

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5989

Grenzflächen und Tropfenphänomene in überkritischem Kohlendioxid

A. Wesch

Institut für Technische Chemie

August 1997

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5989

**Grenzflächen und Tropfenphänomene
in überkritischem Kohlendioxid**

Arno Wesch

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät für Physik und Astronomie
der Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1997

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Grenzflächen und Tropfenphänomene in überkritischem Kohlendioxid

Zusammenfassung: Die Grenzflächenspannungen von Wasser, Wasser-1-Butanol-, Wasser-tert. Butanol- und Wasser-Natriumsalicylatlösungen in Kohlendioxid wurden im Druckbereich $p=0.1-25$ MPa bei den Temperaturen $T=298, 313$ und 333 K mit der Methode des hängenden Tropfens gemessen. Die max. Tropfengrößen dieser Lösungen beim Abreißen von einer $1/16$ Zoll Edelstahlkapillaren wurden ebenfalls bei den genannten Bedingungen bestimmt. Das Benetzungsverhalten von Teflon, PVC, Edelstahl, Saphir und Quarzglas durch Wasser in Kohlendioxidumgebung wurde bei den genannten Temperatur- und Druckbedingungen durch Kontaktwinkelmessungen charakterisiert. Das Oszillationsverhalten von Wassertropfen hinsichtlich Frequenz und Tropfengeometrie nach dem Abfallen von einer Kapillaren wurde ebenfalls untersucht und quantifiziert. Die Bestimmung der Zeitcharakteristik und der Einflußgrößen des Kohlendioxidtransports in freien Wassertropfen wurde durch Leitfähigkeitsmessungen realisiert. Außerdem wurden die statischen Dielektrizitätskonstanten von Kohlendioxid und dessen Mischungen mit Ethanol und Toluol unter Druck gemessen.

Interfaces and Drop Phenomena in Supercritical Carbon Dioxide

Abstract: The interfacial tensions between carbon dioxide and several liquids were determined in the pressure- and temperature range of $p=0.1-25$ MPa and $T=298-333$ K. The liquids were water, water mixed with 1-butanol, t-butanol and sodiumsalicylate ($C_6H_4(OH)COONa$). The pendant drop method was used. The maximum drop sizes of these liquids leaving the capillary were also measured. In further experiments the wetting behavior of water on teflon, pvc, steel, polished steel, glass and sapphire in carbon dioxide atmosphere was investigated. Also the oscillations and excentricities of water drops falling in carbon dioxide under the already mentioned pressure- and temperature conditions were characterized. The time characteristics of mass transfer of carbon dioxide into free water drops with respect to their geometry could be quantified under pressure by electrical conductance measurements. The static dielectric constants of pure carbon dioxide (at $p=0.1-30$ MPa, $T=293-333$ K) and carbon dioxide mixed with ethanol and toluene in dependence of the liquid mixing partner's volume fractions (at $p=10$ MPa, $T=313$ K) were measured.



Entspannungsprozeß eines mit Kohlendioxid gesättigten Wassertropfens auf fester Oberfläche (aufgenommen am Institut für Technische Chemie, Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Theorie	8
2.1	Grenzflächen	8
2.2	Tropfenphänomene	11
2.3	Dielektrizität	14
3	Experimente	15
3.1	Apparativer Aufbau	15
3.2	Optische Messungen	19
3.2.1	Messung der Grenzflächenspannungen	19
3.2.2	Messung der Kontaktwinkel und Oszillationen	21
3.3	Elektrische Messungen	23
3.3.1	Messung der statischen Dielektrizitätskonstanten	23
3.3.2	Leitfähigkeitsmessungen	25
4	Ergebnisse und Diskussion	29
4.1	Grenzflächenspannungen und Tropfengrößen	29
4.1.1	Das System Wasser-Kohlendioxid	29
4.1.2	Wasser-Grenzflächenaktive Stoffe-Kohlendioxid	35
4.2	Kontaktwinkel von Wassertropfen	42
4.3	Oszillationen von Wassertropfen	45
4.4	Kohlendioxidtransport in Wassertropfen	49
4.5	Dielektrizität	56
4.5.1	Reines Kohlendioxid	56
4.5.2	Fluide Mischungen	58
5	Zusammenfassung	61
6	Anhang	63
6.1	Fehlerbetrachtung	63
6.2	Tabellierte Ergebnisse	64

Kapitel 1

Einleitung

Die Erforschung und Verwendung überkritischer Fluide als Lösungsmittel oder Reaktionsmedien gewinnt sowohl in der industriellen Anwendung als auch in der Grundlagenforschung immer mehr an Bedeutung.

Unter einem überkritischen Fluid versteht man dabei ein Gas, das sich in einem Zustand befindet, der von Drücken und Temperaturen bestimmt wird, die über dem kritischen Druck und gleichzeitig der kritischen Temperatur des Gases liegen. Ihre physiko-chemischen Eigenschaften machen sie für viele technische Anwendungen interessant [McH][Sav95]. Eine Variation der Drücke und Temperaturen erlaubt eine kontinuierliche Veränderung der Dichte, und mit dieser einer Reihe physikalischer Größen, die auf das Löslichkeitsvermögen der Fluide Einfluß nehmen. So können beispielsweise molekulare Transporteigenschaften wie die Diffusion durch Variation der dichteabhängigen dynamischen Viskosität [Alt72] verändert werden.

Sogar die Polarität und damit der Lösungsmittelcharakter des Fluides ist durch Variation von seiner Dielektrizitätskonstanten über die Dichte abstimmbare [Wes96].

Unter Druck schwer meßbare physikalische Größen wie Grenzflächenspannungen, die auf Benetzungen und Tropfenverhalten von Flüssigkeiten in Fluiden Einfluß nehmen, unterliegen ebenfalls dem Dichteinfluß [Hou59] und bestimmen selbstverständlich auch die Lösungsmittleigenschaften der Fluide.

Überkritische Fluide gleichen hinsichtlich vieler Eigenschaften konventionellen organischen Lösungsmitteln, und sind für viele Einsatzgebiete echte Alternativen.

In dieser Arbeit ist überkritisches Kohlendioxid Gegenstand der Betrachtung. Neben seiner Umweltverträglichkeit zeichnet es sich nicht zuletzt aufgrund seiner moderaten kritischen Konstanten ($p_c=7.3$ MPa, $T_c=304$ K) sowie seiner Inerteigenschaften und leichten Handhabung als geeignetes technisches Reaktionsmedium aus.

Neben der bereits seit den sechziger Jahren bekannten Anwendung der Entkoffeinierung von Kaffeebohnen, oder der Extraktion von Aromastoffen findet überkritisches Kohlendioxid beispielsweise als Lösungsmittel für Öl aus Industrieschleifschlamm [Sch94], oder bei der Sanierung kontaminierter Böden [Rei] Verwendung.

Künftig kann aber neben der Extraktion von Wertstoffen aus festen Substanzen auch die Extraktion von Wert- oder Schadstoffen aus Flüssigkeiten von Interesse sein. Diese mögliche Anwendung wirft hinsichtlich eines effektiven Apparatekonzeptes viele Fragen auf, die mit den Erfahrungen und Kenntnissen der klassischen flüssig-flüssig Extraktion [Han][Gra] wohl nicht so ohne weiteres zu beantworten sind:

- Verhält sich überkritisches Kohlendioxid in Mischungen mit Flüssigkeiten eher wie ein Gas oder wie eine Flüssigkeit?
- Wie verhalten sich die Tropfen der flüssigen Dispersphase in der kontinuierlichen Fluidphase?
- Welche physikalischen Größen bestimmen die Stoffaustauschflächen und die Hydrodynamik im flüssig-fluid System?
- Wie wird die Benetzung von Materialien durch den Einsatz fluider Lösungsmittel beeinflusst?
- Welche Parameter und Mechanismen nehmen Einfluß auf den Stofftransport zwischen flüssiger und fluider Phase?

Zur Klärung dieser Fragen wurde in der vorliegenden Arbeit eine repräsentative Auswahl physikalischer Größen betrachtet.

So wurden mit der Methode des hängenden Tropfens Grenzflächenspannungen und Tropfengrößen von verschiedenen wässrigen Lösungen in Kohlendioxid in Abhängigkeit von Druck und Temperatur gemessen.

Wichtige Informationen hinsichtlich der Benetzung lieferten Kontaktwinkelmessungen von Wasser an unterschiedlichen Materialien unter Variation von Druck und Temperatur.

Um die Tropfendynamik und das Verhalten von Stoffaustauschflächen unter Druck zu beschreiben, wurden die Oszillationsfrequenzen und Deformationen von fallenden Wassertropfen in Kohlendioxid quantifiziert.

Die Charakterisierung des Stofftransportes an freien Wassertropfen wurde mittels Leitfähigkeitsmessungen realisiert. Beim Eindringen des verdichteten Kohlendioxids in den Wassertropfen kommt es zur Bildung von Ionen, die die Leitfähigkeit des Wassers zeitabhängig verändern.

Über den Flüssigkeitscharakter des fluiden Kohlendioxides gaben schließlich Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Ethanol- und Toluol-Kohlendioxidmischungen bei ausgewählten Druck- und Temperaturbedingungen Aufschluß.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Grenzflächen

Die Grenzflächenspannung:

Die Kenntnis der Grenzflächenspannung trägt wesentlich zum Verständnis von Mischbarkeiten, Phasentrennungen und Tropfenbildungen bei; auf ihre thermodynamische Behandlung soll hier nur kurz eingegangen werden, da tiefergehende Herleitungen sehr leicht einer Vielzahl literarischer Quellen entnommen werden können [Dav][Cro][Rus][Mil].

Eine Grenzfläche zwischen zwei Phasen entsteht immer dann, wenn sich diese nicht mischen. Überschreitet man die kritische Temperatur (bzw. die kritische Entmischungstemperatur), so können die einzelnen Phasen nicht mehr unterschieden werden, und die Grenzfläche verschwindet. Unter einer Grenzfläche zwischen zwei Phasen darf man sich keine Oberfläche vorstellen, an der eine abrupte Dichteänderung stattfindet, sondern einen Bereich endlicher Dicke, in dem eine kontinuierliche Dichteänderung auftritt. Im allgemeinen ist dieser Bereich nur wenige Molekülschichten dick. Haben zwei Phasen a und b eine gemeinsame Phasengrenzfläche $A(a, b)$, so ist die reversible Arbeit $dW_A(a, b)$, die zur Veränderung von $A(a, b)$ nötig ist, definiert durch:

$$dW_A(a, b) = \sigma(a, b)dA(a, b) \quad (2.1)$$

Der stets positive Proportionalitätsfaktor $\sigma(a, b)$ wird Grenzflächenspannung genannt. Die Tendenz einer Oberfläche sich spontan zu verkleinern ist die makroskopische Konsequenz des Bestrebens der Moleküle an der Oberfläche in die Bulk-Phase einzudringen. Gibt man beispielsweise zu Wasser, das von einer Gasphase umgeben wird einen Alkohol hinzu, so haben die Hydroxylgruppen des Alkohols das Bestreben sich zur Wasserphase hin, nach innen, zu orientieren. Die Kohlenwasserstoffketten ordnen sich im Gegensatz dazu zur Gasphase hin gerichtet an. Das heißt die Moleküle des Alkohols werden sich vorzugsweise in der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und

Gasphase aufhalten. Diese Ordnungseffekte haben eine vehemente Auswirkung auf die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen. Die Größe Π , der sogenannte Spreiungsdruck, trägt diesen Auswirkungen quantitativ Rechnung. Ein positiver Wert von Π drückt ein Vergrößerungsbestreben der Grenzfläche der Mischung gegenüber der reinen Wasserphase aus.

$$\sigma_{mi} = \sigma - \Pi \quad (2.2)$$

Ist Π kleiner als σ , so zeigt auch die Mischphase die Tendenz zu einer Verkleinerung der Grenzfläche. Wird jedoch Π größer als σ , so kommt es zu einem Expandieren der Grenzfläche oder bei flüssig-fluid-Systemen sogar zu deren Aufbrechen.

Der Kontaktwinkel:

Wird ein Flüssigkeitströpfchen auf eine Festkörperoberfläche gebracht, so fließt es entweder völlig auseinander (vollständige Benetzung) oder nimmt eine von den Grenzflächenspannungen zwischen den beteiligten Phasen bestimmte Gleichgewichtsform an (unvollständige Benetzung). Das Realprofil eines Flüssigkeitströpfchens im Kontaktgebiet dreier Phasen (fest (s), flüssig (l) und gasförmig bzw. fluid (g)) ist relativ kompliziert. Daher wird gewöhnlich für die Kennzeichnung der Gleichgewichtsform eines Tröpfchens der Begriff des Kontaktwinkels verwendet. Der Kontaktwinkel kann -ähnlich der Grenzflächenspannung- aus thermodynamischen Überlegungen abgeleitet werden [Mil] und wird mathematisch durch die YOUNG-Gleichung dargestellt:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \quad (2.3)$$

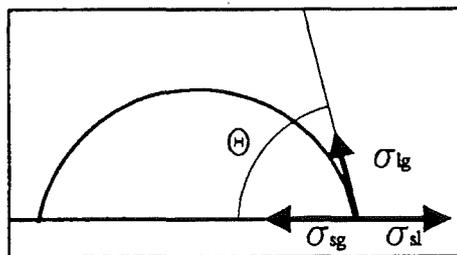


Abbildung 2.1: An einer Dreiphasenlinie angreifende Grenzflächenspannungen und daraus resultierender Kontaktwinkel.

Die Meßmethode des hängenden Tropfens:

Um die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen unter Druck zu messen, bietet sich neben der Ring-Methode und der Methode der kapillaren Steighöhe [Hil] das Verfahren des hängenden Tropfens an [And38][For48][Mil53][Sta65]. Das Prinzip dieser Messung liegt in der Eigenschaft eines an einer Kapillare hängenden Tropfens begründet, mit dem umgebenden Medium eine Grenzfläche charakteristischer Form zu bilden. Diese Tropfenform ist von der Dichtedifferenz $\Delta\rho$ und der Grenzflächenspannung σ zwischen den beiden Phasen abhängig. Die Geometrie eines solchen Tropfens kann durch seinen Maximaldurchmesser und den Durchmesser an der sogenannten Selected-Plane eindeutig durch nur numerisch lösbare Differentialgleichungen, die aus der YOUNG-LAPLACE Gleichung folgen, beschrieben werden. Dabei erhält man den Durchmesser an der Selected Plane durch Abtragen des Maximaldurchmessers vom Fußpunkt des Tropfens (Abb. 2.2). Der Quotient aus Durchmesser d_s an einer ausgewählten Ebene -der sog. *Selected-Plane*- und Maximaldurchmesser d an der dicksten Stelle

$$S = \frac{d_s}{d} \quad (2.4)$$

ist ein eindeutiger Formfaktor eines Tropfens. Mit Kenntnis dieses Formfaktors ist es möglich über die MISAK-Polynome [Mis68] die Größe $H(S)$ zu bestimmen, die es schließlich erlaubt, die Grenzflächenspannung durch die folgende Beziehung zu ermitteln.

$$\sigma = g\Delta\rho \frac{d^2}{H} \quad (2.5)$$

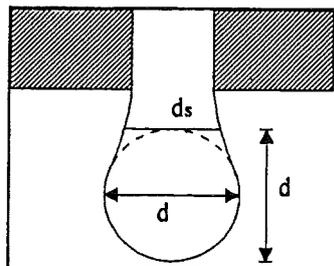


Abbildung 2.2: Geometrie eines hängenden Tropfens.

2.2 Tropfenphänomene

Die Tropfengröße:

Für den Tropfenbildungsprozeß an Kapillaren gibt es eine Vielzahl theoretischer und experimenteller Ansätze [Sei88][Loh06][Har16][Har19], die versuchen diesen überaus komplexen Prozeß zu beschreiben.

Wie die Gestalt, so wird auch das Volumen und das Gewicht hängender bzw. abfallender Tropfen durch die Grenzflächenspannung bestimmt. Der hängende Tropfen steht unter der konkurrierenden Wirkung der Schwerkraft und der Grenzflächenspannung. Weil die Wirkung der Schwerkraft mit wachsender Tropfengröße steigt, erreicht der Tropfen ein größtes Volumen bzw. Gewicht, bei dessen Überschreitung er abreißt, da die der Schwerkraft entgegenwirkende Grenzflächenspannung den Tropfen dann nicht mehr zu tragen vermag. Faßt man die Grenzflächenspannung als Kraft pro Längeneinheit auf, so kann man erwarten, daß der längs eines Querschnittes vom Radius r abreißende Tropfen unmittelbar vor dem Abreißen durch eine Kraft $2\pi r\sigma$ gehalten wird, die gleich dem Gewicht des größten hängenden Tropfens ist. Es ist naheliegend, für aus Röhren und Kapillaren abfallende Tropfen den Radius r gleich dem äußeren Röhrenradius zu setzen. Genauere Betrachtungen ergeben, daß der sich entwickelnde Tropfen, nachdem er seine maximale Größe erreicht hat, während des Einschnürens eine Reihe von labilen Zuständen durchläuft, bevor er endgültig abreißt. Die Tropfenbildung ist mit hydrodynamischen Strömungen verbunden und daher auch von der Viskosität der Flüssigkeit abhängig. Bei hinreichend langsamer Bildung kann der Tropfen jedoch in jedem Stadium seiner Bildung als im stationären Gleichgewicht befindlich betrachtet werden; unter dieser Voraussetzung allein aber dürfen Form und Größe der Tropfen als ausschließlich durch die konkurrierende Wirkung von Grenzflächenspannung und Schwerkraft bestimmt, angesehen werden. LOHNSTEIN [Loh06] untersuchte als erster den Zusammenhang zwischen Tropfenvolumen, Tropfengewicht, Grenzflächenspannung und apparativen Größen. Bei der Behandlung des Gewichtes G_T von Tropfen, die aus Röhren vom Radius r abfallen, ist derjenige Bruchteil des Tropfens zu erfassen, der abreißt. Um diesen zu erhalten stützt er sich auf die durch qualitative Beobachtungen gestützte Hypothese, daß der am Kapillarende hängenbleibende Tropfenrest die gleiche Randneigung habe wie der größte Tropfen unmittelbar vor dem Abfallen. Aus dieser Beobachtung leitet er das Prinzip ab, nach welchem der hängende Tropfen zerfällt und in Übereinstimmung mit seiner Berechnung findet er, daß jedem größten Tropfen, der bei einem bestimmten Verhältnis des Quotienten r/a aus Kapillarenradius r und Kapillaritätskonstanten a besteht, auch ein kleinerer mit derselben Randneigung entspricht. Er enthält so über den ganzen r/a Bereich analytisch darstellbare Funktionen $g(r/a)$ und $h(r/a)$, welche die Bedeutung haben, daß $2\pi r\sigma g(r/a)$ das Gewicht des größten hängenden und $2\pi r\sigma h(r/a)$ dasjenige des Tropfenrestes ist. Die bei der

Anwendung dieser Gleichung zur theoretischen Bestimmung des Tropfendurchmessers auftretende Schwierigkeit ist die genaue Kenntnis der Kapillaritätskonstanten a und der Tropfenvolumina. Die Interpretation von Lohnsteins theoretischen Befunden gaben HARKINS und BROWN, indem sie die Funktion $g - h$ empirisch dadurch bestimmten, daß sie unter Verwendung anderweitig gemessener Grenzflächenspannungen die Tropfenvolumina fallender Tropfen ermittelten und so die Funktion $g - h$ bestimmten. Dabei ersetzen sie diese Funktion durch eine ihr gleichwertige Funktion $\psi(r/V^{1/3})$, in der V das Tropfenvolumen des fallenden Tropfens bedeutet, und gaben diesen funktionalen Zusammenhang tabellarisch wieder.

$$G_T = \pi \frac{d^3}{6} \Delta \rho g = 2\pi r \sigma (g(r/a) - h(r/a)) = 2\pi r \sigma \psi(r/V^{1/3}) \quad (2.6)$$

Das Tropfengewicht G_T eines kugelförmig angenommenen Tropfens berechnet sich dabei aus der Dichtedifferenz $\Delta \rho$ zwischen der Tropfenphase und dem umgebenden Medium (Auftrieb!). Nur mit genauer Kenntnis dieses Tropfengewichtes ist es möglich den Koeffizienten ψ aus Tabellenwerken zu erhalten. In der Praxis ist es aber oft wichtig unter Kenntnis aller relevanten physikalischen Größen (σ und $\Delta \rho$) gerade dieses Gewicht und damit den Durchmesser d eines fallenden Tropfens im voraus zu kennen. Da aber der Durchmesser d des fallenden Tropfens in G_T und ψ eingeht läßt sich der Durchmesser eines fallenden Tropfens nur über eine Rekursionsgleichung der folgenden Form berechnen:

$$d \approx \sqrt[3]{f(d, r) \frac{12r\sigma}{\Delta \rho g}} \quad (2.7)$$

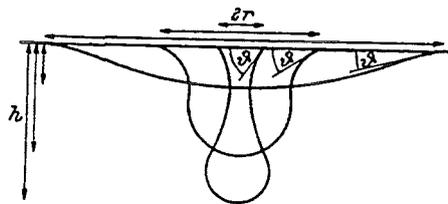


Abbildung 2.3: Geometrische Verhältnisse bei der Tropfenbildung aus [Wol].

Die Oszillation von Tropfen:

Für die Charakterisierung des Stoffaustauschs zwischen den Tropfen der dispersen Phase und dem sie umgebenden Kontinuum darf man die Tropfen in der Regel nicht als starre Kugeln ansehen. Vielmehr muß man ihre Schwingungen, Verformungen und inneren Zirkulationen berücksichtigen, weil diese den Stoffaustausch enorm beeinflussen. Die Oszillation von Flüssigkeitstropfen kann verschiedene Ursachen haben. Relativ gut bekannt sind Grenzflächeninstabilitäten zwischen disperser und kontinuierlicher Phase aufgrund von Konzentrationsgradienten, Stofftransport und Strömungseffekten. Denkbar sind aber auch mechanische Deformationen wie Tropfenbildungs- oder Abrissprozesse, die einen Tropfen aus seiner stabilen (Kugel-) Geometrie auslenken, und ihn zu Schwingungen anregen. Nach RAYLEIGH [Ray79][Len87] kann die Kreisfrequenz ω_n , solche Formänderungen um die Kugelgestalt gut beschreiben. Sie kann mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\omega_n = \sqrt{\frac{8\sigma n(n+1)(n-1)(n+2)}{d^3 (n+1)\rho_D + n\rho_C}} \quad (2.8)$$

Dabei ist σ die Grenzflächenspannung zwischen disperser (D) und kontinuierlicher (C) Phase, d der Durchmesser des kugelförmigen Tropfens und n die angeregte Schwingungsmode. Streng genommen gilt diese Gleichung nur für Bedingungen, bei denen die Viskositäten der beiden Phasen außer Betracht bleiben können [Mat]. Begleitet werden die Oszillationen durch Veränderungen der Stoffaustauschfläche und Stoffübergangsschichten, die den Stoffübergang zum Teil erheblich begünstigen können. Wird beispielsweise die aus der Zweifilmtheorie geläufige Schichtdicke x [Ros66], die die Zone des Widerstands des Massentransfers repräsentiert, durch bestimmte Effekte verkleinert, und die Oberfläche des Tropfens dabei gleichzeitig vergrößert, so wird der Stoffübergang deutlich verstärkt. Oszillationen, die einen sphärischen (kugelförmigen) Tropfen in einen oblaten oder prolaten verformen, vergrößern dessen Oberfläche bei konstantem Volumen. Bei einem oblaten Tropfen handelt es sich um einen Tropfen dessen waagrechter Durchmesser (a) größer ist als sein senkrechter (b). Bei einem prolaten verhalten sich die geometrischen Verhältnisse umgekehrt. Eine Schwingungsdauer T ist dabei definiert als die Zeit zwischen dem Übergang von der sphärischen zur oblaten und von der oblaten zur sphärischen Tropfenform. Die Exzentrizität $\delta = a/b$ ist demnach ebenfalls eine periodische Funktion der Zeit und wird im Falle eines oblaten Tropfens sinusmäßig zwischen der eines mehr und weniger oblaten Tropfens oszillieren. Die Frequenz dieser Schwingung ist mit der Frequenz nach RAYLEIGH identisch:

$$\delta(t) \sim \sin(\omega_n t) \quad (2.9)$$

2.3 Dielektrizität

Die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_r quantifiziert im wesentlichen die Polarität und damit den Dipolcharakter eines Mediums. Die CLAUSIUS-MOSOTTI-Gleichung beschreibt das Verhalten der Dielektrizitätskonstanten unpolarer Stoffe und stellt sich in folgender Weise dar.

