

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6476

**Stoffdurchgangsmessungen am hängenden Wassertropfen
in verdichtetem Kohlendioxid**

Aufbau einer Apparatur und Messungen im binären System und
im ternären System mit Phenol bis 25 MPa und 333 K

Andrea Kögel

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät Chemie der Universität Heidelberg
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2000

Zusammenfassung

Hintergrund der Arbeit ist die Entwicklung eines Extraktionsprozesses zur Abtrennung organischer Stoffe aus wäßrigen Lösungen mit verdichtetem Kohlendioxid. Unter den definierten Bedingungen des hängenden Tropfens sollte der Stofftransport in derartigen System näher untersucht werden.

Es wurden Stoffübergangskoeffizienten für Wasser und Kohlendioxid im binären Zweiphasensystem Wasser/verdichtetes Kohlendioxid und der Stoffdurchgangskoeffizient von Phenol in diesem zweiphasigen System für drei Temperaturen 297, 313 und 335 K im Druckbereich von 6 bis 250 MPa ermittelt. In allen Meßsystemen wurde ein Wassertropfen an der Spitze einer Kapillare, die in eine Hochdrucksichtzelle ragte, für eine definierte Kontaktzeit aufgehängt, während das ruhende verdichtete Kohlendioxid das Kontinuum darstellte. Für alle Meßsysteme wurden zur Auswertung drei Transportschritte angenommen: Diffusion an die Phasengrenze, Durchtritt durch die Phasengrenze und Diffusion weg von der Phasengrenze. Je nach Stoffsystem und Meßtechnik konnte einer der Teilschritte geschwindigkeitsbestimmend werden.

Bei der gleichzeitigen gegenseitigen Sättigung von Wasser und Kohlendioxid treten zwei Transportprozesse auf, die beide in dieser Arbeit untersucht wurden. Beide Prozesse sind bei einer konstanten Kohlendioxiddichte von $760 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ gemessen worden.

Um den Einlöseprozeß des Kohlendioxids in den Wassertropfen beobachten zu können, wurde zuvor das Kohlendioxid mit Wasser gesättigt. Das Eindringen von Kohlendioxid in den Wassertropfen führte zu einem Tropfenwachstum, das mit Hilfe einer Videokamera beobachtet wurde. Aus dem Tropfenvolumen und der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Dichte und Konzentration konnte die Kohlendioxidkonzentration im Wassertropfen zeitabhängig berechnet werden. Es ergaben sich Konzentrationsverläufe, die mit Hilfe eines Modells interpretiert werden müssen, um den gesuchten Wert für den Stoffübergangskoeffizienten zu erhalten. In einem einfachen Modell, einem Reaktionsgeschwindigkeitsansatz, wurde der Gesamttransportwiderstand in den Phasenübergang des übergehenden Kohlendioxids gelegt. Unterstützt wurde diese Vorstellung durch die zu erwartenden Ausgleichsströme im Wassertropfen, da die Dichte der wäßrigen Phase abhängig von der Kohlendioxidkonzentration ist. Führen diese Konvektionen zu einem vollständig durchmischten Tropfen, so kann der Gesamttransportwiderstand in den Stoffdurchgang gelegt werden. Die Temperaturabhängigkeit des Stoffübergangs wurde mit Hilfe eines Arrhenius-Ansatzes beschrieben. Die erhaltene Aktivierungsenergie beträgt $13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und entspricht in etwa der Aktivierungsenergie der Kohlendioxiddiffusion in Wasser. In einem zweiten Modell wurde keine vollständige Durchmischung der Wasserphase angenommen, so daß sich der Vorgang auf zwei Teilprozesse verteilt. Diffusions- und Stoffübergangskoeffizient sind nicht unabhängig voneinander, so daß verschiedene Kombinationen der beiden Koeffizienten gefunden wurden. Das Ausmaß der Durchmischung war nur schwer abzuschätzen. Eine Verzehnfachung des Wertes für den Diffusionskoeffizienten erscheint nicht zu groß, da die molekulare Diffusion ein sehr langsamer Prozeß ist. Der resultierende Wert für den Stoffübergangskoeffizienten ist lediglich etwa um den Faktor zwei größer als bei Annahme einer vollständigen Durchmischung.

