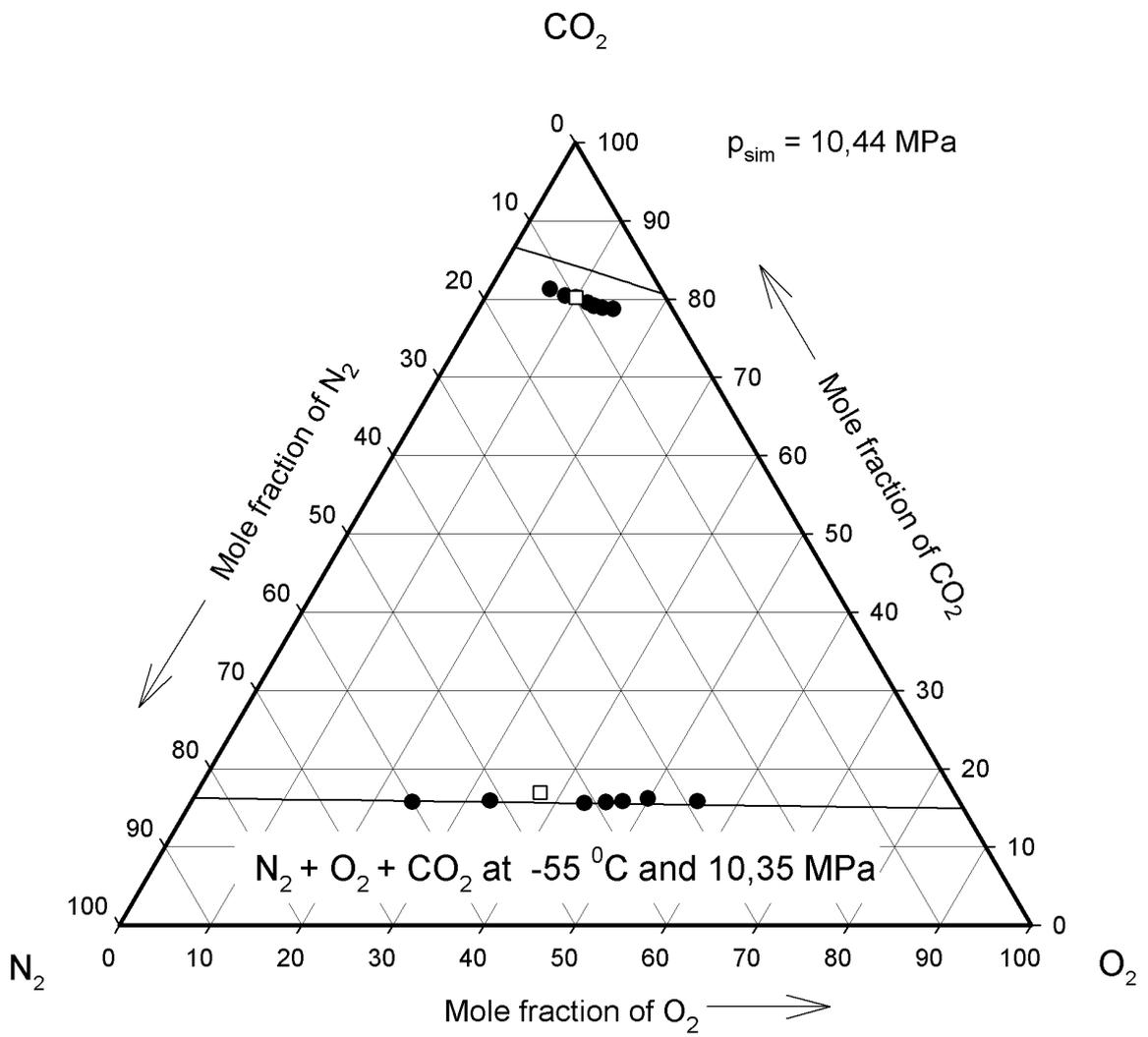


Figure 17: Vrabc et al.