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N_A \alpha}{3M \epsilon_0} \rho \quad (2.10)$$

Die statische Dielektrizitätskonstante kann wichtige Informationen über die mikroskopischen Eigenschaften des Einzelmoleküls liefern. Einhergehend mit den Moleküleigenschaften hat die Dielektrizitätskonstante außerdem Aussagekraft über den Lösungsmittelcharakter einer Substanz. Das unpolare Gas Kohlendioxid beispielsweise, das kein Dipolmoment aufweist, sollte in seiner Dielektrizität lediglich von dessen Polarisierbarkeit α und Dichte ρ bestimmt werden. Die Kenntnis seiner stark von der Dichte abhängigen Dielektrizitätskonstanten ist daher für das Verständnis seiner Löseeigenschaften für organische Substanzen von enormer Bedeutung.

Bei der Anwendung überkritischer Fluide kommt es oft zu Vermischungen des reinen Lösungsmittels mit dem zu lösenden Stoff. Aufgrund molekulartheoretischer Überlegungen [Bee][Bru35][Lic26][Loo65], ist es möglich die Dielektrizitätskonstanten von flüssigen binären Mischungen zu ermitteln. Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme boten sich die folgenden Formeln an (ϕ_2 Volumenanteil eines Mischungspartners):

Lineares Mischungsgesetz:

$$\epsilon_{1,2} = (1 - \phi_2)\epsilon_1 + \phi_2\epsilon_2 \quad (2.11)$$

LOOYENGA:

$$\epsilon_{1,2} = ((1 - \phi_2)\sqrt[3]{\epsilon_1} + \phi_2\sqrt[3]{\epsilon_2})^3 \quad (2.12)$$

BRUGGEMANN:

$$\epsilon_{1,2} = \epsilon_2 \frac{3\epsilon_1 + 2\phi_2(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{3\epsilon_2 + \phi_2(\epsilon_2 - \epsilon_1)} \quad (2.13)$$

Es sei allerdings an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Anwendung dieser Mischungsgleichungen auf eine Mischung aus einem fluiden und einem flüssigen Mischungspartner voraussetzt, daß ein Fluid den Charakter einer Flüssigkeit hat. Diese Annahme ist nicht ganz trivial, da die Eigenschaften eines Stoffes jenseits dessen kritischen Punktes nicht mehr eindeutig einem Gas oder einer Flüssigkeit zuzuordnen sind. Experimente hinsichtlich der dielektrischen Eigenschaften einer fluiden Mischung geben daher im Vergleich mit flüssig-flüssig Systemen durchaus Aufschluß, ob ein Fluid sich hinsichtlich seiner Dielektrizität wie eine Flüssigkeit behandeln läßt.

Kapitel 3

Experimente

3.1 Apparativer Aufbau

Alle Experimente dieser Arbeit wurden an der Laborapparatur THULE, der Testanlage für *Hydrodynamische Untersuchungen zur Laborextraktion*, durchgeführt (Abb. 3.1). Einer der wesentlichsten Vorteile des Konzepts dieser Anlage liegt in deren modularen Aufbau. So besteht der wichtigste Teil, der Edelstahlzylinder (C), aus mehreren Segmenten, sogenannten Kolonnenschüssen, die je nach Charakter der Experimente beliebig untereinander austauschbar sind. So wurde beispielsweise für die elektrischen Messungen in dieser Arbeit ein Segment eingesetzt, das mit Gewinden zur Aufnahme von Sichtfenstern und elektrischen Hochdruckdurchführungen versehen ist (siehe auch Elektrische Messungen). Allen Versuchsaufbauten dieser Arbeit ist gemeinsam, daß die Zuleitungen für das Gas (H) und die Flüssigkeitszufuhr (A) durch eine HPLC Pumpe (B) innerhalb eines Plexiglasvolumens (gestrichelte Linie) sind. Der Vorteil dieses Aufbaus ist, daß sowohl die Kolonne (C) als auch die Kapillarzuleitungen auf gleicher Temperatur gehalten werden können. Dies geschieht mittels eines Heißluftgebläses (J) (LEISTER), das es durch einen Warmluftkreislauf erlaubt, die Anlage auf Temperaturen bis über 323 K zu erwärmen. Bei höheren Temperaturen kommt es jedoch zu einem Gradienten, weil die Apparatur nicht exakt homogen zu thermostatisieren ist. Der Gradient beträgt etwa 1 K.

Das Kohlendioxid wird über eine pneumatische Pumpe (PICKEL) (I) verdichtet und von unten in die Kolonne eingebracht. Die Flüssigkeit (A) wird von oben durch eine HPLC-Pumpe (LATEK) (B) eingeführt. Die Drücke werden durch ein Druckmeßinstrument (WIKA) (PI), die Temperaturen durch NiCrNi-Thermoelemente (TI) mittels der Meßsoftware PARAGON erfaßt. Die kontinuierliche Kohlendioxidphase wird durch eine Zahnradpumpe (E) im Kreislauf gepumpt. Dies ist sehr hilfreich beim Mischen, Sättigen und Homogenisieren der in der Kolonne befindlichen Phasen. Um das Eindringen von Pumpenabrieb in den Hochdruckzylinder zu vermeiden, wurde ein Filter (G) eingebaut. Das wahlweise zuschaltbare Durchflußinstrument (F)

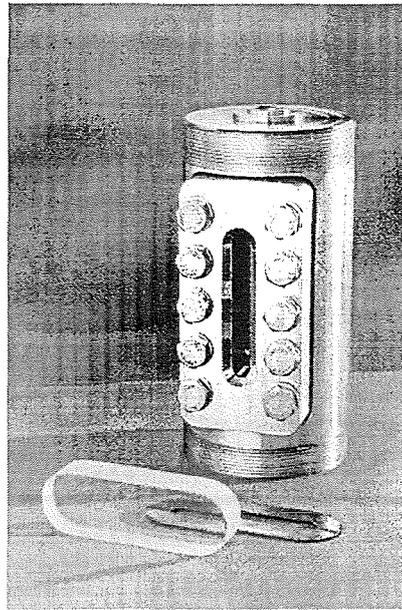


Abbildung 3.2: Kolonnensegment mit Langlochfenstern aus Borsilikat und Graphitdichtung.

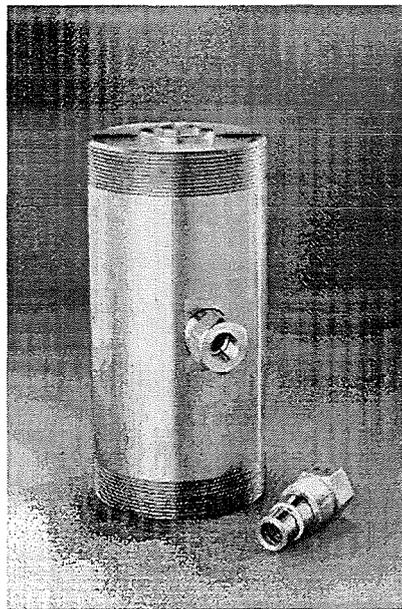


Abbildung 3.3: Kolonnensegment mit SITEC-Saphirfenstern.

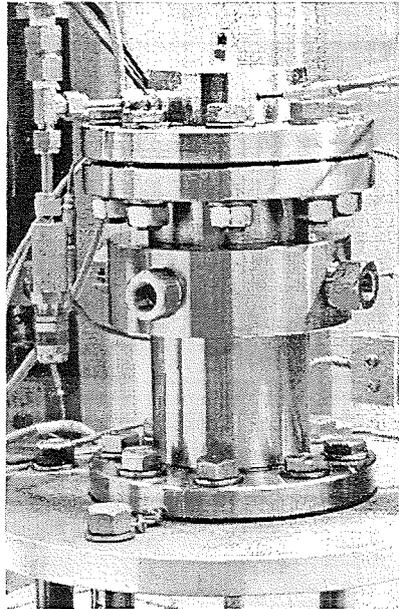


Abbildung 3.4: Segment mit Gewinden zur Aufnahme von SITEC-Saphirfenstern und der elektrischen Hochdruckdurchführung.

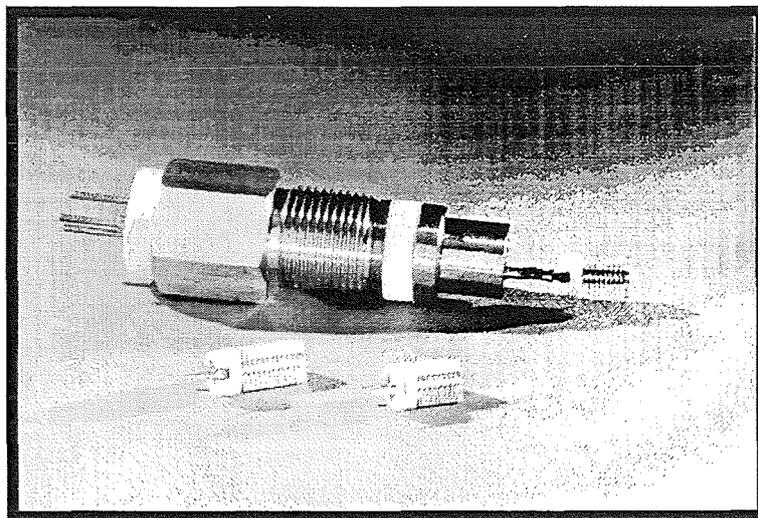


Abbildung 3.5: Elektrische Hochdruckdurchführung mit Plattenkondensatoren.

3.2 Optische Messungen

3.2.1 Messung der Grenzflächenspannungen

Die Grenzflächenspannungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphasen wurden nach der Methode des hängenden Tropfens ermittelt. Bei den Flüssigkeiten handelte es sich um vollentsalztes Millipore Wasser, 1-Butanol, tert. Butanol und eine 1 molare Natriumsalicylatlösung (MERCK, alle p.a.). Das Kohlendioxid (MESSER GRIESEHEIM) hatte eine Reinheit von 99.995%. Die hängenden Tropfen wurden in der Hochdruckkolonne (C) untersucht (siehe Apparativer Aufbau). Die Beobachtung erfolgte über einander gegenüberliegende Langfenster aus Borsilikat, die durch Graphitdichtungen gegenüber der Atmosphäre abgedichtet sind (Abb. 3.2).

Die für die Bildung eines Tropfens benötigte Flüssigkeitsmenge wurde über eine HPLC Pumpe in das Hochdruckvolumen eingebracht. Der gebildete Tropfen wurde an einer 1/16 Zoll Edelstahlkapillare (Innendurchmesser 0.5 mm) hängend vermessen.

Als Referenzgröße bei der Bestimmung der Tropfenkonturen diente der Kapillaraußendurchmesser, der mit 1.6002 mm angegeben war. Die Kapillare hatte einen 90 Grad Schnitt und wurde zusätzlich -um eventuelle Grate zu vermeiden- elektropoliert. Dies war jedoch nicht unbedingt notwendig, da das Wasser kleinere Unebenheiten der Kapillarfläche beim Benetzen ausgleicht, wodurch die Tropfengeometrie in ihrer Symmetrie nicht gestört wird. Zur Erfassung der Tropfenkonturen wurde eine 1 Chip CCD Farbkamera Modell SSC-C350 P (SONY) verwendet.

Die Kamera war mit einem Zoomobjektiv (FUJINON) und einem angekoppelten Endoskop (FIBER OPTIC) versehen.

Die Beleuchtung der Tropfen erfolgte durch eine Neonröhre, die der Kamera gegenüber vor dem hinteren Fenster positioniert war. Durch diese Beleuchtungsmethode konnte ein maximaler Kontrast zwischen Tropfen und umgebendem Fluid erzielt werden. Die Software OPTIMAS 5.1 (STEMMER, München) erlaubt mittels einer Frame-Grabber Karte (IML) die Digitalisierung des von der Kamera gelieferten analogen Bildes. Um die Konturparameter des Tropfens zu erfassen, wurde ein Makro geschrieben. Das Makro zerlegt den Tropfen in horizontaler Ebene in Zylindersegmente variabler Höhe, erfaßt deren Durchmesser und speichert den größten Wert. Dieser Durchmesser-Wert d an der dicksten Stelle des Tropfens, wird vom Fußpunkt des Tropfens abgetragen. In dieser Höhe vermißt das Makro den Tropfenhals-Durchmesser d_s , den Durchmesser in der *Selected-Plane*, und speichert die erfassten Werte in einer MICROSOFT EXCEL Datei.

Bei der Digitalisierung der von der Kamera gelieferten analogen Bilder werden die Tropfenkonturen um einen Faktor 10-30 vergrößert und durch quadratische Pixel dargestellt, so daß die runde Tropfenkontur eine Quadratisierung erfährt. Durch diese Quadratisierung kann die Kontur und damit der Durchmesser nicht kontinu-

ierlich, sondern nur in diskreten Werten erfaßt werden. Es ist daher sinnvoll die Höhe der Zylindersegmente (die Auflösung der Tropfenkontur!) der Pixelhöhe anzupassen. Jeder Tropfen wurde mit dem Makro 5-25 mal vermessen, um den statistischen Fehler, der in der Quadratisierungsstruktur der Tropfenkontur begründet liegt, möglichst gering zu halten. Unbedingt notwendig ist ein scharfer, deutlich ausgeprägter schwarz-weiß Kontrast zwischen Wassertropfen und umgebendem Fluid, da das Makro sehr gut definierte schwarz-weiß Übergänge sucht. Ein Nachteil der in dieser Arbeit verwendeten Optik ist die Verzerrung des realen Tropfenbildes durch Linseneffekte. So betragen zum Beispiel die horizontalen Seiten eines mit dieser Optik erfassten exakten Quadrates nur 95.8% der vertikalen Seiten. Dieser Verzerrung wird jedoch durch eine Kalibrierung des digitalisierten Bildes Rechnung getragen. Hierin liegt sicher auch eine der Hauptfehlerquellen des Verfahrens. Der Fehler geht in die Größe H ein, deren Wert mit maximal 5% Genauigkeit berechnet wurde. Der Fehler bei der Bestimmung des Kapillardurchmessers, der die Genauigkeit des Tropfendurchmessers d bestimmt, ist deutlich kleiner als 1%. Da der Druck nur bis auf 0.1 MPa und die Temperatur bis auf 1 K exakt gemessen werden können, geht auch der Fehler bei der Dichteberechnung des umgebenden Kohlendioxids in die Grenzflächenspannungswerte ein. Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß die Dichten der verwendeten wässrigen Lösungen als inkompressibel angenommen wurden. Daher liegt auch hier vor allem bei höheren Drücken, bei denen die Dichtedifferenz zwischen Gas und wässriger Lösung abnimmt, eine Fehlerquelle. Die Dichtedifferenz $\Delta\rho$ unterliegt rechnerisch ebenfalls einem Fehler von 5%.

3.2.2 Messung der Kontaktwinkel und Oszillationen

Kontaktwinkel:

Für die Kontaktwinkelmessungen wurde ein kommerzieller Autoklav der Firma SITEC verwendet (Abb. 3.6), in den eine 1/32 Zoll Kapillare eingeführt wurde. Über diese wurde mit der HPLC Pumpe Wasser auf die hinsichtlich ihrer Benetzungseigenschaften zu untersuchenden Materialien aufgebracht. Die untersuchten Materialien wurden vor jeder Messung mit Aceton gespült und abgetrocknet. Bei dem verwendeten Wasser handelte es sich um vollentsalztes Millipore-Wasser. Die untersuchten Materialien waren Teflon, PVC, Quarzglas, Saphir und Edelstahl. Nach jeder Druckeinstellung wurde der Autoklav geöffnet und das untersuchte Material abgetrocknet. Danach wurde das Material eingebracht und solange Kohlendioxid zugeführt, bis der gewünschte Druck erreicht war. Anschließend wurde mit der HPLC-Pumpe ein Tropfen auf die Materialoberfläche aufgebracht. Sobald der Tropfen auf dieser mit dem Ausbreiten begann, wurde die Wasserzufuhr gestoppt und das Ventil, das die Wasserzufuhr ermöglichte, geschlossen. Dies verhinderte ein Rücklaufen des Wassers in die Kapillare. Die Tropfen wurden mit der bereits beschriebenen optischen Anordnung erfaßt und auf dem Bildschirm mit der Software OPTIMAS 5.1 vermessen. Der maximale Meßfehler bei der Randwinkelmessung ergab sich beim Anlegen der Tangenten an die unscharfen Tropfenkonturen ($\Delta\Theta/\Theta = 10\%$).

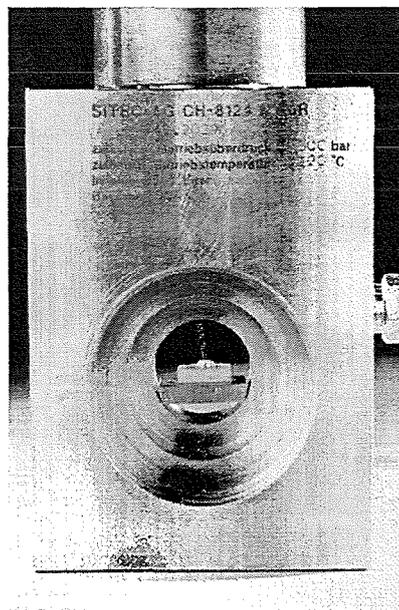


Abbildung 3.6: Autoklav der Firma SITEC mit Teflonprobe und Tropfen.

Oszillationen:

Das Verhalten von bewegten Tropfen, die sich nach dem Abreißen von der Edelstahlkapillare (Referenzgröße!) durch das Kohlendioxid bewegen, konnte nicht mit der bisher beschriebenen 1 Chip Kamera untersucht werden. Um den Fall und die Oszillationen der Wassertropfen zu verfolgen, wurde exakt die gleiche apparative Anordnung wie bei den Grenzflächenspannungsmessungen gewählt, lediglich die 1 Chip Kamera wurde durch eine Videokamera ersetzt. Diese 3 Chip Videokamera ist in der Lage 50 Bilder pro Sekunde aufzunehmen. Die analogen Tropfenbilder der Videokamera wurden im Schneidraum der Videogruppe des HVT im Forschungszentrum Karlsruhe einzeln digitalisiert und mit der Software OPTIMAS 5.1 hinsichtlich ihrer Geometrie vermessen. Die fallenden Tropfen wurden über die HPLC Pumpe im Hochdruckautoklaven langsam erzeugt und über eine Fallstrecke von etwa 10-12 cm verfolgt (Abb 3.7). Die Wassertropfen konnten nicht über eine längere Fallstrecke untersucht werden, da sie durch Schlingerbewegungen im hochverdichteten Kohlendioxid die Wandungen des für solche Experimente zu engen Kolonnensegmentes berührten. Da die Tropfen zum Teil sehr schnell fallen, sind die horizontalen wie vertikalen Durchmesser der Tropfen oft unscharf (Fehler beim Vermessen der Exzentrizität: $\Delta\delta/\delta = 10\%$).

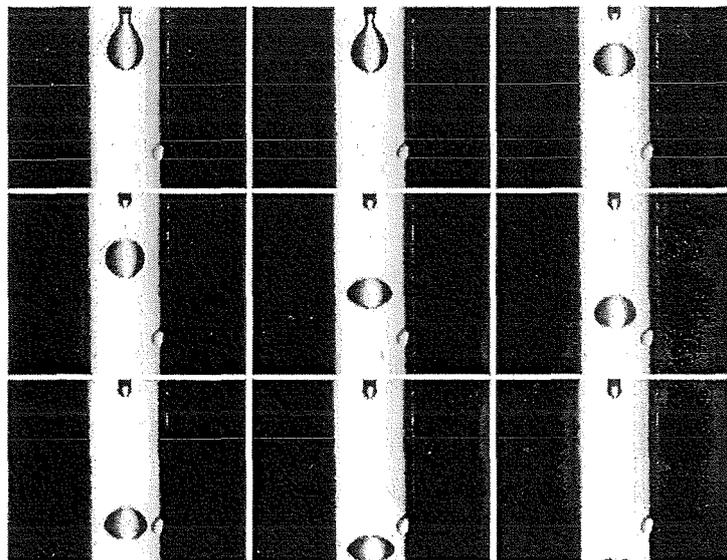


Abbildung 3.7: Oszillationsverhalten eines Wassertropfens nach dem Abfallen von einer 1/16 Zoll Edelstahlkapillare in Kohlendioxid bei $T=333\text{ K}$, $p=25\text{ MPa}$.

3.3 Elektrische Messungen

3.3.1 Messung der statischen Dielektrizitätskonstanten

Sowohl das reine Kohlendioxid als auch die Kohlendioxid/Toluol- bzw. Kohlendioxid/Ethanol-Mischungen wurden in der in Abb. 3.8 schematisch gezeigten Anordnung hinsichtlich ihres dielektrischen Verhaltens untersucht.

Es handelt sich dabei um eine Modifikation der THULE für elektrische Messungen; die Fehler bei den Temperatur- und Druckmessungen bewegen sich demzufolge in den gleichen Grenzen wie bei der Grenzflächenspannungsmessung beschrieben.

Bei den verwendeten Flüssigkeiten handelte es sich um Lösungsmittel mit Reinheit p.a., das Kohlendioxid hatte eine Reinheit von 99.995%. Der Druckzylinder (C) wurde aus Edelstahl gefertigt und mit Saphirfenstern versehen, um die Medien unter Druck beobachten zu können. Der flüssige Mischungspartner (A) wurde durch eine HPLC-Pumpe (B) in das Hochdruckvolumen eingebracht. Das Kohlendioxid (F) wurde anschließend mit einer pneumatischen Pumpe (G) bis zum gewünschten Druck mit dem Partner (A) zur Mischung gebracht. Die Mischungen wurden mit einer Zahnradschleife (E) durch Umpumpen homogenisiert. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Mischung wurden mit einem Sechs-Wege-Ventil (H) Proben genommen. Die Probeschleife hat ein Volumen von 500 μl . Die Proben wurden unter Druck entnommen und bei Normalbedingungen untersucht. Die gesamte Anordnung befindet sich in einem Thermostat, dessen Volumen durch ein Heißluftgebläse auf einer konstanten Temperatur gehalten werden kann.

Die Messung der statischen Dielektrizitätskonstanten erfolgte mit einem LCR-Meter, HP 4263 A der Firma HEWLETT PACKARD. Das LCR-Meter mißt die Kapazitäten einer Kondensatorparallelschaltung (D) über einen geräteinternen Schwingkreis. Ein kommerziell erhältlicher Plattenkondensator der Kapazität $C_0=20$ pF (BÜRKLIN, München) wurde auf die Elektroden einer elektrischen Hochdruckdurchführung (SITEC, Abb. 3.5) gelötet (Parallelschaltung zweier Kondensatoren) und in den Hochdruckraum eingebracht. Die Gesamtkapazität dieser Anordnung wurde bei einer Frequenz von $f=100$ kHz und einer Spannung von $U=1$ V gemessen. Aufgrund dieser niedrigen Frequenz werden statische Dielektrizitätszahlen gemessen.

Die gemessene Gesamtkapazität C_{ges} hängt von der Zusammensetzung des Mediums zwischen den Platten des Kondensators im Hochdruckvolumen ab, und kann über folgende Gleichung beschrieben werden.

$$C_{ges} = C_{korr} + \epsilon_r C_0. \quad (3.1)$$

ϵ_r ist in dieser Gleichung die statische Dielektrizitätskonstante des Mediums zwischen den Platten, C_{korr} steht für die druck- und temperaturunabhängige Kapazität der Hochdruckdurchführung. Im Gegensatz zu bisherigen Meßmethoden [Dom91][Wil95],

die Zylinderkondensatoren benutzten [Dra90], wurde ein Plattenkondensator als Sensor verwendet. Diese Anordnung erlaubt aufgrund der Meßgenauigkeit des LCR-Meters Kapazitätsmessungen mit einer Genauigkeit von etwa 1.5%. Eventuelle Druck- und Temperatureinflüsse auf die Geometrie des Kondensators blieben unberücksichtigt.