Der Auflöseprozeß eines Wassertropfens in Kohlendioxid wurde mit Hilfe der Volumenverkleinerung des Tropfens mit der Zeit beobachtet. Das Modell zur Interpretation der Meßergebnisse berücksichtigte nur den Stoffübergang in der Phasengrenze. Der Widerstand beim An- und Abtransport des Wassers zur und weg von der Phasengrenze wurde aufgrund folgender Überlegungen vernachlässigt: Auf der wäßrigen Seite liegt ein großes Reservoir von Wassermolekülen vor. Auf der Kohlendioxidseite ist der Transport von Wasser durch molekulare Diffusion bereits um den Faktor 10 schneller als in einer Flüssigkeit, so daß auch im Kohlendioxid keine Transporthemmung angenommen wurde. Ein Vergleich zwischen gemessenem und mit einem zeitunabhängigen Stoffübergangskoeffizienten angepaßten Volumenverlauf zeigte bis auf sehr kleine systematische

Abweichungen gute Übereinstimmung. Diese systematische Abweichung wurde behoben, wenn der Stoffübergangskoeffizient linear von der Zeit abhängig gemacht wurde. Eine mögliche Erklärung für die Zeitabhängigkeit des angepaßten Stoffübergangskoeffizienten könnte ein im Laufe der Zeit eintretender Rücktransport von Wasser sein, der scheinbar den Stoffübergang in der Phasengrenze mit der Zeit verkleinert. Die Temperaturabhängigkeit des zeitunabhängigen Terms des Stoffübergangskoeffizienten liefert bei Auswertung mit Hilfe eines Arrheniusansatzes einen Wert von $34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für die formale Aktivierungsenergie. Dieser Wert erreicht die Größenordnung der Verdampfungsenthalpie von Wasser mit $43 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Daraus kann man vermuten, daß der Durchgang durch die Phasengrenze für das Wasser aus der Wasserphase eher einer Verdampfung ähnelt als einer Diffusion. Der Stoffübergang des Wassers in die Kohlendioxidphase wurde zu etwa $10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ bestimmt, der Übergang des Kohlendioxids ins Wasser ist um den Faktor 10 schneller. Gleichzeitig deuten die Temperaturabhängigkeiten der beiden Transportprozesse darauf hin, daß die Phasengrenze selbst eine ähnliche Struktur wie das reine Wasser besitzt. Im Fall des ternären Systems wurde eine wäßrige Phenollösung eingesetzt und die Phenolkonzentration im Tropfen nach verschiedenen Kontaktzeiten (30 bis 1200 s) gemessen. Daraus erhielt man Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von der Zeit. Das zur Interpretation der Meßwerte verwendete Modell berücksichtigte die Diffusion des Phenols im Wasser und den Stoffübergang in der Phasengrenze. Der durch Anpassung erhaltene Diffusionskoeffizient für den Transport von Phenol im Wasser ist für alle experimentellen Bedingungen nur geringfügig größer als der Wert für die molekulare Diffusion. Gleichzeitig ist der Stoffübergang unabhängig von den äußeren Bedingungen wie Temperatur und Druck, obwohl sich die Dichte des umgebenden Mediums und die Viskosität der abgebenden Phase im Meßsystem deutlich ändern. Der Wert von $0,003 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ für den Stoffübergangskoeffizienten in der Phasengrenze wurde als kleinstmöglicher Wert erhalten, d. h. im vorliegenden Experiment war die Diffusion zur Phasengrenze geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtprozeß. Außerdem könnte man die Phasengrenze als "Hindernis" für die Stoffübertragung betrachten. Durch Veränderung der Versuchsführung (z. B. Verbesserung der Temperierung und Verkürzung der Diffusionsstrecke im Wassertropfen) sollte eine Information für eine obere Grenze erhalten werden können, so daß sich eine Aussage treffen läßt, ob eine Transporthemmung über die Phasengrenze existiert.