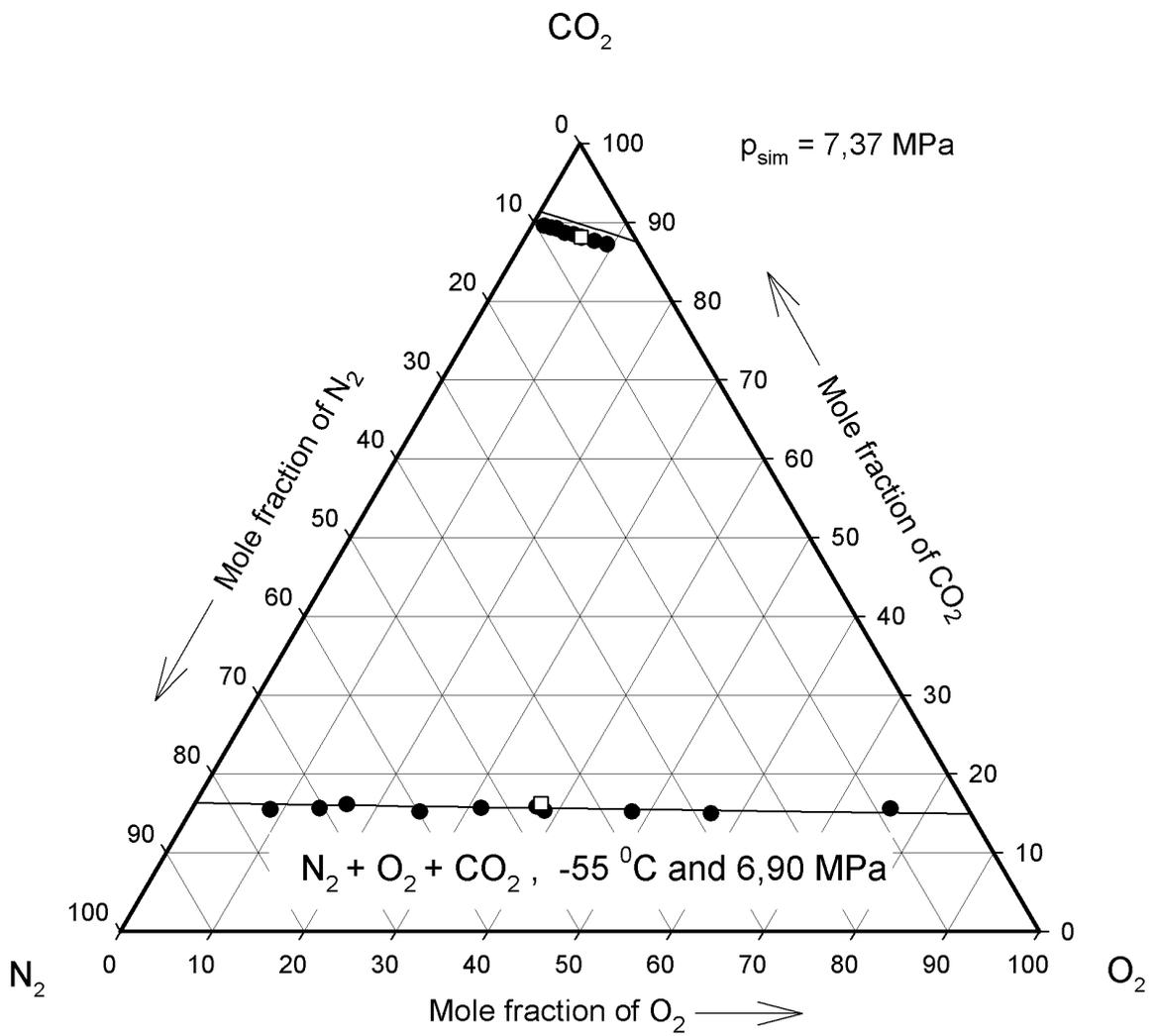


Figure 18: Vrabcic et al.