Die Zusammensetzung der über das Sechs-Wege-Ventil (H) entnommenen Mischungsproben wurden mit einem FTIR-Spektrometer ermittelt. Die sich unter Druck in der Probeschleife des Sechs-Wege-Ventils befindenden Proben wurden über eine Kapillare in Trichlortrifluorethan entspannt. Dabei wurde die organische Verbindung in diesem Frigen gelöst. Das perhalogenierte Frigen wurde als Lösungsmittel gewählt, weil es keine C-H-Bindungen enthält, und daher eine infrarotspektroskopische Erfassung der organischen Bestandteile der Proben ermöglicht. Die Konzentration des Ethanols und Toluols in den Mischungen wurde aus der Fläche unter den Peaks der Methylen- und Methylstretschwingungen im Spektralbereich $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Zu jedem gemessenen Kapazitätswert wurden drei Proben entnommen. Der Mittelwert der Konzentrationen des Ethanols und Toluols aus diesen Proben unterlag einer Standardabweichung von weniger als 3%.

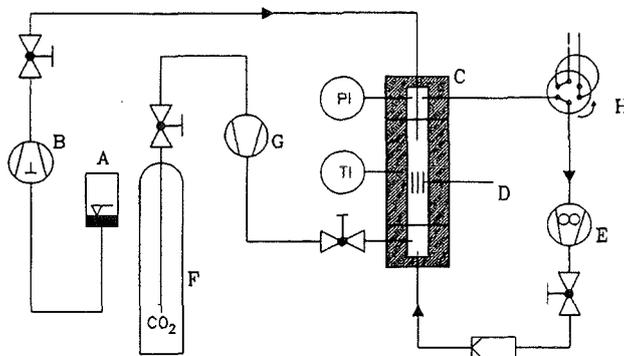


Abbildung 3.8: Modifikation der THULE zur Bestimmung der statischen Dielektrizitätskonstanten von Kohlendioxid und dessen Mischungen mit Ethanol und Toluol.

3.3.2 Leitfähigkeitsmessungen

Um den Stoffübergang von Kohlendioxid in Wassertropfen zu charakterisieren, wurde der Leitfähigkeitsanstieg des Wassers durch entstehende Ionen gemessen (siehe Kap. 4, Kohlendioxidtransport in Wassertropfen). Diese Leitfähigkeitsexperimente wurden in der Laboranlage THULE durchgeführt. Deren Kernstück (Abb. 3.9 bzw. Abb. 3.4) besteht aus einem druckfesten Kolonnenschuß ($h=204$ mm) mit vertikaler Innenbohrung (Durchmesser: 15 mm) und vier horizontalen, jeweils gegenüberliegenden Schrauböffnungen für drei Hochdruckfenster aus Saphir und eine elektrische Hochdruckdurchführung (beides SITEC). Das Kolonnenvolumen ($V \approx 150$ ml) wurde mit reinem Kohlendioxid auf den gewünschten Druck gebracht und mit Wasser gesättigt. Jeder Versuch fand unter isothermen, isobaren und strömungsfreien Bedingungen statt. Mittels des Heißluftgebläses war die Thermostatisierung der gesamten Anordnung in einem geschlossenen Luftbad gegeben. Die Druckerzeugung ermöglichte die Hochdruckkolbenpumpe, welche die Kohlendioxidphase einfördert. Als Elektrodenflächen dienten die blanken Kopfenden zweier mit Glas ummantelter Platindrähte (Durchmesser: 1 mm). Diese waren an die durch Teflon vom Rest der Apparatur isolierten Stäbe der Hochdruckdurchführung hart angelötet. Der Übergang vom Glas zum Teflon wurde durch einen speziellen Schrumpfschlauch (HXKT – Deut. Schrumpfschlauch Ges.) isoliert. Geringer Abstand und möglichst parallele Platinflächen wurden durch geeignete Biegung des Drahtes erreicht. Die geometrische Anordnung der in die Mitte des Innenvolumens ragenden Elektroden gewährleistete, daß freie Wassertropfen am Glasmantel haften bleiben können und dabei annähernd Kugelform annehmen.

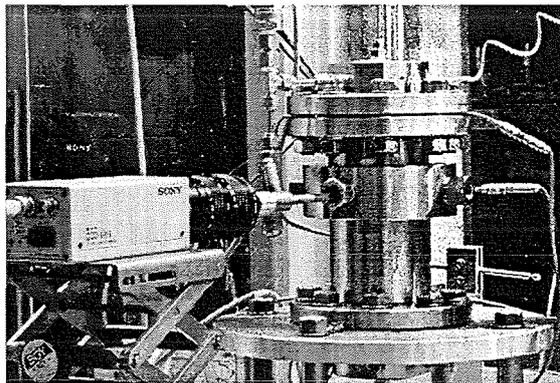


Abbildung 3.9: Modifikation der THULE mit 1-Chip-CCD-Kamera zur Durchführung von Stoffübergangsmessungen.

Die Wassertropfenbildung an einer Kapillare hängt im wesentlichen von der Grenzflächenspannung σ des Systems Wasser-Kohlendioxid und der Dichtedifferenz $\Delta\rho$ dieses Systems ab (siehe Kap. 2, bzw. 4). Der maximale Tropfendurchmesser bei Abriß des Tropfens von der Kapillare ist daher eine Funktion von σ und $\Delta\rho$. Bei höheren Drücken (ab etwa 10 MPa) zeigt die Grenzflächenspannung keine großen Änderungen mit zunehmendem Druck, daher wird die Tropfenbildung hauptsächlich durch den Dichteunterschied zwischen Wasser und Kohlendioxid bestimmt. Im Fall von kleinen Kohlendioxidichten reißen relativ kleine Tropfen von der Kapillare ab und bleiben nach sehr kurzer freier Fallstrecke zwischen den Elektroden hängen. Mit zunehmender Kohlendioxidichte bilden sich größere Tropfen. Diese hängen zunächst an der Kapillare, reißen aber ab, sobald sie während ihrer Wachstumsphase die glasummantelten Elektroden berühren. Der Grund hierfür liegt in den besseren Benetzungseigenschaften des Glases gegenüber Edelstahl. Quarzglas zeigt nach Kontaktwinkelmessungen an Wasser in Kohlendioxid für alle untersuchten Druck- und Temperaturbereiche einen konstanten Kontaktwinkel von $\Theta = 50^\circ$. Demgegenüber steht beim Edelstahl ein Wert von etwa 80° . Daraus folgt, daß Glas weitaus besser benetzt als Stahl, und das Wasser daher aus energetischen Gründen bevorzugt am Glas haftet. Die Durchführung der Versuche wird begünstigt durch das Benetzungsverhalten Wasser-Glas, das nahezu druckunabhängig ist. Viele Materialien (z.B. Kunststoffe) benetzen mit steigendem Druck wesentlich schlechter und eignen sich daher nicht als Elektrodenisoliermaterial (siehe Kap. 4, Kontaktwinkel).

Die Erzeugung von Wassertropfen zwischen den Elektroden geschah durch feindosiertes Zutropfen (HPLC-Pumpe) des Wassers aus einer Edelstahlkapillare (Außendurchmesser: 1.6 mm, Innendurchmesser: 0.01 mm), welche so unmittelbar über die Elektrodenanordnung ragte, daß die Fallstrecke der Tropfen vernachlässigbar klein war. In einer kommerziellen Anlage (MILLIPORE) zum Milli-Q-Wasser entionisiert und von organischen Bestandteilen befreit, wurden gasförmige Bestandteile bei erhöhter Temperatur unter Ultraschall und vermindertem Druck mehrere Stunden lang abgeführt und so eine geringe Verunreinigung des Wassers garantiert.

Die Leitfähigkeit (G) einer Lösung bestimmt man durch Messung ihres elektrischen Widerstandes R . Dies geschieht üblicherweise durch Verwendung von zwei Elektroden, die sich in der Flüssigkeit gegenüberstehen. Durch Anlegen einer Spannung an die Elektroden kommt es zu einer Wanderung der in der Flüssigkeit befindlichen Ionen. Dieser Ionenfluß ist einem Strom äquivalent, der zu der Elektrodenspannung in Beziehung gesetzt werden kann und den Widerstand R der Flüssigkeit liefert. Der Widerstand R hängt außer von der Ionenkonzentration auch von den geometrischen Eigenschaften der Elektrodenanordnung ab. Wesentliche Größen sind die Elektrodenfläche F und der Elektrodenabstand l . Diese Größen bestimmen die Zellkonstante, die sich nach der Formel $C = l/F$ ermitteln läßt. Die spezifische Leitfähigkeit κ einer Flüssigkeit läßt sich bei bekannter Zellkonstante aus dem Widerstand R , der mit dieser Zelle bestimmt wurde, nach der folgenden Beziehung bestimmen:

$$\kappa = C/R$$

Bei der verwendeten Elektrodenanordnung ist es problematisch die Zellkonstante aus den Elektrodenflächen und dem Elektrodenabstand zu ermitteln, da sich die Elektrodenflächen zum einen nicht genau parallel gegenüberstehen und sich zum anderen in ihrem Flächenbetrag unterscheiden. Dennoch wurde aus gewissen Annahmen heraus, die eine unsymmetrische Feldliniensymmetrie des elektrischen Feldes voraussetzten eine effektive Elektrodenfläche und ein effektiver Elektrodenabstand abgeschätzt. Aus diesen Werten wurde eine Zellkonstante mit dem Wert $C_{geo} \approx 2.4 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die gemachte Abschätzung unterliegt jedoch einer derart großen Unbestimmtheit, daß die Zellkonstante mit einem Fehler von etwa 50% behaftet ist. Aufgrund der komplizierten Geometrie der Meßzelle wurde die Zellkonstante C_{mess} über eine Eichlösung und Eichzelle bestimmt. Es wurde ein Wert von $C_{mess} = 2.6 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Der relative Fehler von 4% ergibt sich aus der Genauigkeit der Eichzelle.

Um Stoffübergangsprozesse quantitativ zu charakterisieren ist es neben dem zeitlichen Verlauf von Stoffkonzentrationen unbedingt notwendig, die Stoffaustauschfläche zu kennen. Die 1-Chip-CCD-Kamera in Kombination mit dem Bildverarbeitungssystem (OPTIMAS 5.1) erlaubt durch ein Saphirfenster die Beobachtung des Experiments und gleichzeitige EDV-Erfassung des Bildes bzw. der Tropfengeometrie (Abb. 3.9). Bei der Bestimmung des Tropfendurchmessers bedient man sich des Kapillardurchmessers als Referenzgröße. Dessen Bestimmung auf dem Bildschirm ist aufgrund der zum Teil schlechten Lichtverhältnisse mit einem Fehler von 5% behaftet. Einer Verzerrung der Tropfen und dadurch einer Abweichung von der Kugelgeometrie wurde nicht Rechnung getragen, da die maximal auftretenden Exzentrizitäten weniger als 3% Abweichung von der Kugeloberfläche bewirkten.

Die Messung der Leitfähigkeit im Wassertropfen durch entstehende Ionen erfolgte mit einem LCR-Meter (HP-4263a) durch ein hochfrequentes Wechselstromsignal ($f=100 \text{ kHz}$, $U=1 \text{ V}$), um Polarisierungseffekte und chemische Umsätze zu vermeiden.

Geräteintern wird die Elektrode wie eine Parallelschaltung von Ohmschem Widerstand (Elektrolyt) und einem Kondensator (Elektroden) behandelt. Es liefert die Leitfähigkeit $G = 1/R$ in μS und die Kapazität C_p in pF. Wichtig für eine zuverlässige Messung ist die Erdung der Apparatur. Die Leitfähigkeits- und Kapazitätswerte ließen sich automatisch über eine Schnittstellenkarte HP-IB mit der Prozeßsteuerungs- und Simulationssoftware HP-VEE elektronisch aufnehmen. Die zeitliche Auflösung betrug dabei 1 s. An vier verschiedenen Stellen wurde im Kolonnensegment die Temperatur mittels Ni-Cr-Ni-Thermoelementen bestimmt. Dabei traten Differenzen von $\pm 0.2^\circ\text{C}$ auf. Als Temperaturmeßwert ist stets der Mittelwert der vier Temperaturwerte angegeben. Am Kolonnenkopf befand sich der Druckaufnehmer (WIKA) mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 0.1 \text{ MPa}$.

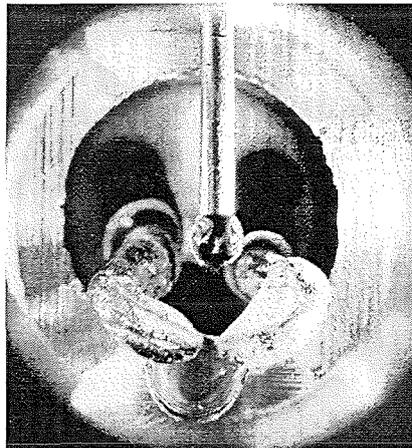


Abbildung 3.10: Elektrodenanordnung mit Beispieltropfen in der Hochdruckzelle.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Grenzflächenspannungen und Tropfengrößen

4.1.1 Das System Wasser-Kohlendioxid

Die Grenzflächenspannung des Systems Wasser/Kohlendioxid wurde im Druckbereich $p=0.1-25$ MPa bei den Temperaturen $T=298, 313$ und 333 K mit der Methode des hängenden Tropfens gemessen.

Dieses Stoffsystem wurde mit dieser Methode bereits von HOUGH et al. [Hou59] und von CHUN et al. [Chu94] mit der Kapillarsteighöhenmethode untersucht. Die Kohlendioxidphase wurde als mit Wasser gesättigt angenommen, und die Wassertropfen wurden nach Sättigung (wenige Minuten!) mit dem umgebenden Gas hinsichtlich ihrer Geometrie vermessen. Die Sättigung des Kohlendioxides mit Wassers wurde dadurch abgesichert, daß am Boden des Hochdruckgefäßes eine gewisse Wassermenge vorhanden war.

In dieser Arbeit wurde die Grenzflächenspannung nach Sättigung mit dem umgebenden Kohlendioxid untersucht um Bedingungen der Tropfenbildung zu simulieren, wie sie bei relativ schnell ablaufenden technischen Prozessen, beispielsweise an Kollonneneinbauten oder Füllkörpern vorliegen.

Die von den genannten Autoren erhaltenen Werte der Grenzflächenspannung, die an vollständig gesättigten Phasen durchgeführt wurden, stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit gut mit denen dieser Arbeit überein.

Es fällt auf, daß die Werte der Grenzflächenspannungen mit zunehmendem Druck zunächst schnell abfallen und sich dann einem scheinbar konstanten Endwert zu nähern scheinen (Abb. 4.1). Die 298 K-Isotherme ist durch den Phasenübergang von gasförmig nach flüssig unterbrochen. Dagegen ist die 333 K-Isotherme aufgrund des Übergangs von gasförmigem zu überkritischem (fluidem) Kohlendioxid kontinuierlich und weniger steil abfallend. Dieser Abfall der Grenzflächenspannung mit zunehmendem Druck ist schon von einer Reihe weiterer Autoren beobachtet und

diskutiert worden [Jae96][Mas74][Mas75] [Str77][Chu94][Hou59]. Eine mögliche Erklärung dieses Effektes ist eng mit dem Adsorptionsverhalten des Kohlendioxids an der Wasser-Grenzfläche verbunden. So fällt die Grenzflächenspannung bis etwa 10-15 MPa deshalb stark ab, weil mit steigender Dichte des Kohlendioxids die Grenzfläche mit Kohlendioxidmolekülen angereichert wird. Die Konsequenz dieses Verhaltens ist, daß ein weiterer Anstieg des Druckes keinen weiteren, deutlich ausgeprägten Effekt hat, da sich die Dichte nicht mehr merklich ändert. Hinsichtlich des Temperaturverhaltens kann man eine weitere Auffälligkeit beobachten, die mit dem bisher Gesagten in Einklang steht:

Bei Atmosphärendruck erfährt die Grenzflächenspannung mit zunehmender Temperatur eine Erniedrigung aufgrund der erhöhten Beweglichkeit der Moleküle in der Grenzfläche; bei höheren Drücken ist dieser Effekt jedoch nicht mehr zu beobachten. Begründet liegt dieses Verhalten wahrscheinlich ebenfalls im Dichteverlauf des Kohlendioxids; einer Temperaturerhöhung bei gleichem Druck kommt einer Verringerung der Dichte des Kohlendioxids und damit aufgrund der geringeren Anzahl von Kohlendioxidmolekülen einer verminderten Adsorption von Molekülen an der Grenzfläche gleich. Die verminderte Adsorption von Kohlendioxidmolekülen resultiert dann in einer Erhöhung der Grenzflächenspannung.

Untersuchungen von WIEGAND [Wie][Wie94] zeigen aber auch, daß bei vielen Gas-Flüssigkeitssystemen die Grenzflächenspannung zwar mit steigendem Druck abnimmt, bei sehr hohen Drücken (300 MPa) jedoch, nach Durchlaufen eines Minimums, aber durchaus wieder leicht ansteigen kann. Mit der verwendeten Apparatur und der angewandten Meßmethode war es nicht möglich den Druck weiter zu erhöhen und den weiteren Verlauf der Grenzflächenspannung zu untersuchen.

Die Tropfengröße:

Die maximale Tropfengröße einer Flüssigkeit, die sich in flüssiger oder fluider Umgebung an einer Kapillare bilden kann, ist im wesentlichen eine Funktion der Grenzflächenspannung und Dichtedifferenz zwischen beiden Phasen [Har16][Har19][Sei88]. Die Tropfengröße von Wassertropfen, die sich an einer 1/16 Zoll Edelstahlkapillare in der kontinuierlichen Kohlendioxidphase bilden, wurde im Druckbereich $p=0.1-30$ MPa bei den Temperaturen $T=298, 313$ und 333 K untersucht. Die Tropfengröße wurde charakterisiert durch den maximalen horizontalen Durchmesser kurz vor dem Abreißen des Tropfens von der Kapillare (Abb. 4.4). Wie aus Abb. 4.4 deutlich ersichtlich ist, nimmt der Durchmesser bei 298 K zunächst mit steigendem Druck bis zur Verflüssigung der Kohlendioxidphase stetig ab, und von da an kontinuierlich zu. Im überkritischen Kohlendioxid bei 313 und 333 K ist dieser charakteristische Kurvenverlauf ebenfalls deutlich zu beobachten. Bei allen untersuchten Temperaturen durchläuft die Druck-Durchmesser-Kurve ein Minimum. Die Lage der Minima der Isothermen läßt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit dieser Meßreihen nicht exakt

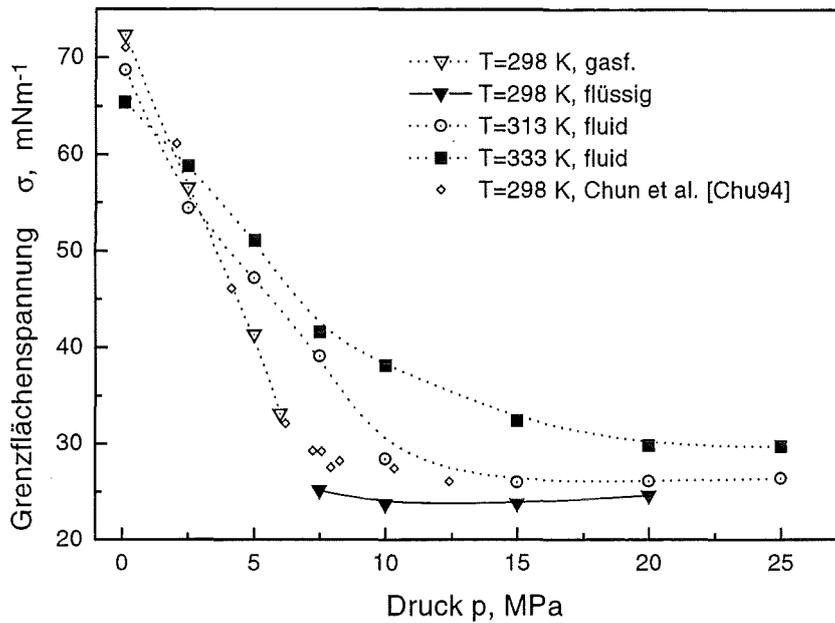


Abbildung 4.1: Grenzflächenspannungen des Systems Wasser/Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck bei den Temperaturen $T=298$, 313 und 333 K.

ermitteln, es ist aber wahrscheinlich, daß diese Lage bei verschiedenen Temperaturen aufgrund des komplexen Verlaufes von Grenzflächenspannungen und Dichten variiert. Der Durchmesser eines fallenden Tropfens ist eine komplizierte Funktion von Kapillarkonstanten, Dichten, Grenzflächenspannungen und Volumina der noch hängenden Tropfen. Aus den gemessenen Tropfendurchmessern d der gerade noch hängenden Wassertropfen konnte unter Verwendung der bekannten Beziehung (siehe Kapitel 2, Tropfengröße)

$$G_T = \pi \frac{d^3}{6} \Delta \rho g = 2\pi r \sigma \psi \quad (4.1)$$

eine Näherungsformel für den Tropfendurchmesser des Tropfens kurz vor dem Abreißen von der 1/16 Zoll Kapillare abgeleitet werden. Im folgenden sind σ die Grenzflächenspannung, $\Delta \rho$ die Dichtedifferenz zwischen Flüssigkeit und Kohlendioxid und r der Radius der Kapillare. Eine Äquivalenzumformung dieser Gleichung führt zur Funktion:

$$f(d, r) = \frac{r\psi}{d^3} = \frac{\Delta \rho g}{12\sigma} \quad (4.2)$$

Der Verlauf der Funktion $f(d, r) = r\psi/d^3$ konnte mit den Dichtedifferenzen und gemessenen Grenzflächenspannungen durch einen hyperbolischen Kurvenverlauf der Form $f = P_1 x / (P_2 + x)$ in Abhängigkeit von $x = r/d^3$ numerisch angenähert werden (Abb. 4.2).

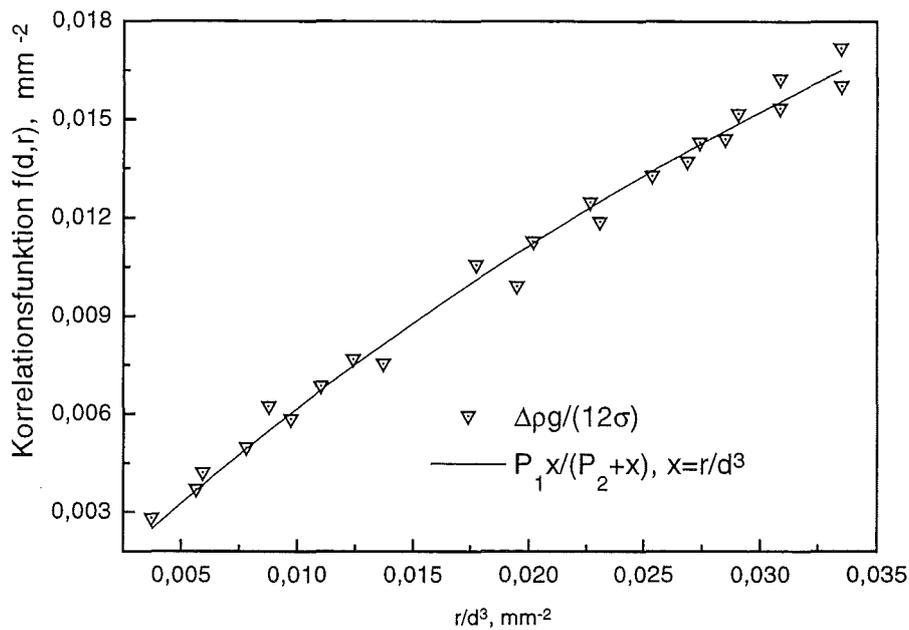


Abbildung 4.2: Korrelationsfunktion $f(d,r)$ für die Bildung von Wassertropfen in Kohlendioxid an einer 1/16 Zoll Edelstahlkapillaren.