Mass Transfer Coefficients from Pendant Water Drop Measurements in Compressed Carbon Dioxide

Apparative and measurements in the binary system and in the ternary system with phenol up to 333 K and 25 MPa

Abstract

Based on the idea to extract organic substances from aqueous solutions with compressed carbon dioxide the mass transfer at pendant water drops was investigated.

Mass transfer coefficients were determined based on the two phase system water/compressed carbon dioxide at three temperatures of 297, 313, and 335K and in the pressure range of 6 to 25 MPa. In the binary system mass transfer of both water and carbon dioxide was investigated and in the ternary system the mass transfer of phenol between the two phases was determined. For all systems a pendant water drop was formed at the tip of a capillary and was deposited to the quiescent environment of carbon dioxide for a definite time. To obtain mass transfer coefficients a model had to be derived to interpret the measurable variables like drop volume and phenol concentration in dependence of contact time. The model assumes the transport process to be divided into three steps: diffusion towards the interface, passing through the interface and diffusion straight away from the interface. Depending on the measuring system or the experimental technique some steps of the model may be rate determining.

During the mutual saturation process of water and carbon dioxide the transport of the two substances is involved simultaneously. In this work both transport processes were investigated at a carbon dioxide density of $760 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

In order to observe the penetration of carbon dioxide into water, the carbon dioxide was pressurized with water. Penetration of carbon dioxide into water lead to an enlargement of the drop volume which was registered by taking pictures with a video camera. The concentration of carbon dioxide in water in dependence of time were obtained from the drop volume and the assumption of a linear relationship between density and carbon dioxide concentration. The concentration-time-data were interpreted using a model to get the mass transfer coefficients. In the most simple model the transport resistance was assumed to be the interphase transition of the carbon dioxide, which results in a reaction rate equation. This assumption seems reasonable, because the concentration differences in the droplet cause density differences which lead to convection flows homogenizing the concentration. The temperature dependence of the mass transfer coefficient was described with an Arrhenius equation which results in an activation energy of $13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, a value which is similar for the activation energy of carbon dioxide diffusion in water. In a second model, a non-complete homogenization of the water phase was assumed, therefore the process can be divided in two steps: passing through the interface and diffusion straight away from the interface. The diffusion and mass transfer coefficients cannot unambiguously be determined; there are many combinations possible. It is difficult to estimate the rate of homogenization. But because the molecular diffusion is a very slow process, an increase of the formal diffusion coefficient by a factor of 10 seems reasonable. The resulting mass transfer coefficient for the second model is approximately doubled compared with that from the simple model.

Mass transfer of water from the drop to the continuum was observed by the reduction of the drop volume with time. The model for analysing took into account only mass transfer through the interface; transport resistance to and from the interface was neglected. These assumptions were based on two considerations: On the aqueous side of the interface there is a large reservoir of water. On the carbon dioxide side molecular diffusion is 10 times faster than in a liquid. The comparison

of the time dependence of the measured with the calculated drop volume using a time independent mass transfer coefficient shows only a small but systematic deviation. Using a linear time dependent coefficient yields a perfect fitting without the systematic deviation. A possible explanation for this behavior could be a transport of water back to the drop, which apparently diminished the mass transport through the interface. Temperature dependence of the mass transfer coefficient was analysed with the help of Arrhenius formulation providing a value of $34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ for activation energy. This can be compared with the magnitude of enthalpy of evaporation of water with a value of $43 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. From this result it can be concluded that the mass transfer for water through the interface is more similar to a vaporization than to a diffusion. The mass transfer coefficient for water into the carbon dioxide phase was determined as $10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$, the mass transfer for carbon dioxide into water is 10 times faster. The temperature dependence of these both transport processes can be understood, if the interphase has a similar structure as the water itself.