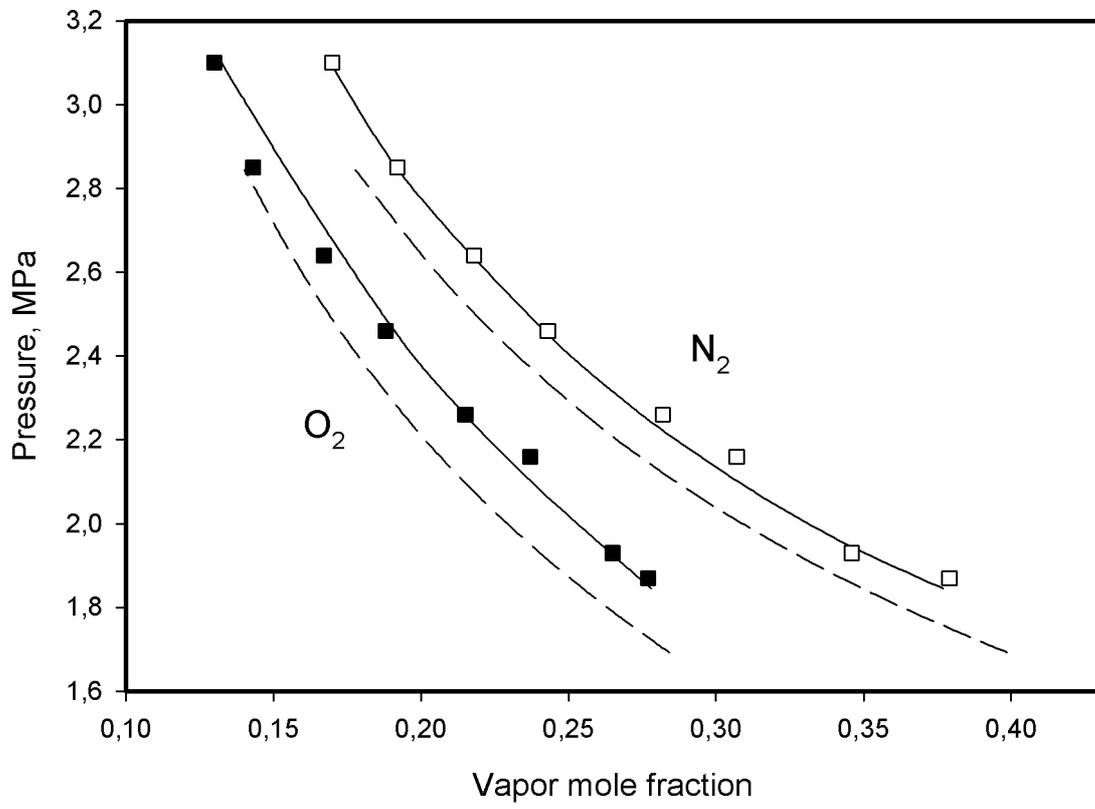


Figure 19: Vrabc et al.

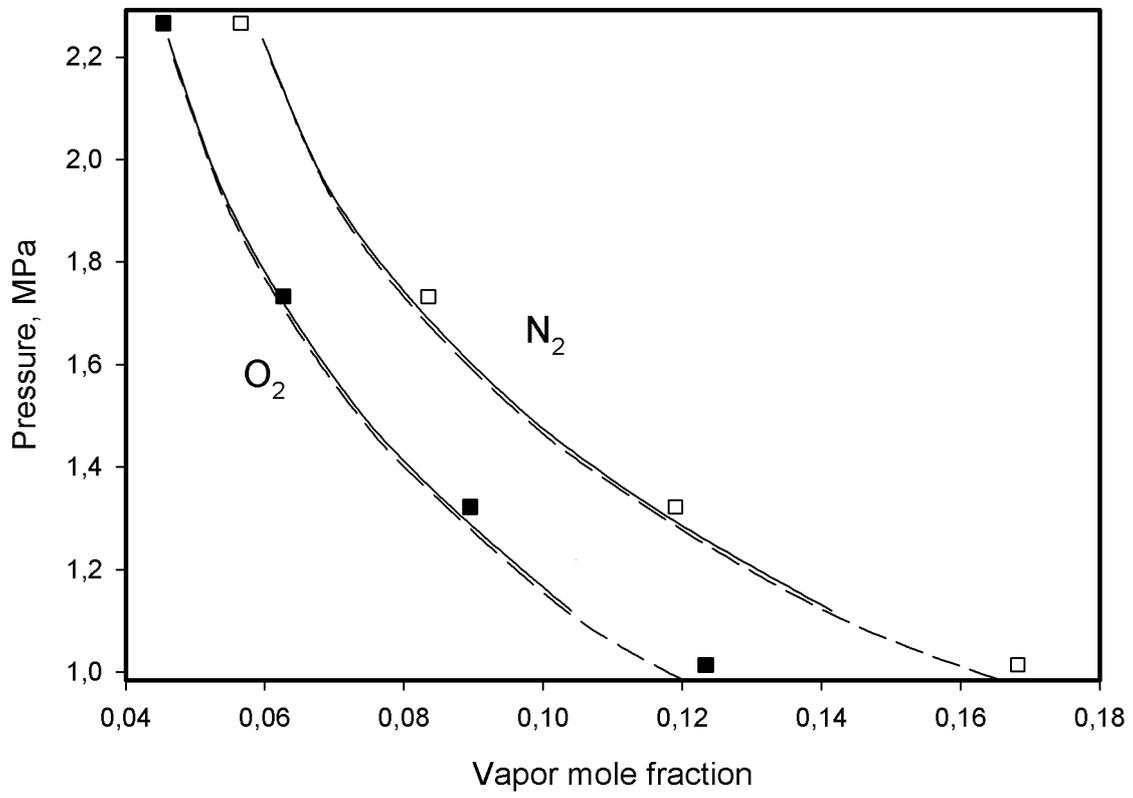


Figure 20: Vrabc et al.