Die hyperbolische Anpassung liefert Werte für P_1 und P_2 , die es erlauben eine Näherungsformel für den Tropfendurchmesser im Intervall $r/d^3 = [0,005 - 0,035 \text{ mm}^{-2}]$ anzugeben:

$$d = \sqrt[3]{r \frac{P_1 - \frac{\Delta \rho g}{12 \sigma}}{P_2 \frac{\Delta \rho g}{12 \sigma}}} \quad (4.3)$$

Die ermittelten Parameter $P_1 = 57569 \text{ m}^{-2}$, $P_2 = 83357 \text{ m}^{-2}$ gelten für Tropfen mit etwa 3-7 mm Durchmesser, wie sie bei den Experimenten mit Wasser vorlagen. Durch Einsetzen der experimentell ermittelten Grenzflächenspannungen in diese Parametergleichung (durchgezogene Kurven in Abb. 4.4) erhält man eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Durchmessern der hängenden Tropfen. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß diese Näherungsformel streng genommen nur für den maximalen Tropfendurchmesser kurz vor dem Abreißen, nicht aber für den tatsächlich fallenden Tropfen gilt, dessen Geometrie dann in Hold-Up Betrachtungen eingeht. Näherungsweise ist der Durchmesser eines an einer dünnen Kapillare hängenden Tropfens, vor allem bei größeren Durchmessern, etwa gleich dem des fallenden. Eine Bestätigung dieser Aussage konnte durch Betrachtung eines Tropfenbildungsprozesses erbracht werden.

Die verschiedenen Stadien der Tropfenbildung sind bei 25 MPa und 313 K in Abb. 4.3 dargestellt: In Bild a) ist der Tropfen noch in der Wachstumsphase, Bild b) stellt

den typischen hängenden Tropfen kurz vor dem Abreißen dar, in Bild c) reißt der Tropfen soeben ab, in Bild d) ist der Tropfen von der Kapillare abgefallen. Gut erkennbar ist die Form eines oblaten (abgeplatteten), aber leicht deformierten Tropfens. In der folgenden Tabelle sind die Volumina dieser Einzeltropfen, die daraus berechneten Durchmesser d_{ber} kugelförmig angenommener Tropfen, sowie die aus den digitalisierten Tropfenumrissen direkt abgelesenen horizontalen Durchmesser d (die Durchmesser kurz vor dem Abfallen) zusammengestellt. Die an hängenden bzw. gerade abfallenden Tropfen abgelesenen Durchmesser d stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit den aus Volumenberechnungen ermittelten Kugeldurchmessern überein. Die Volumina der hängenden, abreißenden bzw. fallenden Tropfen wurden mit der Kegelstumpfmethode ermittelt. Bei dieser Methode wird ein Tropfen in infinitesimale Kegelstümpfe bekannten Volumens unterteilt. Diese Teilvolumina werden summiert und dem Volumen einer exakten Kugel gleichgesetzt.

Im Rahmen der Fehlergrenzen dieser Methode sind die Volumina des fallenden und gerade noch hängenden Tropfens gleich groß. Aus den Ergebnissen der Volumenberechnungen kann man übrigens weiter schließen, daß die fallenden, ellipsoiden Tropfen rotationssymmetrisch zur Fallrichtung sind. Die Methode impliziert nämlich bei der Berechnung der Volumina der infinitesimalen Kegelstümpfe, daß diese kreisförmige Grundflächen haben, was nur bei Rotationssymmetrie gewährleistet ist.

Bild	Volumen / μl	d/mm	d_{ber}/mm
a, wachsend	71,73	4,9	5,155±0,01
b, hängend	78,79±0,15	5,2±0,16	5,318±0,01
c, eingeschnürt	78,7±0,1	5,14±0,16	5,316±0,01
c, Rest	0,69±0,02		
d, fallend	78,88±0,12	5,48±0,16	5,32±0,01
d, Rest	0,82±0,11		

Tabelle 4.1: Auswertung der Tropfenvolumina bei der Tropfenbildung

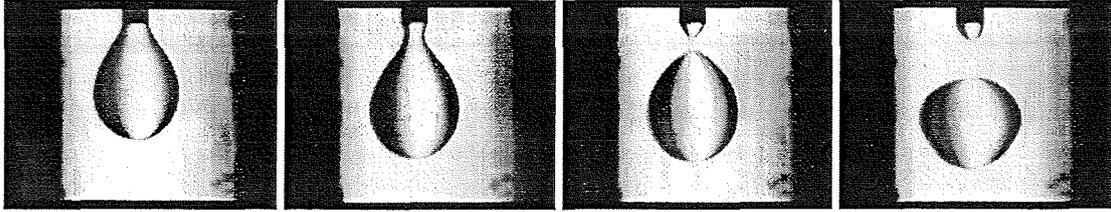


Abbildung 4.3: V.l.n.r.: Bild a),b),c),d), Tropfenbildung von Wasser in Kohlendioxid bei $p=25$ MPa und $T=313$ K.

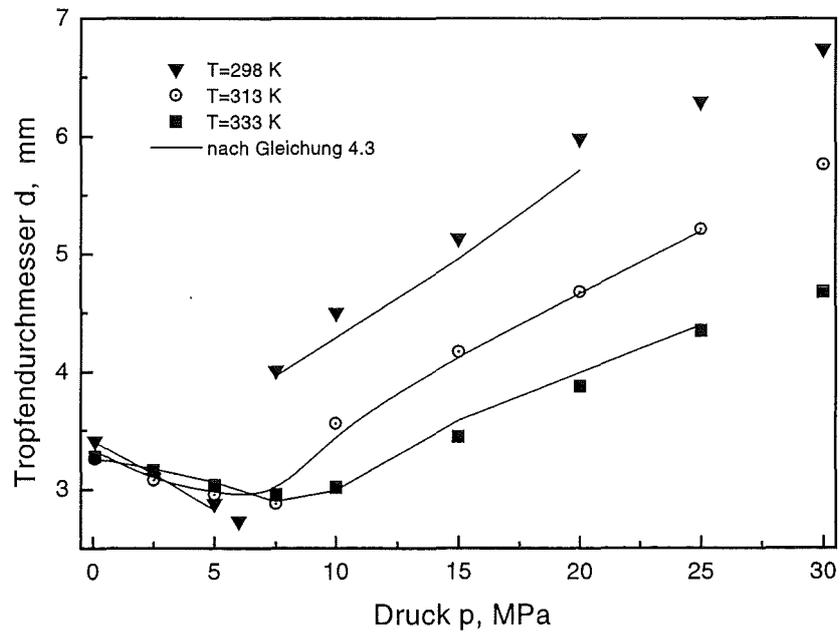


Abbildung 4.4: Tropfendurchmesser von Wasser in Kohlendioxid bei Bildung an einer 1/16 Zoll Edelstahlkapillare. Die durchgezogenen Kurven sind nach Gl. 4.3 berechnet.

4.1.2 Wasser-Grenzflächenaktive Stoffe-Kohlendioxid

Das System Wasser-Natriumsalicylat-Kohlendioxid:

Die Tropfengröße wird bekanntlich stark durch die Grenzflächenspannung zwischen flüssigen oder fluiden Phasen beeinflusst. Daher ist es von großer Bedeutung, den Einfluß organischer Lösungsmittel oder Elektrolyten auf die Grenzflächenspannung wässriger Lösungen in Kohlendioxid zu kennen.

Der Einfluß von Elektrolyten auf die Grenzflächenspannung von Wasser unter Druck ist bisher sehr wenig untersucht worden [Mas75]. Es wurde gefunden daß Salze wie NaCl die Grenzflächenspannung wässriger Lösungen gegenüber Kohlendioxid leicht erhöhen, organische Salze wie Tetrabutylammoniumbromid hingegen -aufgrund ihres hydrophoben Charakters- die Grenzflächenspannung erniedrigen. In der vorliegenden Arbeit wurde als grenzflächenaktiver Stoff eine 1 molare Natriumsalicylatlösung bis zu Drücken von 25 MPa bei drei Temperaturen untersucht. Es wurde dabei angenommen, daß sich keine oder nur vernachlässigbar wenige Salzionen in der Kohlendioxidphase lösen, so daß die Grenzflächenspannung unter Verwendung der Reinstoffdichte des Kohlendioxids ermittelt werden kann.

Betrachtet man die Ergebnisse der Druckabhängigkeit der Grenzflächenspannung der wässrigen Natriumsalicylatlösung, so scheint zunächst ein dem reinen Wasser qualitativ ähnlicher Verlauf vorzuliegen (Abb. 4.5). Tatsächlich aber fallen die Isothermen mit steigendem Druck viel steiler ab als die des reinen Wassers. Das Natriumsalicylatmolekül ($C_6H_4(OH)COONa$) zerfällt in der wässrigen Phase in Na^+ -Kationen und Anionen, die aus dem Aromaten und der Carboxyl- bzw. Hydroxylgruppe bestehen. Die Anionen reichern sich aufgrund ihrer Struktur eher an der Grenzfläche an, als die Kationen; dies ist verbunden mit einer vermehrten Adsorption von Kohlendioxidmolekülen an der Grenzfläche. Dabei hat man sich vorzustellen, daß die hydrophile Carboxylgruppe sich zum Inneren des Tropfens -zur Wasserphase hinorientiert, und der hydrophobe Aromat sich zum Kohlendioxid hin ausrichtet. Aufgrund seines hydrophoben Charakters wird der Aromat stark mit den umgebenden Kohlendioxidmolekülen wechselwirken. Mit steigendem Druck -und damit einer vermehrten Anzahl von Kohlendioxidmolekülen an der Grenzfläche- wird dieser Effekt noch verstärkt.

Die Abhängigkeit der Tropfengröße der Wasser-Natriumsalicylatlösung vom Kohlendioxiddruck kann Abb. 4.6 entnommen werden. Deutlich erkennbar ist der charakteristische Verlauf der Tropfengrößen. Die Wasser-Natriumsalicylat-Isotherme ($T=333$ K) liegt stets deutlich unter der Wasserisothermen und fällt mit steigendem Druck mehr und mehr ab. Auch dies ist ein Indiz dafür, daß die Grenzflächenspannung mit zunehmendem Druck viel stärker abfällt als beim Wasser, dessen Tropfengröße bei höheren Drücken annähernd dichtekontrolliert wird.

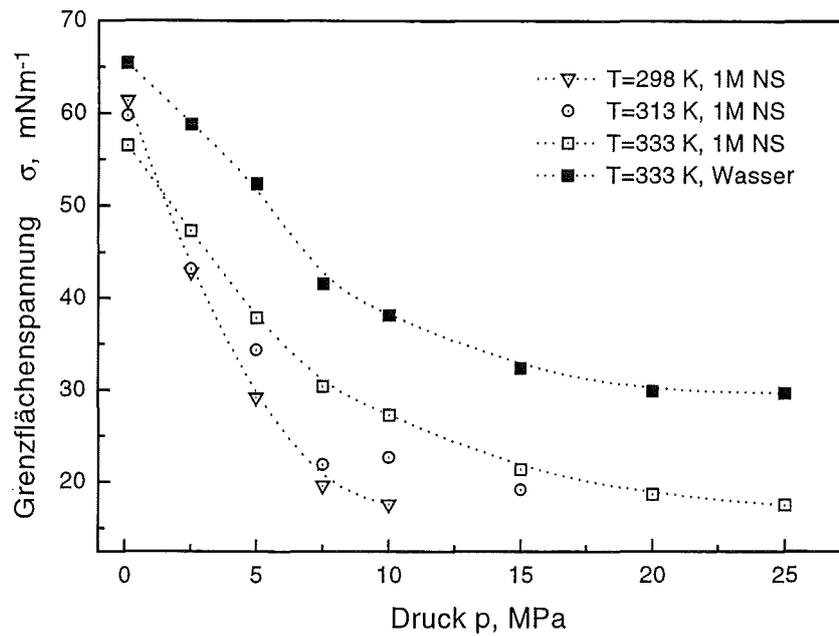


Abbildung 4.5: Grenzflächenspannungen des Systems Wasser-1 M Natriumsalicylat/Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck bei $T=298$, 313 und 333 K .

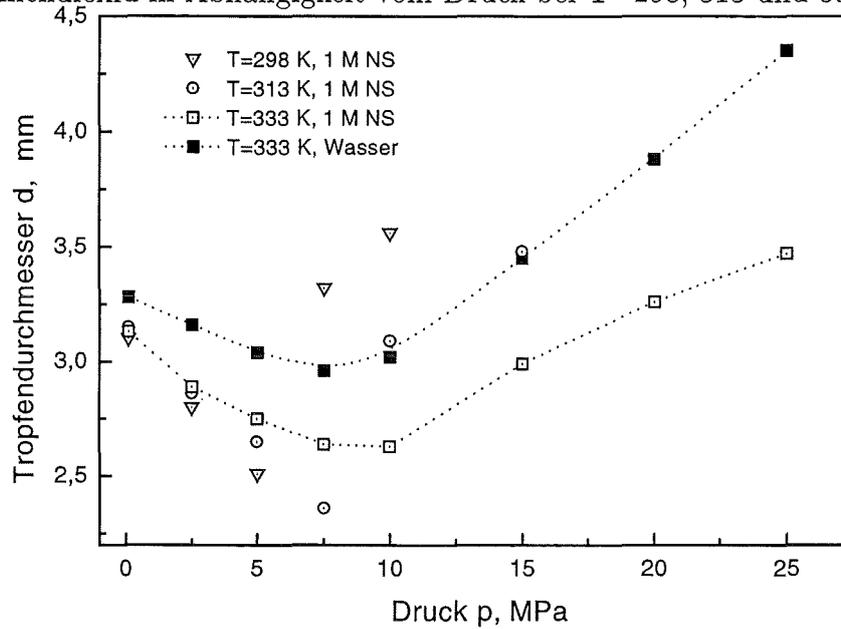


Abbildung 4.6: Tropfengrößen des Systems Wasser-1 M Natriumsalicylat/Kohlendioxid bei Bildung an einer $1/16$ Zoll Kapillare.

Das System Wasser-1-Butanol-Kohlendioxid:

Um den Einfluß einer organischen Flüssigkeit auf die Grenzflächenspannung des Wassers gegenüber Kohlendioxid zu erfassen wurde als grenzflächenaktiver Stoff 1-Butanol gewählt [Str77]. Weil sich 1-Butanol bei einer Temperatur von $T=333$ K bis zu etwa $p=9$ MPa nur in sehr geringem Maß in Kohlendioxid löst [Suz91], konnte bei der Ermittlung der Grenzflächenspannungen der Flüssigkeiten gegenüber mit 1-Butanol gesättigtem Kohlendioxid als gute Näherung die Dichte des reinen Kohlendioxids verwendet werden. Die Grenzflächenspannungen von reinem 1-Butanol, einer verdünnten 1-Butanollösung (Molenbruch $x_{1-BuOH}=0.015$) und einer gesättigten 1-Butanollösung (Molenbruch $x_{1-BuOH}=0.47$) wurden bei $T=333$ K und $p=0.1-9$ MPa gemessen [Ste]. Den Verlauf der Grenzflächenspannungen zeigt Abb. 4.7. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Grenzflächenspannungen mit steigendem Druck fast linear abnehmen. Die verdünnte 1-Butanollösung zeigt unter Druck stets größere Grenzflächenspannungswerte als die gesättigte 1-Butanollösung oder das reine 1-Butanol. Auffällig ist, daß bei Normalbedingungen die Grenzflächenspannung der stark wässrigen Lösung gegenüber Luft deutlich größer ist, als eine Extrapolation des geraden Anteils der Isothermen erwarten ließe. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten kann eine einsetzende Orientierung der stabförmigen 1-Butanolmoleküle sein, die durch das unpolare Kohlendioxid initiiert wird. Dabei hat man sich vorzustellen, daß die unpolaren Kohlenwasserstoffanteile der 1-Butanolmoleküle sich zur Kohlendioxidphase hin orientieren und die OH-Gruppen zur wässrigen Phase. Die Geometrie der stabförmigen 1-Butanolmoleküle erlaubt dabei eine sehr dichte Anordnung (dichteste Packung) an der flüssig-fluid Grenzfläche, die kaum Zwischenraum für Wassermoleküle läßt.

Die Tropfengröße von Wasser, das mit 1-Butanol gesättigt ist zeigt im Kohlendioxid qualitativ die gleiche Druckabhängigkeit wie sie bei reinem Wasser vorliegt. Jedoch sind die Tropfen bei allen Drücken kleiner als die des reinen Wassers. Die Tropfengröße bei niedrigen Drücken bis etwa 10 MPa liegt sehr deutlich unter denen des reinen Wassers, bei höheren Drücken nimmt der Größenunterschied ab. Das zugegebene Kohlendioxid war nicht mehr mit 1-Butanol gesättigt und zeigt mit 1-Butanol vollständige Mischbarkeit. Die Tropfen der stark wässrigen Lösung sind bei Drücken oberhalb 10 MPa zwar stabil, unterliegen aber aufgrund des Stoffaustausches starken Bewegungen der Grenzfläche, deren Folge eine chaotische Bewegung der Tropfen an der Kapillare ist (Abb. 4.9, a)).

Reines 1-Butanol dagegen zeigt einen völlig anderen Verlauf der Tropfengrößen. Ab etwa 10 MPa werden die Tropfen rapide kleiner und sind bei etwa 12.5 MPa überhaupt nicht mehr stabil. Vielmehr zerfließen sie in Form von spontaner Mischung in das umgebende Kohlendioxid, wie die Schlieren in Bild 4.9, c) zeigen.

Mit Wasser gesättigtes 1-Butanol zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit bei der Tropfengröße im wesentlichen das gleiche Verhalten wie reines 1-Butanol. Offenbar über-

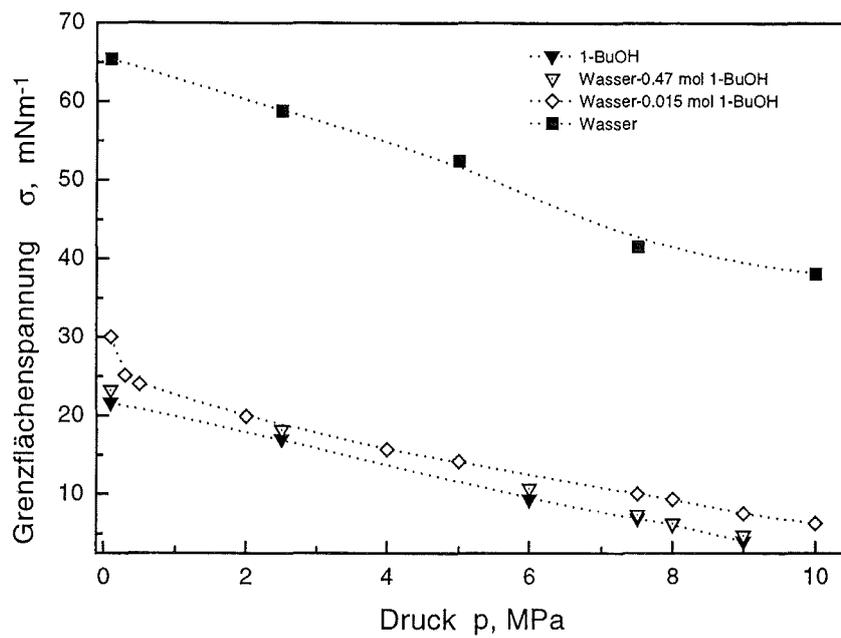


Abbildung 4.7: Grenzflächenspannungen des Systems Wasser-1-Butanol/Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck bei $T=333$ K.

wiegt das Verhalten der 1-Butanolmoleküle sich mit dem Kohlendioxid zu mischen so sehr die hemmende Wirkung des Wassers, daß es auch hier zu spontaner Mischung kommt. Die Folge ist auch hier ein Aufbrechen der Grenzfläche (Abb. 4.9, b)).

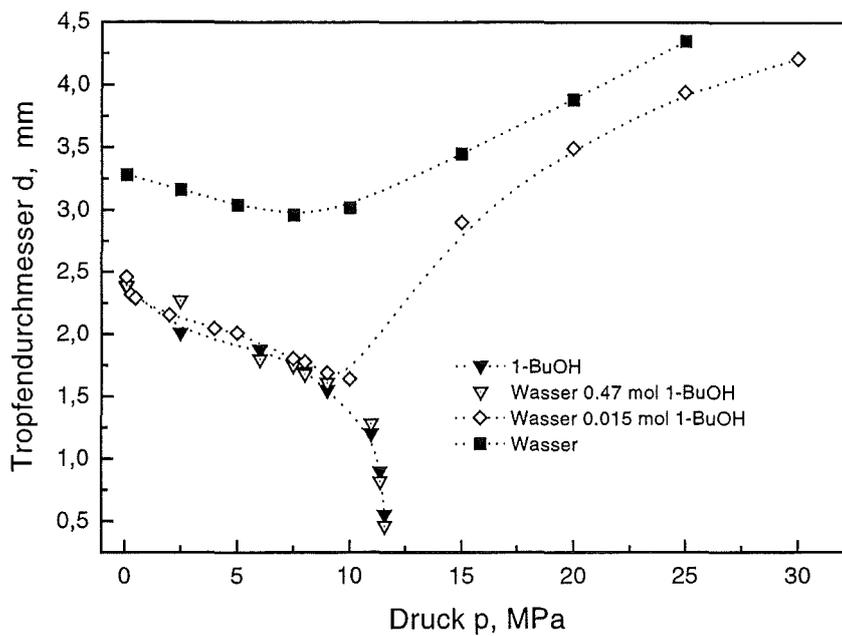


Abbildung 4.8: Tropfdurchmesser von Wasser-1-Butanol-Gemischen in Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck bei $T=333$ K.



Abbildung 4.9: Lösungen mit a) wenig 1-Butanol ($x=0.015$), b) viel 1-Butanol ($x=0.47$) und c) reines 1-Butanol in überkritischer Kohlendioxidumgebung bei $p=25$ MPa und $T=333$ K.

Das System Wasser-tertiäres Butanol-Kohlendioxid:

Als weiterer, dem 1-Butanol verwandter, grenzflächenaktiver Stoff wurde tertiäres Butanol gewählt, das im Gegensatz zum 1-Butanol keine geradkettige Molekülstruktur, sondern eine Tetraederformation besitzt, deren Ecken von den voluminösen unpolaren Methylgruppen und der polaren Hydroxylgruppe besetzt sind. Prinzipiell erwartet man auch in diesem Fall einen Tensideffekt in Form einer Herabsetzung der Grenzflächenspannung des reinen Wassers, ähnlich wie beim 1-Butanol. Um mit den Messungen mit 1-Butanol einen Vergleich anstellen zu können, wur-

den für die Lösungen des tert. Butanols gleiche Mischungsverhältnisse verwendet. Die Messungen zeigen jedoch, daß die Grenzflächenspannung der stark verdünnten tert. Butanollösung bei Normaldruck gegenüber Luft deutlich höher ist als bei der verdünnten 1-Butanollösung mit gleichen Mischungsverhältnissen (Abb. 4.7 und Abb. 4.10). Der Unterschied in den Grenzflächenspannungen beider Lösungen verstärkt sich mit einsetzendem Kohlendioxiddruck auf die Flüssigkeiten. So ist beim tert. Butanol im Rahmen der Fehlergrenzen kein starker Grenzflächenspannungsabfall beim Übergang von der Luft zur Kohlendioxidumgebung festzustellen. Wahrscheinlich ordnen sich die kugeligen tert.-Butanol-Moleküle nicht so kompakt an der Grenzfläche an wie die stabförmigen 1-Butanolmoleküle. Da im Falle von Kugeln keine dichteste Packung erreicht wird, ist wohl bei tert. Butanol noch genügend Zwischenraum für Wassermoleküle. Die Grenzflächenspannungen des reinen tert. Butanols und der gesättigten tert.-Butanollösung zeigen qualitativ das gleiche Druckverhalten wie die 1-Butanollösungen mit gleichen Mischungsverhältnissen. Zusammenfassend kann man zwar sagen, daß tert.-Butanol eine schlechtere Tensidwirkung hat als 1-Butanol, das qualitative Verhalten der Tropfengrößen aber dem der 1-Butanollösungen identisch ist (Abb. 4.11).