In case of the ternary system an aqueous solution of phenol was used. After different contact times (30 to 1200 s) the drops were taken out of the carbon dioxide continuum and the concentration of the residual phenol was measured. Combining the results for different drops a concentration-time data were obtained. The model to interpret the experimental results considered the diffusion of phenol to the interface and the transport through the interface. The fitted diffusion coefficient for phenol in water was only slightly higher than the molecular diffusion coefficient for all experimental conditions. In addition the mass transfer coefficient is independent of temperature and pressure, although the density of the surrounding carbon dioxide and the viscosity of water is varied drastically. The value of $0.003 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ for the mass transfer coefficient has to be regarded as the smallest possible value. This means, that the diffusion towards the interface is rate-determining for the global process in these experiments, additionally the interface can be considered as a resistance for the mass transfer.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeine Grundlagen	5
2.1	Stofftransport	5
2.1.1	Stoffübergangsmodelle	6
2.1.1.1	Zweifilm-Modell	7
2.1.1.2	Penetrationsmodell	7
2.1.1.3	Oberflächenerneuerungsmodell	7
2.1.1.4	Film-Penetrations-Modell	8
2.1.2	Grenzflächeninstabilitäten	8
2.1.3	Meßmethoden	11
2.1.3.1	Makroskopische Untersuchungen	11
2.1.3.1.1	Rührzellen	11
2.1.3.1.2	Filme	11
2.1.3.1.3	Einzeltröpfen	11
2.1.3.2	Mikroskopische Untersuchungen	13
2.1.3.2.1	Interferometrie	14
2.1.3.2.2	Szintillographische Methoden	15
2.2	Tropfenfall	15
2.3	Tropfenbildung	19
2.4	Grenzflächenspannung	23
2.5	Stoffsystem Wasser/Kohlendioxid	23
2.5.1	Löslichkeit	23
2.5.1.1	Binäres System Wasser/Kohlendioxid	24
2.5.1.2	Binäres System Wasser/Phenol	24
2.5.1.3	Binäres System Kohlendioxid/Phenol	26
2.5.1.4	Ternäres System Wasser/Kohlendioxid/Phenol	26
2.5.2	Dichte	26
2.5.3	Viskosität	28
2.5.4	Diffusionskoeffizient	30
2.5.5	Grenzflächenspannung	32
3	Experimente	33
3.1	Meßmethode	33
3.1.1	Fallender Tropfen	33
3.1.2	Hängender Tropfen	33
3.2	Meßanordnung und Durchführung	34
3.2.1	Fallender Tropfen	34
3.2.2	Hängender Tropfen	37

3.2.2.1	Probeninjektion	38
3.2.2.2	Volumendifferenzmethode	41
3.3	Bildauswertung	42
3.4	Analytik	43
4	Stofftransport im ternären System Wasser/Kohlendioxid/Phenol	45
4.1	Meßprogramm	45
4.2	Auswertung	45
4.3	Modell	47
4.4	Ergebnisse	51
4.5	Fehlerdiskussion	60
5	Stofftransport von Kohlendioxid in Wasser	63
5.1	Meßprogramm	63
5.2	Auswertung	63
5.3	Modell	64
5.4	Ergebnisse	65
5.5	Fehlerdiskussion	73
6	Stofftransport von Wasser in Kohlendioxid	75
6.1	Meßprogramm	75
6.2	Auswertung	75
6.3	Ergebnisse	77
6.4	Fehlerdiskussion	88
7	Anhang	89
7.1	Diskussion der Einzelfehler	89
7.1.1	Ternäres System	89
7.1.2	Binäres System	90
7.2	Nichtlineare Regression	92
7.3	Meßergebnisse für das ternäre System	93
7.4	Meßergebnisse für das Eindringen von Kohlendioxid in den Wassertropfen	116
7.5	Meßergebnisse für das Auflösen des Wassertropfens	137
7.6	Analytik	164
7.6.1	Kalibrierung der Phenolkonzentration	164
7.6.2	Kalibrierung der Druckaufnehmermeßkette	164
7.7	PASCAL-Programm BILDBEA8	166
7.8	PASCAL-Programm TROPF009	177
7.9	PASCAL-Programm CO2009	186
7.10	SAS-Programm H2ONL1.SAS	195
7.11	SAS-Programm CO2SAS12.SAS	197
8	Symbolverzeichnis	201
	Literaturverzeichnis	205

Abbildungsverzeichnis

2.1	Skizze eines Querschnitts durch eine Phasengrenze mit Rollzellen	9
2.2	Endgeschwindigkeit von steigenden o-Dichlorbenzoltropfen in Wasser in Abhängigkeit von deren Größe nach Thorsen et al. [90]	17
2.3	Reynoldszahl in Abhängigkeit von der Kennzahl We / Fr . Zusätzlich ist die Fluidzahl Fl als weiterer Parameter angegeben. Die Tropfenform ist ein charakteristisches Merkmal für die verschiedenen Bereiche. Abbildung [59] entnommen	19
2.4	Abhängigkeit des Volumens eines steigenden Tropfens von der Förderrate der dispersen Phase bei Normalbedingungen in einem Flüssig-Flüssig-System nach Walters und Marschall [96]. Die Beschreibung der Kapillartypen erfolgt im Text.	21
2.5	Löslichkeit des Kohlendioxids in Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur auf der wasserreichen Seite. Die offenen Symbole sind von Wiebe [99] gemessene Daten, die geschlossenen Symbole sind Daten, die der Arbeit von King et al. [47] entnommen sind. Mit einem Stern gekennzeichneten Daten sind von Takenouchi und Kennedy [85] gemessen worden.	24
2.6	Löslichkeit des Wassers in Kohlendioxid in Abhängigkeit von Druck und Temperatur auf der kohlendioxidreichen Seite. Die gefüllten Symbole stellen Daten aus der Arbeit von Wiebe [99] dar, die offenen Symbole sind Daten, die der Arbeit von King et al. [47] entnommen sind.	25
2.7	Löslichkeit von Phenol in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur; Daten sind dem Tabellenwerk von Stephen und Stephen [81] entnommen	25
2.8	Löslichkeit von Phenol in überkritischem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck für zwei Temperaturen (nach van Leer und Pauleitis [52])	26
2.9	Verteilungskoeffizient von Phenol im Zweiphasensystem Kohlendioxid/Wasser für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck (nach Brudi et al. [8])	27
2.10	Reinstoffdichten für Wasser [82] und Kohlendioxid [79] in Abhängigkeit von Druck und Temperatur	27
2.11	Sättigungsdichte von Wasser mit Kohlendioxid in Abhängigkeit von Temperatur und Druck nach Messungen von King et al. [47]	28
2.12	Viskosität von Kohlendioxid in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [79]	29
2.13	Viskosität von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [82]	29
2.14	Diffusionskoeffizient von Phenol in Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Kohlendioxiddruck und Temperatur [51]	30
2.15	Diffusionskoeffizient von Phenol in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur bei Normaldruck (Meßwerte nach Niesner [65])	31
2.16	Grenzflächenspannung im Zweistoffsystem Wasser/Kohlendioxid in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (nach Wesch et al. [98])	31
3.1	Skizze zum Versuchsaufbau für Messungen am hängenden Tropfen	35