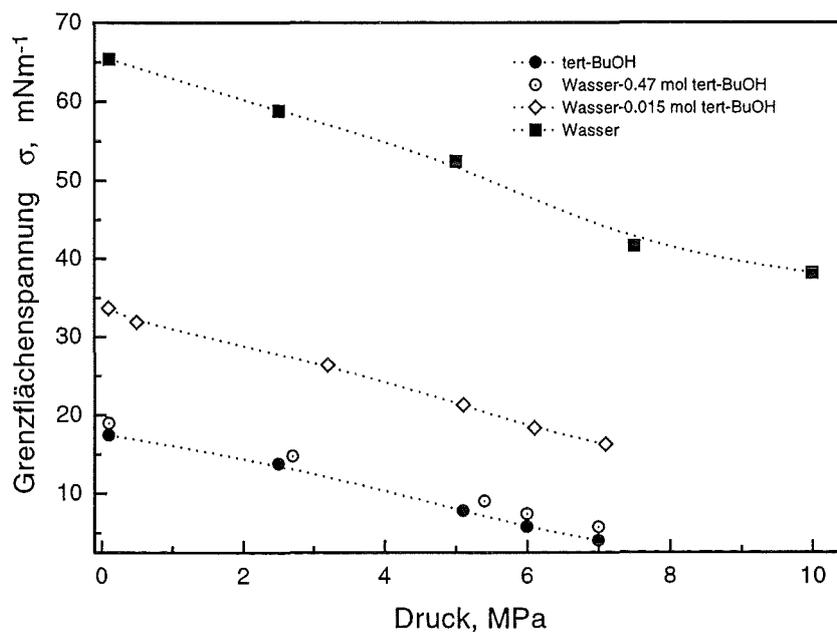


Abbildung 4.10: Grenzflächenspannungen des Systems Wasser-tert-Butanol/Kohlendioxid bei $T=333$ K.

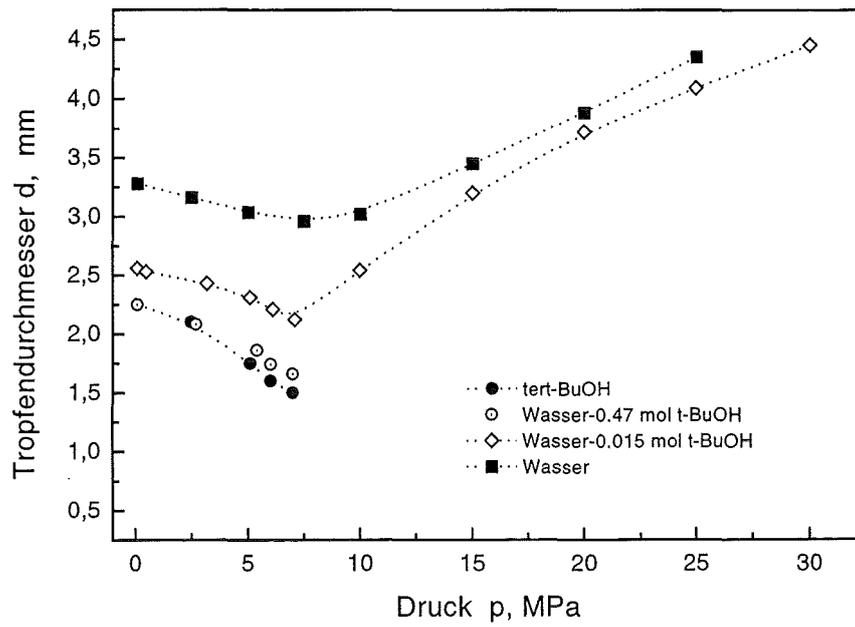


Abbildung 4.11: Tropfendurchmesser von Wasser-tert.-Butanol-Gemischen in Kohlendioxid bei $T=333$ K.

4.2 Kontaktwinkel von Wassertropfen

Beim Einsatz von Extraktionskolonnen ist man oft auf Kolonneneinbauten wie Siebböden oder Füllkörper angewiesen, um die Dispersphase zu verteilen, zu dispergieren oder deren zeitliche Aufenthaltscharakteristik in der Kolonne zu beeinflussen. Wesentlichen Einfluß auf die Effektivität dieser Einbauten nimmt deren Benetzungsverhalten gegenüber der Dispersphase.

Es gibt bisher nur sehr wenige Daten über das Benetzungsverhalten von Materialien unter Druck [Jae94]. Um die Benetzungseigenschaften von Wasser an verschiedenen Materialien zu untersuchen, wurden neben Teflon, PVC, Quarzglas und Saphir repräsentativ für Metalle Edelstahl untersucht. Edelstahl wurde zunächst in un bearbeitetem Zustand mit einer Rauigkeit von etwa $10\ \mu\text{m}$, dann auf $1\ \mu\text{m}$ Rauigkeit poliert untersucht.

Die Materialien wurden unter Druck im Druckbereich $p=0.1\text{-}30\ \text{MPa}$ bei jeweils drei verschiedenen Temperaturen $T=298, 313$ und $333\ \text{K}$ untersucht. Allen untersuchten Materialien ist eigen, daß sie bei höheren Drücken schlechter benetzen; daß heißt der Kontaktwinkel nimmt zu. Ein ähnliches Verhalten fand Jaeger [Jae94], der die Benetzung von Wasser an einer hochpolierten Metallplatte (Rauigkeitstiefe $2\ \mu\text{m}$) mit der Methode der gekippten Platte untersuchte. Sein untersuchtes Metall (4301 Stahl) wurde durch Wasser in der Kohlendioxidumgebung mit zunehmendem Druck immer schlechter benetzt. Mit zunehmender Temperatur hingegen wird die Benetzung wieder besser, und die Kontaktwinkelgröße nimmt ab.

Von den in dieser Arbeit untersuchten Materialien zeigt Quarzglas die besten Benetzungseigenschaften. Die Kontaktwinkel liegen bei allen Temperaturen und Drücken deutlich unter 50° , mit steigendem Druck steigen sie leicht an, übersteigen jedoch nicht den Wert 50° . Beim Saphir zeigt sich ein qualitativ ähnliches Verhalten wie beim Glas, allerdings liegen hier die Kontaktwinkel bei allen untersuchten Temperaturen und Drücken deutlich über denen des Glases. Der maximale Randwinkel ist 60° . Auffällig ist, daß sowohl beim Glas als auch beim Saphir die Benetzungsabnahme mit steigendem Druck nicht sehr stark ausgeprägt ist. Daraus kann man folgern, daß die Benetzung fast ausschließlich durch die Wechselwirkung zwischen Wassermolekülen und den Al_2O_3 -Molekülen beim Saphir und den Quarzkristallen beim Glas bestimmt wird. Ein deutlicher Einfluß des Kohlendioxids wie bei den Kunststoffen Teflon und PVC konnte nicht beobachtet werden. Die Kunststoffe Teflon und PVC zeigen die schlechtesten Benetzungseigenschaften der untersuchten Materialien. Mit zunehmendem Druck verschlechtern sich ihre Benetzungseigenschaften in deutlichem Maße. So nimmt Wasser auf Teflon bei $T=298\ \text{K}$ und $p=30\ \text{MPa}$ im Rahmen der Meßgenauigkeit einen Kontaktwinkel von fast 180° an, was einer vollständigen Nichtbenetzung entspricht (Abb. 4.13). Dieses Verhalten läßt sich nicht allein durch die Abstoßung der Wassermoleküle durch die unpolaren Moleküle der Polytetrafluorethylenoberfläche erklären. Im Gegensatz zu Glas und Saphir wird die deutlich

rauhere Oberfläche des Teflons ($6 \mu\text{m}$) mit dem niedrigviskosen Kohlendioxid geflutet. Das Kohlendioxid durchdringt alle Furchen des Teflons und erhöht daher den Kontaktwinkel des Wassers bei 298 K und 30 MPa gegenüber Normaldruck um mehr als 80 %. PVC benetzt bei allen Temperaturen und Drücken deutlich besser als Teflon. Die Verschlechterung der Benetzung mit zunehmendem Druck ist aber auch hier sehr stark ausgeprägt, und verhält sich qualitativ wie beim Teflon. Die Oberflächen sehr glatter Materialien wie Glas und Saphir können nicht so gut von Kohlendioxid benetzt werden, so daß die Benetzung durch Wasser fast ausschließlich von der molekularen Oberflächenstruktur des Feststoffes und der Flüssigkeit bestimmt wird. Um den Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf das Benetzungsverhalten definiert zu untersuchen, wurde Edelstahl poliert und unpoliert untersucht. Die Benetzungseigenschaften von poliertem Edelstahl ($1 \mu\text{m}$) und unpoliertem ($10 \mu\text{m}$) zeigten bei allen Temperaturen bei Drücken oberhalb $p=10 \text{ MPa}$ keine wesentlichen Unterschiede. Der Effekt der Verschlechterung der Benetzung mit zunehmendem Druck ist jedoch trotzdem sichtbar ausgeprägt. So zeigt polierter Edelstahl bei $T=313 \text{ K}$ und $p=30 \text{ MPa}$ einen Kontaktwinkel von 75° , bei Normaldruck einen von 65° . Der Unpolierte zeigt dagegen bei $p=30 \text{ MPa}$ auch etwa 75° , bei Normaldruck jedoch nur 48° . Offenbar kann das Wasser durch Kapillareffekte bei Normaldruck sehr gut in die Furchen des Edelstahls eindringen und kann daher den Stahl gut benetzen; bei höheren Drücken sind diese Furchen mit Kohlendioxid angefüllt, und das Wasser wird am Eindringen durch die hydrophobe Abstoßung des unpolaren Gases gehindert.

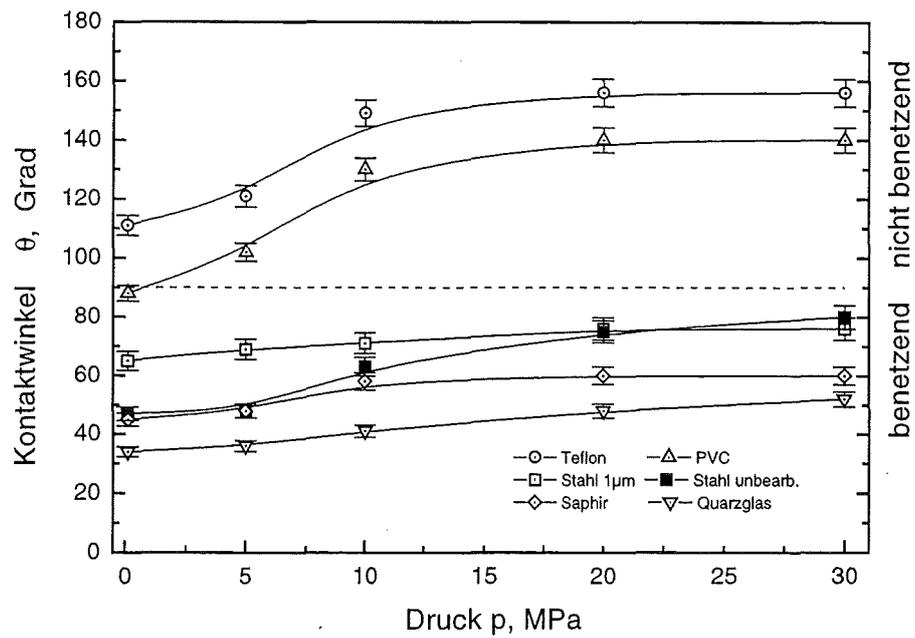


Abbildung 4.12: Kontaktwinkel des Systems Wasser/Kohlendioxid auf verschiedenen Materialien bei $T=313$ K.

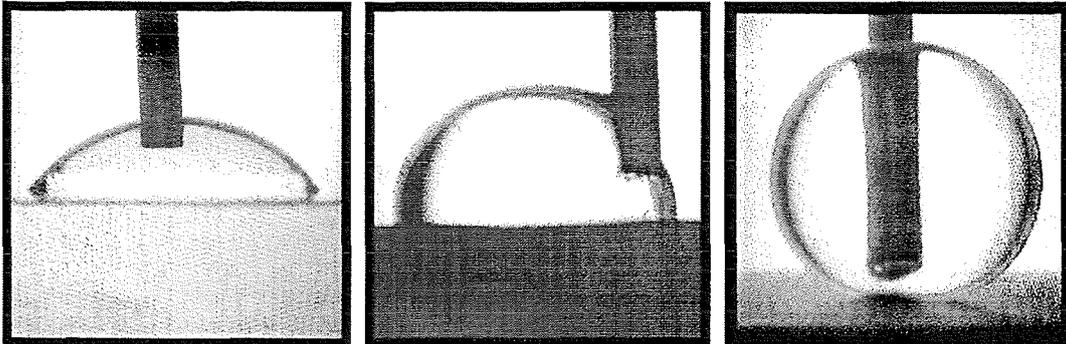


Abbildung 4.13: Wassertropfen in Kohlendioxid bei $p=30$ MPa auf a) Saphir bei $T=313$ K, b) poliertem Edelstahl bei $T=298$ K und c) Teflon bei $T=298$ K.

4.3 Oszillationen von Wassertropfen

Sowohl die Oszillationsfrequenz als auch die Geometrie schwingender Tropfen nehmen deutlichen Einfluß auf den Stoffaustausch zwischen disperser und kontinuierlicher Phase.

Das Oszillationsverhalten und die Geometrie von Flüssigkeitstropfen in flüssig-flüssig Systemen waren aufgrund ihrer Bedeutung für die flüssig-flüssig Extraktion in zahlreichen Arbeiten Gegenstand der Untersuchung [Sch65][Ros66][Edg71][Kin63][Win66][Egr95]. Daten über Oszillationen die unter Hochdruckbedingungen auftreten, sind jedoch bisher selten. In dieser Arbeit wurden bei den Temperaturen $T=298, 313$ und 333 K im Druckbereich $p=10-30$ MPa die Oszillationsbewegungen von Wassertropfen in der kontinuierlichen Kohlendioxidphase unmittelbar nach dem Abfallen von einer $1/16$ Zoll Edeldstahlkapillare untersucht. Durch den Abfallprozeß werden die Tropfen deformiert und zu Schwingungen angeregt. Die Quotienten aus ihren zeitlich variierenden waagerechten und senkrechten Durchmessern, die Exzentrizitäten, wurden gegen die Zeit aufgetragen und durch Sinusfunktionen, die eine ideale harmonische Schwingung voraussetzen (siehe Kap. 2, Oszillationen) miteinander korreliert (Abb. 4.14).

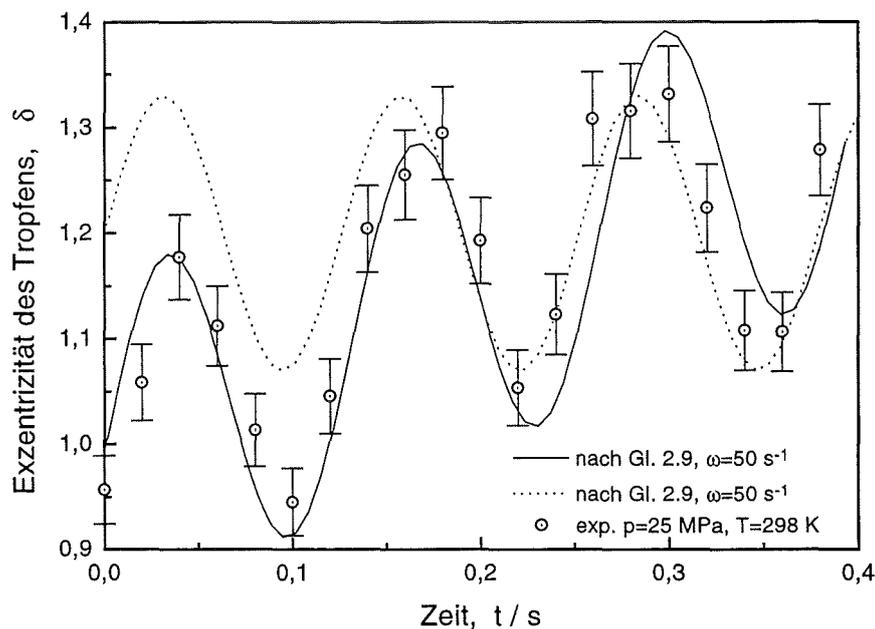


Abbildung 4.14: Sinusanpassung des zeitlichen Verlaufes der Exzentrizität eines in Kohlendioxid schwingenden Wassertropfens bei 25 MPa und $T=298$ K.

Aus Diagrammen solcher Art kann die Periodendauer einer Schwingung relativ genau ermittelt werden. Die Tropfenform ändert sich bei den beobachteten Schwingungen periodisch, und oszilliert zwischen einem stark und einem kaum abgeplatteten (oblaten) Tropfen. Dabei entspricht eine Periodendauer der Zeit, die der Tropfen braucht um von einer stark abgeplatteten Form erneut zu einer solchen zu gelangen (Abb. 4.17). Ein oblater Tropfen zeichnet sich dadurch aus, daß die Halbachse in Fallrichtung, die vertikale, kleiner ist als die zu ihr senkrechte Horizontale. Sogenannte prolate Tropfen, Tropfen deren vertikale Achse länger ist als deren horizontale, konnten wahrscheinlich aufgrund der vorliegenden Viskosität des Kohlendioxides nicht beobachtet werden. Nach einer Fallstrecke von etwa 10 cm beginnen die beobachteten Tropfen, die alle einen Mindestdurchmesser von etwa 3 mm haben mit einer mehr oder weniger unregelmäßigen Oszillationsbewegung, dem sogenannten *random wobbling*. Ebenso ist ihre Fallstrecke nicht gerade, sondern wird durch das dichte Kohlendioxid zu einer unregelmäßigen Schlangenlinie deformiert. Hinsichtlich ihrer Geometrie konnte beobachtet werden, daß die Tropfen in Abhängigkeit von der Dichte unterschiedliche Exzentrizitäten bei der harmonischen Oszillation aufweisen. Während einer Oszillationsperiode schwingt die Form eines Tropfens zwischen einer großen und einer kleinen Exzentrizität -analog den Amplituden eines schwingenden Systems- um eine Ruhelage (mittl. δ in Abb. 4.15). Die Austauschfläche zwischen kontinuierlicher und disperser Phase nimmt mit zunehmenden Exzentrizitäten bisweilen stark zu. Die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Exzentrizitäten sind jedoch nicht sehr groß und nehmen mit zunehmender Dichte des umgebenden Kohlendioxides deutlich ab. Sie führen maximal zu einer Oberflächenvergrößerung von 5-8% (Dies wurde aus Formeln für die Oberfläche eines oblaten Ellipsoiden [Ros66] errechnet).

EDGE und GRANT [Edg71] stellten fest, daß die Oszillationsfrequenzen von Wassertropfen, die durch organische Medien fielen, mit zunehmender Tropfengröße abnehmen. Ein ähnliches Verhalten konnte auch in dieser Arbeit beobachtet werden. Ein Vergleich mit den Daten von Edge und Grant gestaltet sich jedoch als schwierig, da deren untersuchte Tropfen bei verschiedenen Tropfengrößen durch eine kontinuierliche Phase konstanter Dichte fielen. Die Tropfen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, sind hinsichtlich ihrer Größe aber mit der Dichte des umgebenden Mediums korreliert. Es ist daher nicht möglich den Einfluß des Durchmessers auf die Frequenz isoliert zu betrachten. Aus den vorliegenden Ergebnissen kann man aber schließen, daß die Oszillationsfrequenz der Tropfen nicht sehr stark von der Viskosität des Wassers abhängt, da diese eine stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zeigt. Die Oszillationsfrequenzen hingegen zeigen keine deutliche Temperaturabhängigkeit. Vielmehr scheinen sie nur durch die Dichte des Kohlendioxides beeinflusst zu werden. Untermauert wird diese These durch die Tatsache, daß bei verschiedenen Temperaturen aber gleichen Durchmessern der Tropfen und gleichen Dichten sowohl des Wassers wie auch des Kohlendioxids nahezu identi-

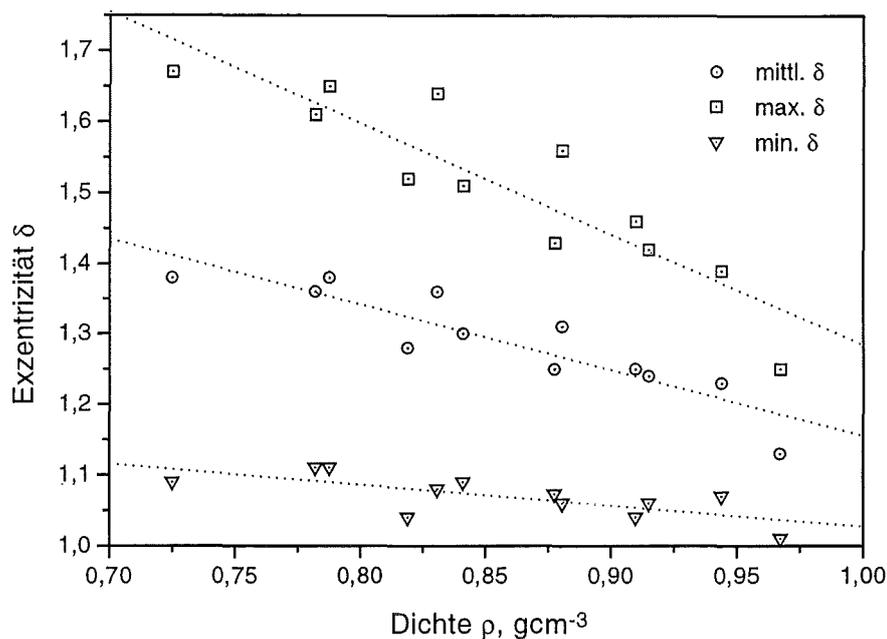


Abbildung 4.15: Exzentrizitäten von schwingenden Wassertropfen in Kohlendioxid in Abhängigkeit von dessen Dichte.

sche Frequenzen gemessen wurden. Die Oszillationsfrequenz der Tropfen scheint -in Einklang mit der von RAYLEIGH gelieferten Frequenzgleichung- von der Tropfengröße, der Grenzflächenspannung und der Dichte des Kohlendioxids abzuhängen. Bestätigt werden diese Beobachtungen durch die theoretische RAYLEIGH-Kurve in Bild 4.16, die unter Verwendung der gemessenen Werte der Grenzflächenspannungen und Tropfengrößen mit den gemessenen Frequenzen korreliert wurde. Da vornehmlich die Dichte des Kohlendioxids die Tropfengröße und auch die Grenzflächenspannung beeinflusst, wurden die gefundenen Frequenzen gegen die Dichte des Kohlendioxids aufgetragen. Das Abrißverhalten von Tropfen an Kapillaren und die dadurch angeregten Oszillationen können näherungsweise als brauchbare Modelle für das Abreißen von Tropfen an horizontalen Kolonneneinbauten betrachtet werden.

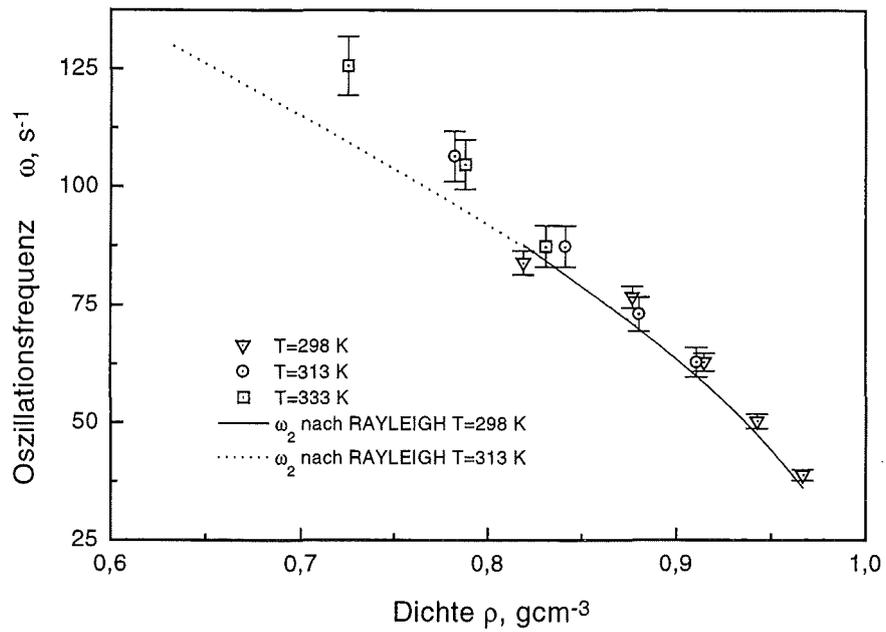


Abbildung 4.16: Oszillationsfrequenz von Wassertropfen in Kohlendioxid in Abhängigkeit von dessen Dichte.