3.2	Fallzeitverteilung bei 323 K und 10,5 MPa für 531 erfaßte Tropfen bei einer Gesamtzahl von 852 Tropfen	36
3.3	Skizze der Meßapparatur für hängende Tropfen	37
3.4	Skizze zum Versuchsaufbau, um das Verhalten des Probevolumens in Vorversuchen zu testen	39
3.5	UV-Spektren der Rhodamin B-Lösungen der ersten vier Tropfen nach der Probeninjektion bei einer externen Probeschleife	40
3.6	UV-Spektren der Rhodamin B-Lösungen der ersten vier Tropfen nach der Probeninjektion bei einer internen Probeschleife	40
3.7	Unbearbeitetes Bild eines Tropfens	42
3.8	Bearbeitetes Bild eines Tropfens	43
3.9	Kalibrierung der Extinktion in Abhängigkeit von der Phenolkonzentration bei einer Schichtdicke von 5 cm	44
3.10	Druckaufnehmerkalibrierung bei 298 K	44
4.1	Der Tropfen mit dem Radius r_{Tr} wird in eine endliche Zahl n Kugelschalen mit einer Dicke Δr geteilt. Weiterhin werden die Zuordnungen für die Volumina V_i , die Oberflächen O_i und die Diffusionskoeffizienten D_i angegeben.	48
4.2	Abhängigkeit der Phenolkonzentration im Tropfen von der Kontaktzeit bei 313 K und 9,5 MPa	51
4.3	Abhängigkeit der Phenolkonzentration im Tropfen von der Kontaktzeit bei 313 K und 9,5 MPa. Die Konzentration ist mit zwei verschiedenen Abreißvolumina berechnet.	53
4.4	Vergleich des experimentellen (Quadrate) und angepaßten (durchgezogene Linie) Verlaufs für die Phenolkonzentration im Tropfen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit bei 313 K und 9,5 MPa	54
4.5	Vergleich des experimentellen (Quadrate) und des angepaßten (Linien) Verlaufs der Phenolkonzentration in Abhängigkeit von der Kontaktzeit bei 296 K und 6,7 MPa. Der durchgezogenen Linie liegt der Literaturwert für den Diffusionskoeffizienten zugrunde. Die gestrichelte Linie erhält man mit dem angepaßten Wert für den Diffusionskoeffizienten.	55
4.6	Modellierter Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit vom reduzierten Radius (mit $r_{Tr} = 1,9$ mm), aufgetragen für verschiedene Kontaktzeiten bei 313 K und 9,5 MPa	57
4.7	Modellierter Stoffmengenverlauf in Abhängigkeit vom reduzierten Radius ($r_{Tr} = 1,9$ mm) für verschiedene Kontaktzeiten bei 313 K und 9,5 MPa	57
4.8	Verlauf der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Zeit für 313 K und 9,5 MPa (Meßwerte im Anhang in Tabelle 7.18 aufgeführt)	58
5.1	Volumenverlauf in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für 297 K und 6,2 MPa für drei verschiedene Wassertropfen	66
5.2	Volumenverlauf in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für 313 K und 14,3 MPa für vier verschiedene Wassertropfen	66
5.3	Volumenverlauf in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für 335 K und 23 MPa für vier verschiedene Wassertropfen	67
5.4	Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit von der Kontaktzeit bei 297 K und 6,2 MPa derselben drei Tropfen, deren Rohdaten in Abbildung 5.1 dargestellt sind	68

5.5	Stoffübergangskoeffizienten in der Phasengrenzfläche k_a und k_i in Abhängigkeit von der Temperatur; bestimmt mit der Annahme, daß der Gesamttransportwiderstand im Stofftransport durch die Phasengrenze liegt (Werte im Anhang in Tabelle 7.50 aufgeführt)	68
5.6	Darstellung der Extremwerte für den Diffusionskoeffizienten und den Stoffübergangskoeffizienten und möglicher Tupel zur Anpassung eines Kohlendioxidkonzentrationsverlaufs in Abhängigkeit von der Zeit bei 297 K am Beispiel von vier Tropfen	70
5.7	Ausgewählte, mögliche Tupel aus Diffusions- und Stoffübergangskoeffizienten für die drei Temperaturen bei gleichbleibender Kohlendioxidichte	71
6.1	Auftragung der Tropfenoberfläche gegen das Volumen bei 297 K und MPa. Die Regressionsparameter sind: $a = (14,44 \pm 0,06) \text{ mm}^3$ und $b = (1,034 \pm 0,002) \text{ mm}^{-1}$	76
6.2	Abhängigkeit des Wassertropfenvolumens von der Zeit bei 297 K für drei verschiedene Tropfen in der Meßreihenfolge Tropfen 4, 5 und 6	78
6.3	Abhängigkeit des Wassertropfenvolumens von der Zeit bei 313 K für drei verschiedene Tropfen in der Meßreihenfolge 5, 6 und 7	78
6.4	Abhängigkeit des Wassertropfenvolumens von der Zeit bei 335 K für drei verschiedenen Tropfen in der Meßreihenfolge 4, 5 und 6	79
6.5	Vergleich des gemessenen (Symbole) und modellierten (durchgezogene Linie = konstanter Stoffübergangskoeffizient; gestrichelte Linie = zeitabhängiger Stoffübergangskoeffizient) Volumenverlaufs in Abhängigkeit von der Zeit bei 297 K und 6,2 MPa für drei Tropfen einer Serie	80
6.6	Differenz von gemessenem Volumen zu berechnetem Volumen für den Tropfen 4 aus Serie 1 bei 297 K und 6,2 MPa	81
6.7	Zeitlicher Verlauf des modellierten Stoffübergangskoeffizienten für 297 K und 6,2 MPa für eine in sich geschlossene Serie (Serie 1), wobei Tropfen 4 den ersten Tropfen bei trockenem Kohlendioxid darstellt	83
6.8	Temperaturabhängigkeit des zeitunabhängig modellierten Stoffübergangskoeffizienten.	84

Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich der Viskosität für verschiedene Flüssigkeiten bei 298 K (nach Handbook of Chemistry and Physics [30])	30
4.1	Meßprogramm für das ternäre System	45
4.2	Zusammenfassung der sich aus dem Modell ergebenden Stoffübergangskoeffizienten in der Phasengrenzfläche	56
4.3	Zusammenfassung einiger Literaturdaten für den Stoffdurchgangskoeffizienten verschiedener ternärer Stoffsysteme zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln	60
5.1	Verteilungskoeffizient von Kohlendioxid im binären System Kohlendioxid/Wasser für die drei verwendeten Temperaturen bei einer Kohlendioxiddichte von 760 kg/m^3	69
5.2	Zusammenfassung der aufgeführten Literaturdaten zum Stoffübergang in binären Systemen mit Kohlendioxid und Wasser bzw. Maiskeimöl	72
6.1	Zusammenfassung der Modellierungsergebnisse. Es bedeuten: k ist der Stoffübergangskoeffizient im zeitunabhängigen Modell; k_0 und z beschreiben die Zeitabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten, wobei k_0 den konstanten Term und z den Faktor im zeitabhängigen Term darstellt	82
6.2	Zusammenfassung der Meßdaten aus den Experimenten von [74] und [22] und einigen Arbeiten mit verdichtetem Kohlendioxid	85
6.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Stoffübergangsuntersuchungen für alle in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme	87
7.1	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 296 K und 6,7 MPa für die Tropfen t1 bis t15 (V28)	93
7.2	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 296 K und 6,7 MPa für die Tropfen t17 bis t46 (V28)	94
7.3	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 296 K und 6,7 MPa für die Tropfen t47 bis t80 (V28)	95
7.4	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Abreißvolumen bei sehr kleiner Bildungsgeschwindigkeit und aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf bestimmtem Abreißvolumen, das auch zur weiteren Auswertung und Modellierung verwendet wurde, bei 296 K und 6,7 MPa (V28)	96
7.5	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 314,5 K und 14,0 MPa	96
7.6	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 314,5 K und 14,0 MPa (V23)	97
7.7	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 314,5 K und 14,0 MPa (V23)	98
7.8	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 314,5 K und 14,0 MPa (V23)	99