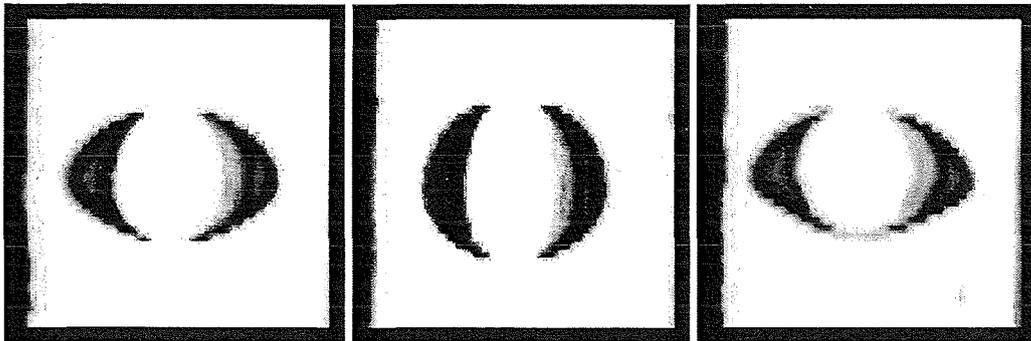


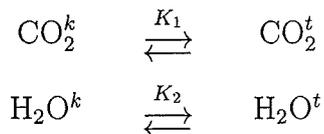
Abbildung 4.17: Schwingungsperiode eines in Kohlendioxid schwingenden Wassertropfens bei 20 MPa und T=313 K.

4.4 Kohlendioxidtransport in Wassertropfen

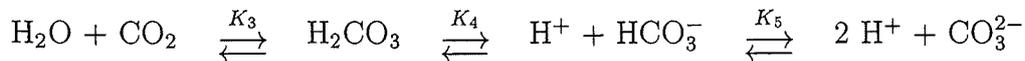
Sowohl die zeitliche Charakteristik, als auch die den Stofftransport in Flüssigkeitstropfen bestimmenden physikalischen Mechanismen sind wichtige Einflußgrößen bei der Auslegung einer Hochdruckextraktionsapparatur. Aus diesem Grund wurden entionisierte und entgaste Wassertropfen, die an Elektroden frei aufgehängt wurden, hinsichtlich ihrer Anreicherung mit Kohlendioxid unter Druck untersucht. Eine Besonderheit dieses Experimentes ist, daß die Tropfen nicht mit einer Kapillare verbunden sind, aus der noch Wasser nachfließen kann, sondern völlig frei in der Gasphase hängen.

Das Prinzip der Messung beruht auf der Messung der zeitlichen Änderung der Konzentration von Protonen und Hydrogencarbonationen im Tropfen, die die Leitfähigkeit des Wassers stark erhöhen. Diese entstehen bei der Dissoziation von Kohlendioxidmolekülen. Die Kohlendioxidmoleküle wiederum werden beim Eindringen des Kohlendioxides in das Wasser gebildet. Im folgenden werden kurz die zwischen der Tropfenphase t und der kontinuierlichen Kohlendioxidphase k ablaufenden chemischen Reaktionen behandelt:

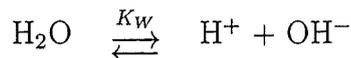
a) Lösungsgleichgewicht:



b) Kohlensäure-Gleichgewicht im Tropfen:



c) Eigendissoziation des Wassers:



Die Größen K_1, \dots, K_5, K_W sind temperatur- und druckabhängige Gleichgewichtskonstanten (und haben somit auch nur bei eingestellten Gleichgewichten eine Bedeutung).

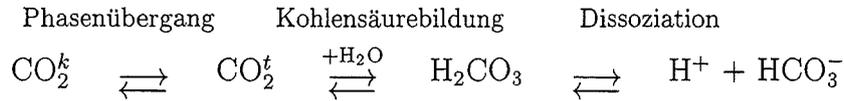
Beispielweise sind gemessene K-Werte für $T = 25^\circ\text{C}$:

$K_1 = 0.0231$ bei 101 bar [Wie41], $K_2 = 272.15$ bei 101 bar [Ker60], $K_4 = 1.32 \cdot 10^{-4}$ mol/kg [Ber53], $K_5 = 4.69 \cdot 10^{-11}$ mol/kg [Har41] und $K_W = 1.007 \cdot 10^{-14}$ mol²/l² [Har40]. Aus diesen Werten lassen sich folgende Aussagen ableiten:

Der zweiten Dissoziationsstufe der Kohlensäure kommt wegen ihres kleinen Gleichgewichtswertes keine Bedeutung zu. Außerdem kann die Eigendissoziation des Wassers wegen deren ebenfalls sehr kleinen Dissoziationskonstanten vernachlässigt werden [Hol66]. Da nach den Messungen von Wiebe [Wie41] fast kein Wasser im Kohlendioxid löslich ist kann die Konzentration des Kohlendioxides an der Tropfenoberfläche

als konstant angesehen werden.

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



Der letzte Schritt ist eine sehr schnelle Reaktion und wird zu wesentlichen Teilen durch im Wasser in kleinen Mengen vorhandene OH^- -Ionen katalysiert. Diese werden dann unmittelbar durch die Eigendissoziation des Wassers nachgeliefert. Eine wichtige Voraussetzung bei der Untersuchung der Kinetiken durch Leitfähigkeitsmessungen ist die Proportionalität von Leitfähigkeit G und der aktuellen Ionenkonzentration so daß gilt:

$$G \sim c_{\text{Ionen}} \sim c_{\text{CO}_2} \quad (4.4)$$

Der gemessene zeitliche Anstieg der Leitfähigkeit in einem Wassertropfen bei $p=25$ MPa und $T=323$ K ist in Abb. 4.18 dargestellt.

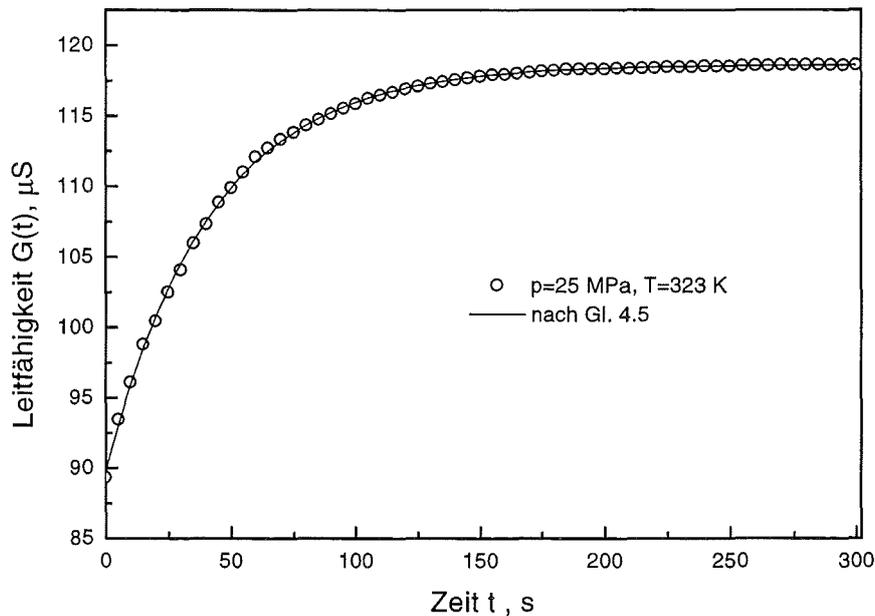


Abbildung 4.18: Zeitlicher Anstieg der Leitfähigkeit in einem Wassertropfen bei $T=323$ K und $p=25$ MPa mit numerischer Anpassung.

Die experimentellen Daten der Aufladungs- oder Anreicherungsprozesse der Was-

sertropfen (Abb. 4.18) lassen sich sehr gut mit einem Gesetz der Form

$$G(t) = G_{\infty}(1 - e^{-\tau t}) \quad (4.5)$$

beschreiben. Das Innere der Wassertropfen ist einerseits durch den Tropfenbildungsprozeß an der Kapillaren, andererseits durch das Aufhängen und kurze Schwingen an den Meßelektroden verwirbelt. Diese Verwirbelungen klingen jedoch -wie Flitterexperimente ergaben- mit der Zeit (wenige Minuten) ab. Der untersuchte Stoffübergang hat daher den Charakter einer sog. *eddy diffusion*. Aus den zeitlichen Charakteristiken der gemessenen Leitfähigkeiten wurden für alle untersuchten Drücke und Temperaturen Werte für τ und G_{∞} bestimmt.

Die experimentellen Befunde ergaben eine deutliche Abhängigkeit der τ -Werte vom Durchmesser der untersuchten Tropfen. Ein großer Tropfen benötigt eine längere Zeit bis zum Erreichen seiner Endleitfähigkeit als ein kleiner. Bei konstanten Temperaturen und Drücken gilt:

$$\tau \sim \frac{F}{V} \quad (4.6)$$

Dabei ist $F = \pi d^2$ die Oberfläche und $V = \pi d^3/6$ das Volumen des kugelförmigen Wassertropfens. Aufgrund dieses Zusammenhangs ist es sinnvoll für jede Temperatur einen druckabhängigen allgemeinen Stoffübergangskoeffizienten γ zu definieren, in der auch der Durchmesser d eines Tropfens berücksichtigt wird:

$$\gamma = \tau \frac{d}{6} \quad (4.7)$$

Eine Auftragung dieser Größe gegen den Druck liefert einen Zusammenhang, wie er in Abb. 4.19 dargestellt ist. γ ist bei Drücken oberhalb $p=15$ MPa im untersuchten Temperaturbereich nahezu druckunabhängig. Die bei $T=323$ K bei niedrigen Drücken gemessenen Werte für γ liegen jedoch etwas tiefer als die bei höheren Drücken. Dies steht im Widerspruch zu den Messungen von TERAMOTO et al. [Ter74], die auf druckunabhängige Stoffübergangskoeffizienten schließen lassen. Nach den Messungen in der vorliegenden Arbeit nimmt der Druck des umgebenden Kohlendioxids aber Einfluß auf die Geschwindigkeit des Stoffübergangs. Bei niedrigeren Dichten lagern sich -diese Interpretation lassen die Messungen der Grenzflächenspannungen zu- weniger Kohlendioxidmoleküle am Wasser an als bei höheren; damit wird die Kohlensäurebildung verringert. In einer speziellen Meßreihe wurde der Stoffübergang nahe dem kritischen Druck des Kohlendioxids ($p=7.3$ MPa) gemessen. Die Werte für γ liegen deutlich über den bei höheren oder niedrigeren Drücken gemessenen. CHUN et al. [Chu94] fanden am kritischen Punkt von Kohlendioxid einen sehr deutlichen Abfall der Grenzflächenspannung des Gases gegen Wasser. Eine mögliche Interpretation dieses Effektes ist eine verstärkte Anlagerung der Kohlendioxidmoleküle an der Wasseroberfläche. Dieser Effekt kann auch die Ursache für den deutlich erhöhten Stoffübergang sein, da dem Wasser eine erhöhte Anzahl von

Kohlendioxidmolekülen zur Bildung von Kohlensäure zur Verfügung steht. In Abb. 4.20 sind die Mittelwerte von γ bei Drücken oberhalb $p=15$ MPa bei drei Temperaturen aufgetragen. Ganz deutlich sieht man den starken Einfluß der Temperatur auf den Stoffübergang. Eine Erklärung für die Beschleunigung des Stoffübergangs durch Temperaturerhöhung ist die starke Abnahme der dynamischen Viskosität des Wassers, die die Ionenwanderung begünstigt (bei einer Temperaturerhöhung von $T=298$ K auf $T=323$ K fällt der Wert der Viskosität von $889 \cdot 10^{-6}$ auf $549 \cdot 10^{-6} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ [Sch78]!).

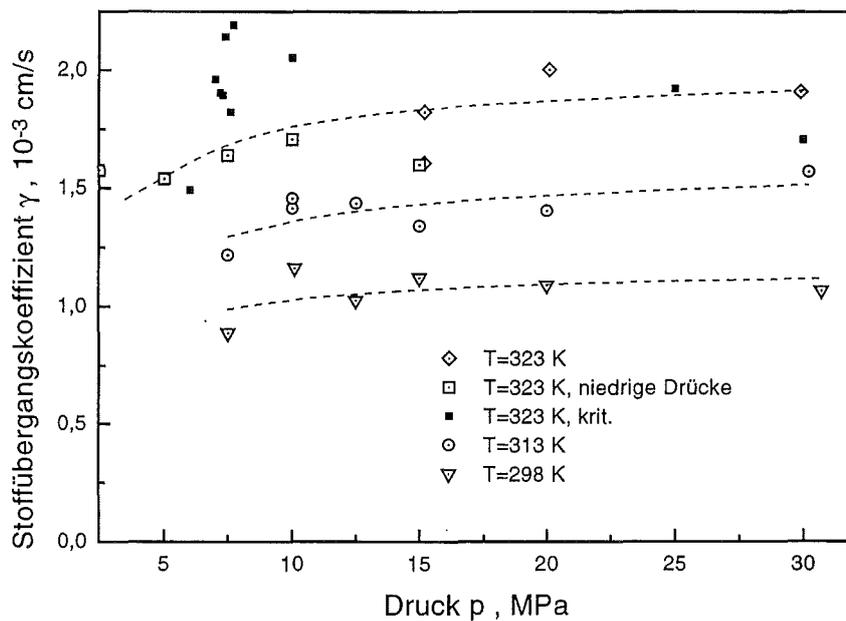


Abbildung 4.19: Druckabhängigkeit der Größe γ bei $T=298$, 313 und 323 K.

Die aus den Messungen ermittelten Endleitfähigkeiten G_∞ sind ein Maß für die Sättigungskonzentration eines Wassertropfens bei konstanten Druck- und Temperaturbedingungen. Die Endleitfähigkeiten sind in Abb. 4.21 gegen den Druck aufgetragen. Man sieht daß sowohl Druck- als auch Temperaturerhöhung die Sättigungskonzentration von Kohlendioxid in Wasser erhöhen. Um die spezifische Leitfähigkeit des Wassers zu bestimmen wurden die Endleitfähigkeiten G_∞ bei $T=323$ K mit der Zellkonstanten $C=2.6 \text{ cm}^{-1}$ multipliziert und gegen den Druck aufgetragen (Abb. 4.22).

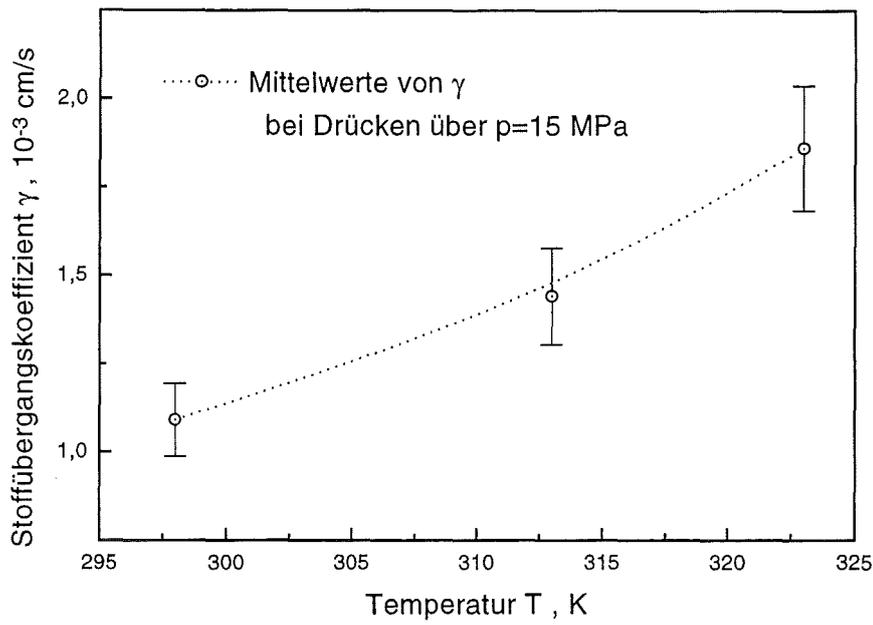


Abbildung 4.20: Temperaturabhängigkeit der Größe γ oberhalb $p=15$ MPa.

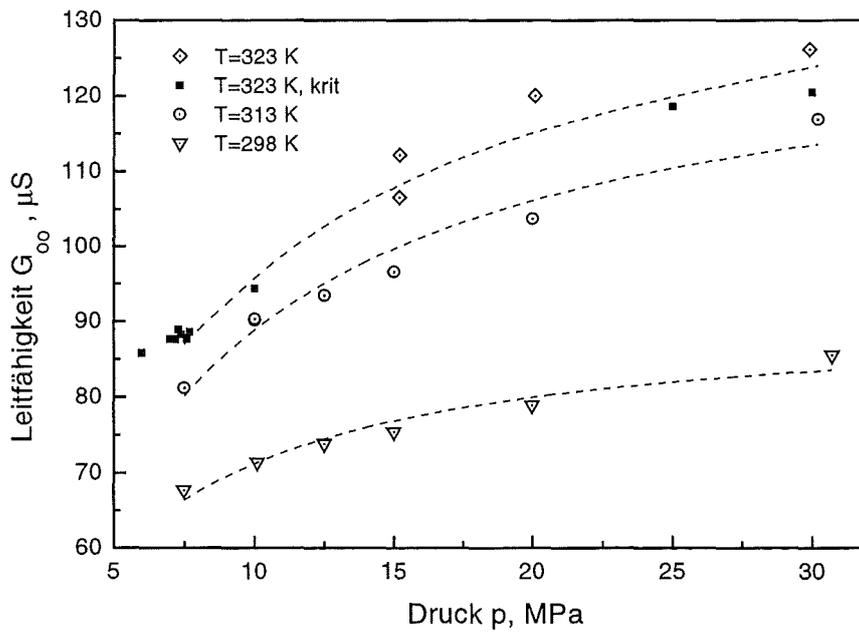


Abbildung 4.21: Druckabhängigkeit von G_∞ bei $T=298, 313$ und 323 K.

Es stellte sich nicht bei jeder Messung ein stabiler Endwert der Leitfähigkeit (G_∞) ein, vielmehr stiegen die Meßwerte in der Nähe des kritischen Drucks ste-

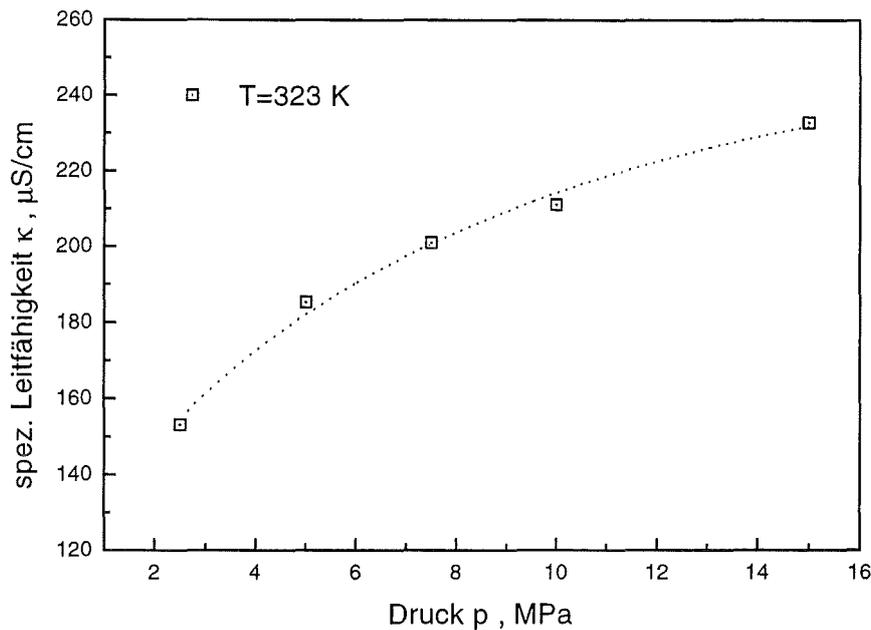


Abbildung 4.22: Spezifische Leitfähigkeit κ von Wasser bei $T=323\text{ K}$ in Abhängigkeit vom Druck des umgebenden Kohlendioxids.

tig aber sehr langsam an. Nach 1-3 Tagen wurden diese Experimente abgebrochen, ohne daß ein endgültiger Leitfähigkeitswert erreicht wurde. Beispielsweise erreichte nach 12.3 h bei $T=313\text{ K}$, $p=7.3\text{ MPa}$, die Leitfähigkeit einen Wert von $G=361\ \mu\text{S}$ (Abb. 4.23). Ein anderer Tropfen erreichte bereits nach 1.2 h, allerdings bei $T=323\text{ K}$, $p=7.4\text{ MPa}$, den Wert $G=284\ \mu\text{S}$. Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt demzufolge den Anstieg von $G(t)$. Die Wärmeleitfähigkeit λ von Kohlendioxid steigt am kritischen Punkt ebenfalls sehr stark an, und zeigt bei Temperaturzunahme eine Druckverschiebung ihres maximalen Wertes zu höheren Drücken. Der maximale Wert nimmt dabei ab. In der vorliegenden Arbeit wurde die elektrische Leitfähigkeit des Wassers, nicht die des Kohlendioxides gemessen. Dennoch ist die Analogie zwischen beiden Effekten auffallend. Der Effekt konnte wiederholt beobachtet werden, ließ sich aber nicht systematisch reproduzieren. Dieses Phänomen sollte in künftigen Experimenten weiter untersucht werden.

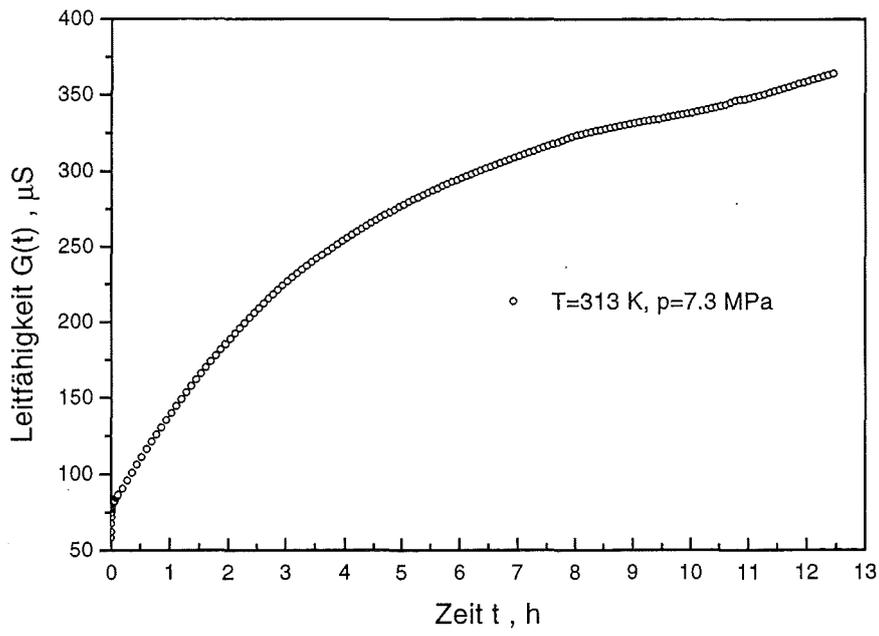


Abbildung 4.23: Zeitlicher Anstieg der Leitfähigkeit in einem Wassertropfen bei $T=313 \text{ K}$ und $p=7.3 \text{ MPa}$.

4.5 Dielektrizität

4.5.1 Reines Kohlendioxid

Für viele Anwendungsbereiche ist es von grundlegendem Interesse, ob sich ein überkritisches Fluid dielektrisch wie ein Gas oder wie eine Flüssigkeit verhält. Stoffliche Eigenschaften wie die Dichte, Viskosität oder die Dielektrizitätskonstante unterliegen einem deutlichen Druck und Temperatureinfluß und sind damit eng an den jeweiligen Phasencharakter des Stoffes gebunden. Die Dielektrizitätskonstante kann Auskunft über molekulare Eigenschaften und intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen von Stoffen und Stoffgemischen geben. Aus diesem Grund wurde das fluide Lösungsmittel Kohlendioxid zunächst in seiner reinen Form und danach mit klassischen, flüssigen Lösungsmitteln gemischt, hinsichtlich seiner dielektrischen Eigenschaften untersucht.

Die statische Dielektrizitätskonstante von reinem Kohlendioxid wurde bei $T=293$, 313 und 336 K jeweils im Druckbereich von $p=0.1-30$ MPa gemessen.

Außerdem wurden bei einem Druck von $p=10$ MPa und $T=313$ K die Dielektrizitätskonstanten von Kohlendioxid/Ethanol- und Kohlendioxid/Toluol-Mischungen bei verschiedenen Volumenanteilen der Mischungspartner untersucht. Das Kohlendioxid ist unter diesen Bedingungen überkritisch und mit den Mischungspartnern Ethanol und Toluol vollständig mischbar. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte der statischen Dielektrizitätskonstanten des reinen Kohlendioxids zeigen sehr gute Übereinstimmung mit denen früherer Arbeiten auf diesem Gebiet [Obr93][Mor93][Mic39]. Eine Auftragung der DK gegen den Druck des Gases liefert qualitative Kurvenverläufe, die den Dichtekurven sehr ähnlich sind (Abb. 4.24). Im Bereich unterkritischer Temperaturen ($T=293$ K) wird die Isotherme durch die Zwei-Phasen-Region des Übergangs von gasförmig nach flüssig unterbrochen (Abb. 4.24). Da der Verlauf dieser Isothermen den Dichtekurven entspricht, ist es naheliegend anzunehmen, daß das unpolare Medium Kohlendioxid in seinem dielektrischen Verhalten vorwiegend durch seine Dichte beeinflusst wird. Trägt man die statische Dielektrizitätskonstante des Kohlendioxids gegen seine Dichte auf, so ergibt sich ein nahezu linearer Verlauf (Abb. 4.25).

Ein solches Verhalten läßt die CLAUSIUS-MOSOTTI-Gleichung erwarten, die die Polarisierbarkeit α eines unpolaren Moleküls mit der Dichte und der Dielektrizitätskonstanten eines Mediums in Beziehung setzt. Aus den ρ - ϵ -Kurven kann man die Polarisierbarkeit α des Kohlendioxidmoleküls ermitteln. Aus den Messungen dieser Arbeit erhält man näherungsweise einen Wert von $\alpha = (3.3 \pm 0.1) * 10^{-40} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^2$. Die Literatur [Atk] liefert den etwas niedrigeren Wert: $\alpha = 2.93 * 10^{-40} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^2$.

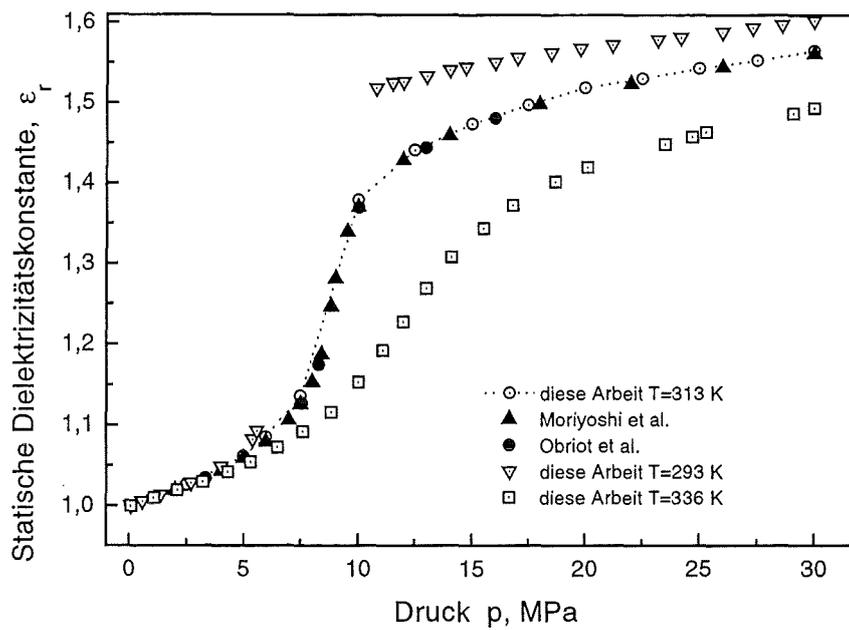


Abbildung 4.24: Statische Dielektrizitätskonstante von Kohlendioxid in Abhängigkeit von dessen Druck.

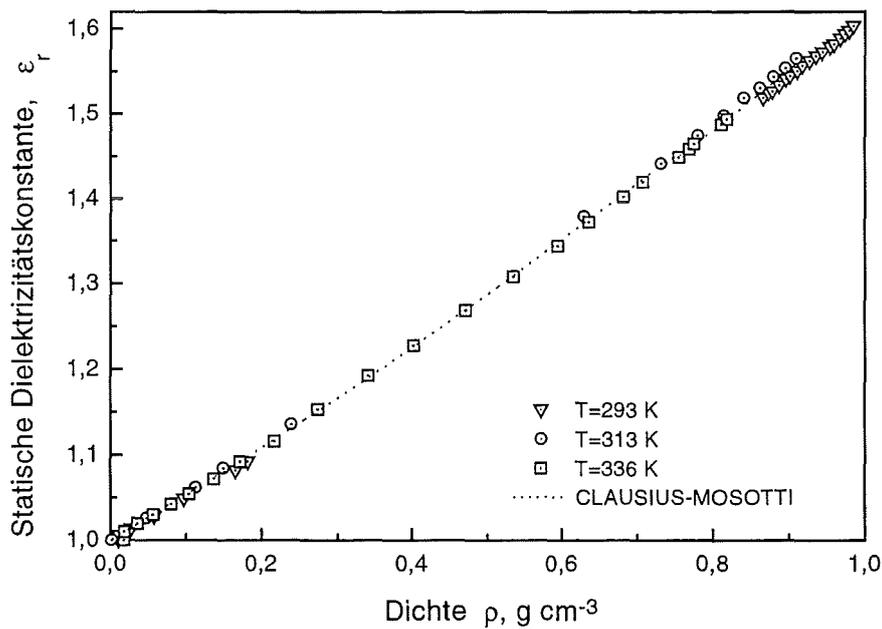


Abbildung 4.25: Statische Dielektrizitätskonstante von Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Dichte.

4.5.2 Fluide Mischungen

Das System Ethanol-Kohlendioxid:

Um das Mischungsverhalten des überkritischen Kohlendioxids mit einer polaren Flüssigkeit zu studieren wurde fluides Kohlendioxid mit Ethanol bei $T=313$ K und $p=10$ MPa zur Mischung gebracht. Ethanol ist unter diesen Bedingungen mit Kohlendioxid vollständig mischbar [Cha96].

Die statische Dielektrizitätskonstante von Kohlendioxid/Ethanol-Mischungen in Abhängigkeit von den Volumenanteilen der Mischungspartner zeigt ein Verhalten, wie es von vielen polar-unpolar-Systemen bekannt ist [Akh]. Die Kurve, die die Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit vom Volumenbruch des Mischungspartners Ethanol repräsentiert, zeigt eine deutliche Abweichung vom linearen Mischungsverhalten (Abb. 4.26). Offenbar nimmt der Wert der Dielektrizitätskonstanten des Ethanols ($\epsilon = 22.52$) in der Mischung nicht den Einfluß, den ein linearer Ansatz voraussagen würde. Eine Erklärung liefert die Vorstellung, daß die stabförmigen Ethanolmoleküle in ihrer Ausrichtung im elektrischen Feld durch die Kohlendioxidmoleküle gehindert werden. Im gesamten Mischungsbereich ist die Exzeßdielektrizitätskonstante $\Delta\epsilon_{1,2}$ negativ:

$$\Delta\epsilon_{1,2} = \epsilon_{1,2} - (1 - \phi_2)\epsilon_1 - \phi_2\epsilon_2 \quad (4.8)$$

Ein ähnliches Verhalten konnten FRANCK et al. [Deu91] im System überkritisches Wasser/Benzol oder Methan/Methanol [Dig87] beobachten. Auch hier enthalten beide Systeme einen polaren und einen unpolaren Mischungspartner. Die Dielektrizitätskonstante von Wasser wird nach FRANCK durch Zugabe von nur zehn Molprozent Benzol um mehr als fünfzig Prozent ihres Reinstoffwertes herabgesetzt. Untersuchungen von RÄTZSCH et al. [Rat77] zeigten außerdem, daß die Dielektrizitätskonstante von flüssigen Ethanol/Benzol Mischungen bei $T=313$ K und Normaldruck qualitativ das gleiche Verhalten zeigten wie die Hochdrucksysteme. All diese Ergebnisse sind ein deutlicher Hinweis, daß sich überkritisches Kohlendioxid wie eine klassische Flüssigkeit mit der Flüssigkeit Ethanol mischt und sich zumindest dielektrisch wie eine Flüssigkeit behandeln läßt.

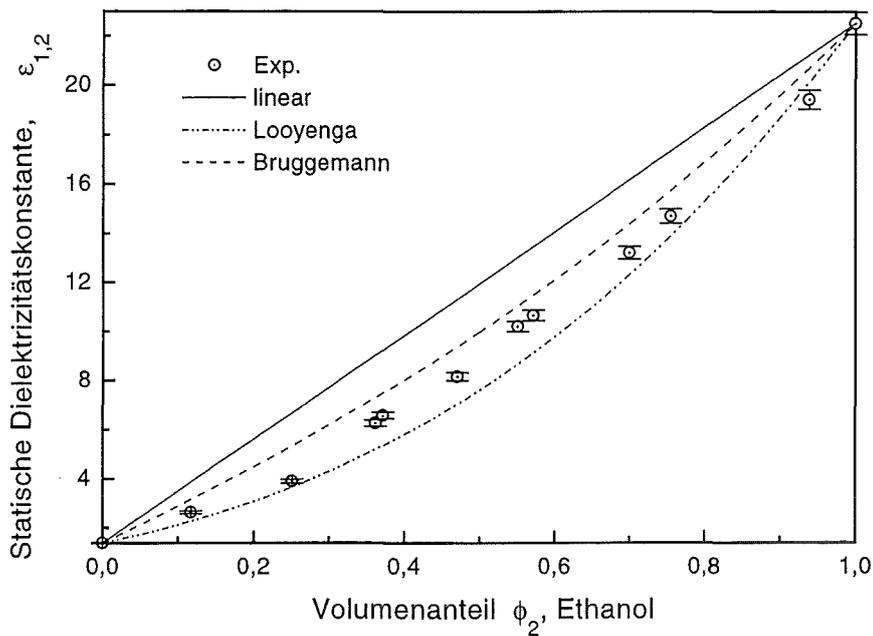


Abbildung 4.26: Statische Dielektrizitätskonstante von Kohlendioxid/Ethanol-Mischungen in Abhängigkeit vom Volumenanteil des Ethanols bei $p=10$ MPa und $T=313$ K, mit theoretischen Mischkurven von LOOYENGA [Loo65] und BRUGGEMANN [Bru35].

Das System Toluol-Kohlendioxid:

Da Kohlendioxid unpolar ist, müßte der Lösungsmittelcharakter von Kohlendioxid auch eher dem unpolarer Lösungsmittel wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Toluol ähneln. Kohlendioxid wurde mit Toluol bei $p=10$ MPa und $T=313$ K zur Mischung gebracht und hinsichtlich der Dielektrizitätskonstanten der Mischungen untersucht. Toluol zeigt bei diesen Bedingungen vollständige Mischbarkeit mit Kohlendioxid. Die experimentellen Daten zeigen ein Verhalten, das dem der unpolar-polar Mischsysteme entgegengerichtet ist. Mischungen von Kohlendioxid und Toluol zeigen im Gegensatz zu Kohlendioxid/Ethanol Mischungen höhere Werte der Dielektrizitätskonstanten als es ein linearer Mischungsansatz voraussagen würde. Ein solches Verhalten wurde auch bei Mischungen von Toluol und Benzol unter Normaldruck bei $T=313$ K gefunden [Ric75]. $\Delta\epsilon_{1,2}$ (siehe Def.) ist positiv für alle Volumenanteile der Mischungspartner. Die Absolutwerte der positiven Exzeßdielektrizitätskonstanten sind kleiner als die der negativen. Die in der Literatur [Bee] präsentierten Mischformeln zur Beschreibung des dielektrischen Mischverhaltens beschreiben zwar qualitativ zum Teil sehr gut unpolar-polar Systeme (Abb. 4.26), versagen aber bei unpolar-unpolar Systemen (Abb. 4.27). NATH et al. [Nat81] untersuchten einige

schwach wechselwirkende unpolar-unpolar Binärsysteme und fanden ebenfalls positive Exzeßdielektrizitätskonstanten, unter anderem für CCl_4 /Toluol Mischungen bei Normaldruck. Nath interpretierte die positiven Werte durch eine bevorzugte Anordnung der Moleküle, beispielsweise durch Bildung von Dipolen zwischen den CCl_4 Molekülen und den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Man hat sich dabei vorzustellen, daß die elektronegativen Cl-Atome den Aromaten durch Elektronenattraktion polarisieren. Eine Wechselwirkung dieser Art würde aufgrund der leicht verschiebbaren Elektronen des Aromaten zur Bildung von Dipolen führen, die die Dielektrizitätskonstante der Mischung erhöhten. Ein analoges Verhalten konnte in Mischungen beobachtet werden, die Amine und Carboxylsäuren enthielten [Bur95]. Trägt man die Dielektrizitätskonstanten, wie sie von NATH gemessen wurden, gegen die Molenbrüche auf, so ergibt sich eine Kurve mit ausgeprägtem Maximum, ähnlich den Werten dieser Arbeit im System Kohlendioxid/Toluol. Dieses Resultat kann durch eine orientierte intermolekulare Wechselwirkung mit einer einhergehenden Volumenkontraktion, wie sie von WORMALD et. al. [Wor87] gefunden wurde, erklärt werden.

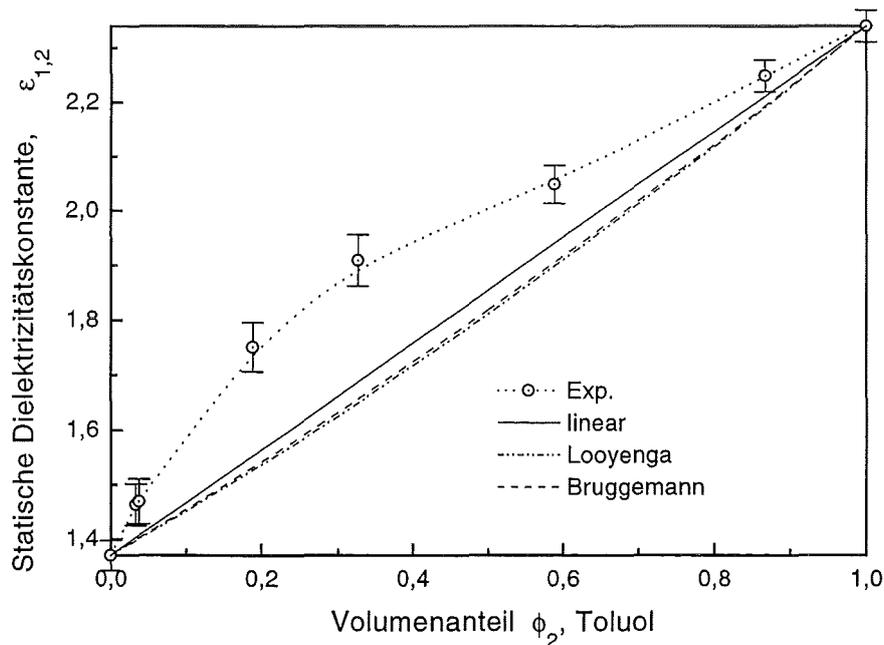


Abbildung 4.27: Statische Dielektrizitätskonstante von Kohlendioxid/Toluol-Mischungen in Abhängigkeit vom Volumenanteil des Toluols bei $p=10$ MPa und $T=313$ K, mit theoretischen Mischkurven von LOOYENGA [Loo65] und BRUGGEMANN [Bru35].

Kapitel 5

Zusammenfassung

Die statische Dielektrizitätskonstante von Kohlendioxid zeigt eine Dichteabhängigkeit wie sie durch das CLAUSIUS-MOSOTTI-Gesetz beschrieben wird. Kohlendioxid verhält sich dielektrisch in Mischungen mit Toluol und Ethanol wie klassische unipolar-unipolar- bzw. unipolar-polar-Flüssigsysteme.

Die Grenzflächenspannungen aller untersuchten wässrigen Systeme nehmen mit zunehmendem Druck ab. Bei höheren Drücken (ab $p=10$ MPa) ist die Abnahme weniger stark ausgeprägt. Die Abnahme der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Gas wird durch die Zunahme der Dichte des Kohlendioxids bestimmt. Je höher die Dichte ist, desto mehr Kohlendioxidmoleküle können sich an der Grenzfläche anlagern. Grenzflächenaktive Stoffe verstärken in unterschiedlichem Maße diesen Effekt. 1-Butanol zeigt die stärkste Tensidwirkung. Wassertropfen deren Butanolgehalt zu groß ist, sind bei Dichten des Kohlendioxids, die eine vollständige Mischbarkeit mit den Butanolen ermöglichen, nicht mehr stabil und zerfließen. Es ist keine stabile Dispersphase mehr erzeugbar.

Tropfen die mit Elektrolyten (Natriumsalicylat) beladen sind, sind trotz gegenüber reinem Wasser stark verminderter Grenzflächenspannung -auch bei sehr hohen Drücken (bis $p=30$ MPa)- stabil erzeugbar. Allen untersuchten grenzflächenaktiven Stoffen ist gemeinsam, daß sie die Grenzflächenspannung zwischen reinem Wasser und Kohlendioxid deutlich herabsetzen.

Die stabilen Tropfen aller wässrigen Lösungen nehmen mit steigendem Druck nach Durchlaufen eines Minimums stets zu. Die Tropfengröße ist eine komplexe Funktion von Grenzflächenspannungen und Dichtedifferenzen zwischen den beteiligten Phasen. Bei gleichen Umgebungsdichten des Kohlendioxides werden Tropfen von Flüssigkeiten mit kleiner Grenzflächenspannung kleiner als Tropfen von Flüssigkeiten mit größerer. An einer Kapillare (Außendurchmesser: 1.6 mm) wurden Wassertropfen von bis zu 7 mm Durchmesser erzeugt, an gut benetzenden, unendlichen horizontalen Flächen können sich Tropfen bis zu 40 mm Länge bilden, die sehr stabil hängen und auch durch Erschütterungen nicht von ihrer Haftfläche zu trennen sind.

Nach dem Abreißen von der Kapillare wurden die Tropfen zu Oszillationen mit großen Frequenzen (bis zu $\omega \approx 125/s$) angeregt. Es konnte kein Zerplatzen dieser Tropfen beobachtet werden. Das Oszillationsverhalten konnte sehr gut mit der Beziehung von RAYLEIGH beschrieben werden.

Neben den physikalischen Eigenschaften der Tropfen wurde auch das Benetzungsverhalten diverser Materialien durch Wasser untersucht. Das wesentliche Ergebnis dieser Experimente war, daß die Benetzung mit steigendem Druck stets schlechter wird. Mit zunehmender Temperatur wird dieser Effekt jedoch abgeschwächt. Die Benetzung wird in aller erster Linie von der Dichte des Kohlendioxids und der Oberflächenrauigkeit des Materials bestimmt. Eine rauhe Oberfläche kann von Kohlendioxid gut benetzt werden, dabei verschlechtert sich die Benetzung dieser Fläche durch Wasser.

Stoffübergangsexperimente an freien Tropfen in Kohlendioxid zeigten, daß der Sättigungsprozeß von Wassertropfen durch ein umgebendes Gas mehrere Minuten (5-6) dauert und schwach vom Druck aber stark von der Temperatur abhängig ist. Bei höheren Drücken verläuft der Sättigungsprozeß etwas schneller als bei niedrigen. Eine Erhöhung der Temperatur begünstigt den Stoffübergang deutlich. Der Sättigungsprozeß verläuft bei kleinen Tropfen schneller, als bei großen. Zwischen der Sättigungszeit eines Tropfens und seinem Durchmesser besteht eine lineare Beziehung.

Die wesentlichen Aussagen dieser Arbeit lauten:

- Überkritisches Kohlendioxid verhält sich dielektrisch wie ein klassisches, flüssiges Lösungsmittel.
- Grenzflächenspannungen nehmen mit steigendem Kohlendioxiddruck ab. Tropfen wachsen mit steigendem Kohlendioxiddruck nach Durchlaufen eines Minimums kontinuierlich an.
- Nach Abfallen von einer Haftfläche oszillieren Wassertropfen mit bestimmbarer Frequenz hauptsächlich von der Dichte des umgebenden Kohlendioxids kontrolliert.
- Die Benetzbarkeit von Materialien durch Wasser nimmt mit steigendem Druck ab und wird durch Temperaturerhöhung wieder verbessert.
- Der Stoffübergang von Kohlendioxid in Wassertropfen wird durch Erhöhung von Druck schwach und durch Erhöhung der Temperatur stark begünstigt.

Kapitel 6

Anhang

6.1 Fehlerbetrachtung

Grenzflächenspannungen:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\Delta\rho}{\Delta\rho}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H}{H}\right)^2 + \left(2\frac{\Delta d}{d}\right)^2} = 0.07 \quad (6.1)$$

Kontaktwinkel:

$$\frac{\Delta\Theta}{\Theta} = 0.1 \quad (6.2)$$

Oszillationsfrequenzen:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = 0.1 \quad (6.3)$$

Dielektrizitätskonstanten:

$$\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = 0.03 \quad (6.4)$$

Stoffübergangskoeffizienten:

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2} = 0.07 \quad (6.5)$$

$\Delta\tau/\tau$ ergibt sich aus dem Fehler der numerischen Anpassung von Gl. 4.5 an die experimentell erhaltenen Daten und beträgt etwa 4%.

6.2 Tabellierte Ergebnisse

Dichten:

p [MPa]	T=298 K	T=313 K	T=333 K
0.1	0.0017	0.0016	0.0015
2.5	0.0515	0.0477	0.0437
5.0	0.1316	0.1132	0.0985
7.5	0.7638	0.2330	0.1731
10	0.8190	0.6329	0.2910
15	0.8775	0.7820	0.6070
20	0.9152	0.8411	0.7252
25	0.9438	0.8806	0.7877
30	0.9672	0.9108	0.8308

Tabelle 6.1: Dichte ρ [gcm^{-3}] von reinem Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen und Drücken [Sie84].

Flüssigkeit	T=298 K	T=313 K	T=333 K
1-BuOH			0.790
0.47 m 1-BuOH-Wasser			0.826
0.015 m 1-BuOH-Wasser			0.950
t-BuOH			0.770
0.47 m t-BuOH-Wasser			0.800
0.015 m t-BuOH-Wasser			0.944
1 M NS-Wasser	1.055	1.048	1.042

Tabelle 6.2: Verwendete Dichte ρ [gcm^{-3}] der untersuchten Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen.

Viskositäten:

p [MPa]	T=298 K	T=313 K	T=333 K
0.1	1.4679	1.4678	1.4677
2.5	1.5337	1.5280	1.5221
5.0	1.6866	1.6457	1.6155
7.5	6.5812	1.9873	1.7937
10	7.5359	4.8261	2.2241
15	8.7464	6.8821	4.5432
20	9.6592	7.9664	6.0002
25	10.4396	8.8157	6.9762
30	11.1420	9.5484	7.7617

Tabelle 6.3: Dynamische Viskosität η [$10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$] von reinem Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen und Drücken nach [Alt72].

Grenzflächenspannungen:

p [MPa]	T=298 K	p [MPa]	T=313 K	p [MPa]	T=333 K
0.1	72.3	0.1	68.7	0.1	65.4
2.5	56.5	2.5	54.4	2.5	58.8
5.0	41.3	5.0	47.2	5.0	52.4
6.1	33.1	7.5	39.1	7.5	41.6
7.5	25.1	10	28.4	10	38.1
10	23.7	15	26.0	15	32.4
15	23.8	20	26.1	20	29.9
20	24.6	25	26.4	25	29.7

Tabelle 6.4: Grenzflächenspannung σ [mNm^{-1}] des Systems Kohlendioxid/Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.

p [MPa]	T=298 K	T=313 K	T=333 K
0.1	61.3	59.7	56.5
2.5	42.8	43.2	47.3
5.0	29.2	34.4	37.8
7.5	19.6	21.9	30.4
10	17.6	22.7	27.3
15		19.2	21.3
20			18.7
25			17.5

Tabelle 6.5: Grenzflächenspannung σ [mNm^{-1}] von 1 M Natriumsalicylat-Wasserlösung in Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.

p [MPa]	1-Butanol	p [MPa]	0.47 m	p [MPa]	0.015 m
0.1	21.6	0.1	23.2	0.1	30.0
2.5	17.0	2.5	18.2	0.3	25.0
6.0	9.3	6.0	10.7	0.5	23.9
7.5	6.9	7.5	7.3	2	19.8
8	6.1	8	6.2	4	15.7
9	4.0	9	4.7	5	14.1
				7.5	10.0
				8	9.3
				9	7.5

Tabelle 6.6: Grenzflächenspannung σ [mNm^{-1}] von Wasser-1-Butanol/Kohlendioxid bei T=333 K und verschiedenen Drücken.

p [MPa]	tert.-Butanol	p [MPa]	0.47 m	p [MPa]	0.015 m
0.1	17.4	0.1	18.9	0.1	33.7
2.5	13.8	2.7	14.7	0.5	31.9
5.1	7.8	5.4	9.0	3.2	26.3
6.0	5.7	6.0	7.4	5.1	21.3
7.0	4.0	7.0	5.7	6.1	18.3
				7.1	16.2

Tabelle 6.7: Grenzflächenspannung σ [mNm^{-1}] von Wasser-tert.-Butanol/Kohlendioxid bei T=333 K und verschiedenen Drücken.

Tropfengrößen:

p [MPa]	T=298 K	T=313 K	T=333 K
0.1	3.41	3.26	3.28
2.5	3.10	3.08	3.16
5.0	2.88	2.99	3.04
7.5	4.01	2.88	2.96
10	4.48	3.56	3.02
15	5.13	4.17	3.45
20	6.02	4.68	3.88
25	6.29	5.21	4.35
30	6.74	5.76	4.68

Tabelle 6.8: Max. Tropfendurchmesser d [mm] beim Abreißen von einer 1/16 Zoll Edelstahlkapillare von Wasser in reinem Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.

p [MPa]	T=298 K	T=313 K	T=333 K
0.1	3.10	3.15	3.13
2.5	2.80	2.86	2.89
5.0	2.51	2.65	2.75
7.5	3.32	2.36	2.64
10	3.56	3.09	2.63
15		3.48	2.99
20			3.26
25			3.47

Tabelle 6.9: Max. Tropfendurchmesser d [mm] beim Abreißen von einer 1/16 Zoll Edelstahlkapillare von 1 molarer Natriumsalicylat-Wasserlösung in Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.

p [MPa]	1-Butanol	p [MPa]	0.47 m	p [MPa]	0.015 m
0.1	2.37	0.1	2.38	0.1	2.46
2.5	2.01	2.5	2.27	0.3	2.31
6.0	1.87	6.0	1.8	0.5	2.29
7.5	1.76	7.5	1.75	2	2.15
8	1.7	8	1.68	4	2.04
9	1.55	9	1.61	5	2.01
11	1.2	11	1.28	7.5	1.80
11.4	0.9	11.4	0.82	8	1.78
11.6	0.55	11.6	0.46	9	1.68
				10	1.64
				15	2.90
				20	3.49
				25	3.94
				30	4.21

Tabelle 6.10: Max. Tropfendurchmesser d [mm] beim Abreißen von einer 1/16 Zoll Edelstahlkapillare von Wasser-1-Butanol in Kohlendioxid bei $T=333$ K und verschiedenen Drücken.

p [MPa]	t-Butanol	p [MPa]	0.47 m	p [MPa]	0.015 m
0.1	2.25	0.1	2.25	0.1	2.56
2.5	2.10	2.7	2.08	0.5	2.53
5.1	1.75	5.4	1.86	3.2	2.43
6.0	1.6	6.0	1.74	5.1	2.31
7.0	1.49	7	1.66	6.1	2.21
				7.1	2.12
				10	2.54
				15	3.20
				20	3.72
				25	4.09
				30	4.45

Tabelle 6.11: Max. Tropfendurchmesser d [mm] beim Abreißen von einer 1/16 Zoll Edelstahlkapillare von Wasser-tert. Butanol in Kohlendioxid bei $T=333$ K und verschiedenen Drücken.

Kontaktwinkel:

p [MPa]	Teflon	PVC	pol. Stahl	Saphir	Quarzglas
0.1	114/111/111	84/88/71	60/65/64	56/45/44	37/34/34
5.0	122/121/120	110/102/99	65/69/65	60/48/48	42/36/35
10	157/149/145	135/130/116	72/71/66	61/58/58	48/41/41
20	175/156/148	142/140/124	87/76/72	62/60/59	48/48/42
30	176/156/150	144/140/126	92/76/72	62/60/59	51/52/52

Tabelle 6.12: Kontaktwinkel Θ von Wasser auf verschiedenen Materialien bei verschiedenen Temperaturen und Drücken, es sind immer jeweils drei Werte für die drei Temperaturen $T=298$ K, 313 K und 333 K aufgeführt.

Oszillationsfrequenzen:

p [MPa]	T=298 K	T=313 K	T=333 K
10	83.77		
15	76.62	106.49	
20	62.83	87.26	125.66
25	50.26	73.06	104.71
30	38.78	62.83	87.26

Tabelle 6.13: Oszillationsfrequenzen ω [1/s] von Wassertropfen bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.

Dielektrizitätskonstanten:

p [MPa]	T=293 K	p [MPa]	T=313 K	p [MPa]	T=336 K
0.1	1.00	0.1	1.00	0.1	1.00
1.4	1.01	2.5	1.02	2.1	1.02
2.7	1.03	5.0	1.06	5.3	1.05
5.4	1.08	7.5	1.13	7.6	1.09
10.8	1.52	10.0	1.37	10.0	1.15
14.7	1.54	15.0	1.47	15.5	1.34
19.8	1.57	20.0	1.52	20.1	1.42
26.0	1.59	25.0	1.54	25.3	1.46
30.0	1.60	30.0	1.56	30.0	1.49

Tabelle 6.14: Dielektrizitätskonstante ϵ_r von reinem Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen und Drücken nach [Wes96].

$\phi_{2,Eth}$	$\epsilon_{1,2}$	$\phi_{2,Tol}$	$\epsilon_{1,2}$
0.00	1.37	0.00	1.37
0.12	2.62	0.03	1.46
0.25	3.89	0.04	1.47
0.36	6.26	0.18	1.75
0.37	6.56	0.32	1.91
0.47	8.16	0.58	2.05
0.55	10.21	0.86	2.25
0.57	10.66	1.00	2.34
0.69	13.22		
0.75	14.70		
0.93	19.42		
1.00	22.52		

Tabelle 6.15: Statische Dielektrizitätskonstanten von Kohlendioxid/Ethanol- und Kohlendioxid/Toluol-Mischungen bei $p=10$ MPa und $T=313$ K in Abhängigkeit vom Volumenbruch ϕ_2 der Flüssigkeiten [Wes96].

Stoffübergangskoeffizienten:

p [MPa]	T=298 K	p [MPa]	T=313 K	p [MPa]	T=323 K	p_k [MPa]	T=323 K
7.5	0.88	7.5	1.21	2.5	1.57	6.0	1.49
10	1.16	10	1.41	5.0	1.53	7.0	1.96
12.5	1.02	10	1.45	7.5	1.63	7.2	1.90
15	1.11	12.5	1.43	10	1.70	7.3	1.89
20	1.08	15	1.34	15	1.60	7.4	2.14
30	1.06	20	1.40	15	1.82	7.6	1.82
		30	1.57	15	1.60	7.7	2.19
				20	2.00	10	2.05
				30	1.90	25	1.92
						30	1.70

Tabelle 6.16: Stoffübergangskoeffizienten γ [10^{-3} cm/s] von Kohlendioxid/Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.

T [K]	γ
298	1.09
313	1.44
323	1.86

Tabelle 6.17: Bei Drücken über $p=15$ MPa gemittelte Stoffübergangskoeffizienten γ [10^{-3} cm/s] von Kohlendioxid/Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Spezifische Leitfähigkeiten:

p [MPa]	κ
2.5	153
5.0	158
7.5	201
10	211
15	232

Tabelle 6.18: Spezifische Leitfähigkeiten κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$] von Wasser bei verschiedenen Kohlendioxiddrücken bei $T=323$ K.

Literaturverzeichnis

- [Akh] Akhadov, Y.Y.: *Dielectric Properties of Binary Solutions*, Pergamon Press, (1981).
- [Alt72] Altunin, V.V., Sakhabetdinov M.A.: *Teploenergetika*, Vol. 8, (1972), S. 85ff.
- [Amb79] Ambwani, D.S. and Tomlinson, F.Jr. in Good, R.J., Stromberg, R. R.: *Pendant Drop Technique for Measuring Liquid Boundary Tensions*, Surface and Colloid Science, Plenum Press, Vol. 11, (1979), S. 93-119.
- [And38] Andreas, J.M., Hauser, E.A., Tucker, W.B.: *Boundary Tension by Pendant Drops*, J. Phys. Chem., **42**, (1938), S. 1001-1019.
- [Atk] Atkins, P.W.: *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1987, 1988).
- [Bee] van Beek, L.K.H.: *Progress in Dielectrics*, Vol. 7 (1965)
- [Ber53] Berg, D.M., Patterson, A.: *The High Field Conductance of Aqueous Solutions of Carbon Dioxide at 25° C. The True Ionisation Constant of Carbonic Acid*, J. Am. Chem. Soc., **75**, (1953), S. 5197-5200.
- [Bur95] Burghate, D.K., Akhare, V.P., Deogaonkar, V.S.: *Dielectric behaviour and charge transfer complexation in ternary liquid mixtures*, Indian J. Phys., **69A**, (1995), S. 381-386.
- [Bru35] Bruggemann, D.A.G.: *Ann. d. Phys. (Leipzig)*, **24**, (1935), S. 636ff
- [Cha96] Chany-Yih, Day, Chieming J. Chang, Chiu-Yang Chen: *Phase Equilibrium of Ethanol+CO₂ and Acetone+CO₂ at Elevated Pressures*, J. Cem. Eng. Data, **41**, (1996) S. 839-843.
- [Chu94] Chun, B.-S., Wilkinson, G. T.: *Interfacial Tension in High Pressure Carbon Dioxide Mixtures*, Proceedings of the 3rd Intern. Symposium on Sup. Fluids, Strasbourg, (1994), S. 43-51.

- [Cro] Croxton, C.A.: *Fluid Interfacial Phenomena*, John Wiley and Sons, New York, (1986).
- [Dav] Davies, J.T., Rideal, E.K.: *Interfacial Phenomena*, 2nd. Edition, Academic Press, New York and London, (1963).
- [Deu91] Deul, R., Rosenzweig, S., Franck, E.U.: *The Dielectric Constant and Density of Benzene to 400° C and 3000 bar*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **95**, 4, (1991), S. 515ff.
- [Deu91a] Deul, R., Franck, E.U.: *The Static Dielectric Constant of the Water-Benzene mixture System to 400° C and 2800 bar*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **95**, 8, (1991), S. 847-853.
- [Dig87] Diguët, R., Deul, R., Franck E.U.: *Static Dielectric Constant and Density of Supercritical Methane-Methanol-Mixtures to 200 MPa*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **91**, (1987), S. 551-556.
- [Dom91] Dombro, R.A., Jr., McHugh, M., Prentice, G.A. and Westgate, C.R.: *Dielectric Constant Behavior Of Carbon Dioxide-Methanol-Mixtures in the Mixture-Critical And Liquid-Phase Regions*, Fluid Phase Equilibria, **61**, (1972), S. 227-241.
- [Dra90] Drake, B.D., Smith, R. L., Jr.: *Measurement of Static Dielectric Constants of Supercritical Fluid Solvents and Cosolvents: Carbon Dioxide and Argon, Carbon Dioxide, and Methanol at 323 K and Pressures to 25 MPa*, J. Sup. Fluids, **3**, (1990), S. 162-168.
- [Edg71] Edge, R. M., Grant, C. D.: *The terminal velocity and frequency of oscillation of drops in pure systems*, Cem. Eng. Sci, **26**, (1971), S. 1001-1012.
- [Egr95] Egry, I., Lohöfer, G., Jacobs, G.: *Surface Tension of Liquid Metals: Results from Measurements on Ground and in Space*, The Fourth Asian Thermophysical Properties Conference, Tokyo, (Sept. 1995), S. 65-68.
- [For48] Fordham, S.: *On the calculation of surface tension from measurements of pendant drops*, Proc. Roy. Soc. London (Ser. A), **194**, (1948), S. 1-16.
- [Gra] Grassmann, P.: *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik*, Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt am Main, (1974).
- [Han] Hanson, C.: *Neuere Fortschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion*, Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt am Main, (1974).

- [Har16] Harkins, W.D., Humphrey, E.C.: *The Drop Weight Method for The Determination Of Surface Tension*, J. Amer. Chem. Soc., **38**, (1916), S. 228ff.
- [Har19] Harkins, W.D., Brown, F.E.: *The Determination Of Surface Tension (Free Surface Energy), And The Weight of Falling Drops: The Surface Tension Of Water And Benzene By The Capillary Height Method*, J. Amer. Chem. Soc., **41**, (1919), S. 499ff.
- [Har40] Harned, H.S., Robinson, R.A.: *A Note on the Temperature Variation of the Ionisation Constants of Weak Elektrolytes*, Trans. Farad. Soc., **36**, (1940), S. 973-978.
- [Har41] Harned, H.S., Scholes, S.R. jr.: *The Ionisation Constant of HCO_3^- from 0 to 50° C*, J. Am. Chem. Soc., **63**, (1941), S. 1706-1709.
- [Hil] Hiller, N.: *Bestimmung der Grenzflächenspannung in Systemen aus schwerflüchtigen und überkritischen Komponenten unter hohen Drücken*, Dissertation, Universität Erlangen (1990).
- [Hol66] Holzapfel, W., Franck, E. U.: *Leitfähigkeit und Eigendissoziation des Wassers bis 1000° C und 100 kbar*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **70**, (1966), S. 1105-1112.
- [Hou59] Hough, E.W., Walker, J. W.: *An Improved Pendant Drop, Interfacial Tension Apparatus and Data for Carbon Dioxide and Water*, AIME, **216**, (1959), S. 469-473.
- [Hu55] Hu, Shengen, Kintner, R.C.: *The Fall Of Single Liquid Drops Through Water*, A. I. Ch. E. Journal, **1**, 1, (1955), S. 42ff.
- [Jae94] Jaeger, P.T., Eggers, R.: *Benetzung von Kontaktflächen mit fluiden Phasen unter erhöhten Drücken*, Chem. Ing. Tech., **66**,3 (1994), S. 390-393.
- [Jae96] Jaeger, P.T., v. Schnitzler, J., Eggers, R.: *Interfacial Tensions of Fluid Systems Considering the Nonstationary Case with Respect to Mass Transfer*, Chem. Eng. Technol., **19**, (1996), S. 197-202.
- [Ker60] Kern, D.: *The Hydration of Carbon Dioxide*, J. Chem. Educ., **37**(1960), S.475-481.
- [Kin63] Kintner, R. C.: *Advances in Chemical Engineering, Vol. 4, daraus: Drop Phenomena Affecting Liquid Extraction*, Academic Press, New York London, (1963).

- [Len87] Lenard, P.: *Über die Schwingungen fallender Tropfen*, Ann. d. Phys. Chem., **2**, (1887), S. 210-243.
- [Lic26] Lichtenecker, K.: *Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper*, Phys. Z., **27**, (1926), S. 115-158.
- [Loh06] Lohnstein, Th.: Ann. d. Phys., **21**, 10, (1906), S. 30ff.
- [Loo65] Looyenga, H.: *Dielectric Constants Of Heterogeneous Mixtures*, Physica, **31**, (1965), S. 401-407.
- [Mas74] Massoudi, R., King, A.J. Jr.: *Effect of Pressure on the Surface Tension of Water. Adsorption of Low Molecular Weight Gases on Water at 25° C*, J. Phys. Chem., **78**, 22, (1974), S. 2262-2266.
- [Mas75] Massoudi, R., King, A.J. Jr.: *Effect of Pressure on the Surface Tension of Aqueous Solutions. Adsorption of Hydrocarbon Gases, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide on Aqueous Solutions of Sodium Chloride and Tetra-n-butylammonium Bromide at 25° C*, J. Phys. Chem., **79**, 16, (1975), S. 1670-1675.
- [Mat] Matz, W., Matz, G.: *Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik*, Band 1, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1979).
- [McH] McHugh, M., Krukoni, V.: *Supercritical Fluid Extraction*, Butterworths, (1986).
- [Mic39] Michels, A., Kleerekoper, L.: Physica, **6**, (1939), S. 586ff.
- [Mil] Miller, C.A., Neogi, P.: *Interfacial Phenomena*, Marcel Dekker, Inc., New York (1985).
- [Mil53] Mills, O. S.: *Tables for use in the measurement of interfacial tensions between liquids with small density differences*, British Journal of Applied Physics, **4**, (1953), S. 247-253.
- [Mis68] Misak, M. D.: *Equations for Determining $1/H$ versus S Values in Computer Calculations of Interfacial Tensions by the Pendant Drop Method*, Journal of Colloid and Interface Science, **27**, (1968), S. 141-142.
- [Mor93] Moriyoshi, T., Kita, T., Uosaki, Y.: *Static Relative Permittivity of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide up to 30 MPa*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **97**, (1993), S. 589-596.

- [Nat81] Nath, J., Das, S.S.: *Dielectric Behaviour of Binary and Ternary Liquid Mixtures of Some Weakly Interacting Components at 30° C*, Indian J. Pure Appl. Phys., **19**, (1981), S. 343-346.
- [Obr93] Obriot, J., Ge, J., Bose, T.K., St-Arnaud, J.-M.: *Determination Of The Density from Simultaneous Measurements Of The Refractive Index and The Dielectric Constant Of Gaseous CH₄, SF₆ and CO₂*, Fluid Phase Equilibria, **86**, (1993), S. 315-350.
- [Rat77] Rätzsch, M.T., Wohlfarth C., Claudius M.: *Kirkwoodsche Korrelationsfaktoren von Binären Systemen mit Alkoholen und Diäthyläther*, J. Prakt. Chem. **319**, 3, (1977), S. 353ff
- [Ray79] Lord Rayleigh: Proc. Roy. Soc., **29**, (1879), S. 71ff.
- [Rei] Reiß, I., Schlußinger, A., Schulz S.: *Bodensanierung durch Hochdruckextraktion*, Chemie in unserer Zeit, **28**, 4, (1994), S. 189-196.
- [Ric75] Rätzsch, M.T., Rickelt E., Rosner H.: Z. Phys. Chem. **256**, 2, (1975), S. 349ff.
- [Ros66] Rose, P.M., Kintner R.C.: *Mass Transfer from Large Oscillating Drops*, A.I.Ch.E. Journal **12**, 3, (1966), S. 530ff.
- [Rus] Rusanov, A.I.: *Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen*, Akademie Verlag, Berlin (1978).
- [Sav95] Savage, P.E., Gopalan S., Mizan, T.I., Martino, C.J., Brock, E.E.: A.I.Ch.E. Journal **41**, 7, (1995), S. 1723ff.
- [Sie84] Sievers, U.: *Die thermodynamischen Eigenschaften von Kohlendioxid*, Fortschr.-Ber. VDI-Z., **6**, 155, (1984), S. 1-197.
- [Sch78] Scheffler, K., Rosner N., Straub J., Grigull, U.: *Der neue internationale Standard der dynamischen Viskosität von Wasser und Wasserdampf*, Brennst.-Wärme-Kraft, **30**, 2, (1978), S. 73-78.
- [Sch94] Schön, J., Dahmen N., Schmieder H.: *Extraktive Abtrennung von Ölen aus Schleif- und Metallbearbeitungsrückständen mit überkritischen Fluiden*, cav, **12**, 12, (1994), S. 10ff.
- [Sch65] Schroeder, R.R., Kintner, R.C.: *Oscillations of Drops Falling in a Liquid Field*, A.I.Ch.E. Journal, **11**, 1, (1965), S. 5-8.

- [Sei88] Seibert, A.F., Fair, J.R.: *Hydrodynamics and Mass Transfer in Spray and Packed Liquid-Liquid Extraction Columns*, Ind. Eng. Chem. Res., **27**, (1988), S. 470ff.
- [Sta65] Stauffer, C. E.: *The Measurement of Surface Tension by the Pendant Drop Technique*, J. Phys. Chem., **69**, (1965), S. 1933-1938.
- [Ste] Stephen, H., Stephen, T.: *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Vol. 1, Binary Systems*, Pergamon Press, (1963).
- [Str77] Strathdee, G.G., Given, R.M.: *Coadsorption of n-Alkyl Alcohols and Hydrogen Sulfide at the Aqueous Solution Interface*, J. Phys. Chem., **81**, (1977), S. 327-332.
- [Suz91] Suzuki, T., Tsuge, N., Nagahama, K.: *Solubilities of ethanol, 1-propanol, 2-propanol and 1-butanol in supercritical carbon dioxide at 313 K and 333 K*, Fluid Phase Equilibria, **67**, (1991), S. 213-226.
- [Ter74] Teramoto, M., Tai, K., Nishii, K., Teranishi, H.: *Effects of Pressure on Liquid-Phase Mass Transfer Coefficients*, Chem. Eng. J., **8**, (1974), S. 223-226.
- [Wel66] Wellek, R. M., Agrawal, A. K., Skelland, A. H. P.: *Shape of Liquid Drops Moving in Liquid Media*, A.I.Ch.E. Journal., **12**, (5), (1966), S. 854ff.
- [Wes96] Wesch, A., Dahmen, N., Ebert, K.H.: *Measuring the Static Dielectric Constants of Pure Carbon Dioxide and Carbon Dioxide mixed with Ethanol and Toluene at Elevated Pressures*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **100**, 8, (1996), S. 1368-1371.
- [Wie41] Wiebe, R.: *The Binary System Carbon Dioxide-Water under Pressure*, Chem. Rev., **29**, (1941), S. 475-481.
- [Wie] Wiegand, G.: *Messung der Grenzflächenspannung binärer wäßriger Systeme bei hohen Drücken und Temperaturen*, Dissertation, Universität Karlsruhe, (1993).
- [Wie94] Wiegand, G., Franck, E. U.: *Interfacial Tension Between Water and Non-Polar Fluids up to 473 K and 2800 bar*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **98**, 6, (1994), S. 809-817.
- [Wil95] Wilp, C., Eggers, R.: *Capacitive Measurement of the Relative Humidity in Supercritical carbon Dioxide*, J. Sup. Fluids., **8**, (1995), S. 71-78.

- [Win66] Winnikow, S., Chao, B. T.: *Droplet Motion in Purified Systems*, The Physics of Fluids, **9**,1, (1966), S. 50-61.
- [Wol] Wolf, K.L.: *Physik und Chemie der Grenzflächen*, Springer Verlag, (1957).
- [Wor87] Wormald, C. J., Eyears, J. M.: *Excess molar enthalpies and excess molar volumes of $(xCO_2 + (1-x)C_6H_6CH_3)$ at 298.15, 304.10, and 308.15 K from 7.5 to 12.6 MPa*, J. Chem. Thermodynamics, **19**, (1987), S. 845-856.