7.9	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Abreißvolumen bei sehr kleiner Bildungsgeschwindigkeit und aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf bestimmtem Abreißvolumen, das auch zur weiteren Auswertung und Modellierung verwendet wurde, bei 314,5 K und 14,0 MPa (V23)	100
7.10	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 236,5 K und 24 MPa für die Tropfen t1 bis t17 (V29)	100
7.11	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 236,5 K und 24 MPa für die Tropfen t18 bis t44 (V29)	101
7.12	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 236,5 K und 24 MPa für die Tropfen t 45 bis t74 (V29)	102
7.13	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Abreißvolumen bei sehr kleiner Bildungsgeschwindigkeit und aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf bestimmtem Abreißvolumen, das auch zur weiteren Auswertung und Modellierung verwendet wurde, bei 236,5 K und 24 MPa (V29)	103
7.14	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 9,5 MPa (V25)	103
7.15	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 9,5 MPa (V25)	104
7.16	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 9,5 MPa (V25)	105
7.17	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Abreißvolumen bei sehr kleiner Bildungsgeschwindigkeit und aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf bestimmtem Abreißvolumen, das auch zur weiteren Auswertung und Modellierung verwendet wurde, bei 313,4 K und 9,5 MPa (V25)	106
7.18	Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Zeit beispielhaft für drei Tropfen t14, t23 und t39 bei 313,4 K und 9,5 MPa (V25)	106
7.19	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 314,4 K und 30,2 MPa für die Tropfen t1 bis t27 (V24)	107
7.20	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 314,4 K und 30,2 MPa für die Tropfen t28 bis t55 (V24)	108
7.21	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 314,4 K und 30,2 MPa für die Tropfen t58 bis t70 (V24)	109
7.22	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Abreißvolumen bei sehr kleiner Bildungsgeschwindigkeit und aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf bestimmtem Abreißvolumen, das auch zur weiteren Auswertung und Modellierung verwendet wurde, bei 314,4 K und 30,2 MPa (V24)	109
7.23	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,5 K und 13,7 MPa (V26)	110
7.24	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,5 K und 13,7 MPa (V26)	111
7.25	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,5 K und 13,7 MPa (V26)	112
7.26	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Abreißvolumen bei sehr kleiner Bildungsgeschwindigkeit und aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf bestimmtem Abreißvolumen, das auch zur weiteren Auswertung und Modellierung verwendet wurde, bei 313,5 K und 13,7 MPa (V26)	112
7.27	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,5 K und 13,8 MPa für die Tropfen t1 bis t29 (V27)	113
7.28	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,5 K und 13,8 MPa für die Tropfen t30 bis t59 (V27)	114
7.29	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,5 K und 13,8 MPa für die Tropfen t60 bis t75 (V27)	115

7.30	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Abreißvolumen bei sehr kleiner Bildungsgeschwindigkeit und aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf bestimmtem Abreißvolumen, das auch zur weiteren Auswertung und Modellierung verwendet wurde, bei 313,5 K und 13,8 MPa (V27)	115
7.31	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 297 K und 6,2 MPa für die Tropfen t10 bis t13 (V33)	117
7.32	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 297 K und 6,2 MPa für die Tropfen t14 bis t17 (V33)	118
7.33	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 297 K und 6,2 MPa für die Tropfen t18 bis t21 (V33)	119
7.34	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 297 K und 6,2 MPa für den Tropfen t22 (V33)	120
7.35	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t11 (V35)	120
7.36	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t12 (V35)	121
7.37	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t13 (V35)	121
7.38	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t14 (V35)	122
7.39	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t15 (V35)	122
7.40	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t16 (V35)	123
7.41	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t17 (V35)	123
7.42	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t18 (V35)	124
7.43	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t19 (V35)	124
7.44	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t20 (V35)	125
7.45	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t21 (V35)	125
7.46	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t22 (V35)	126
7.47	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t23 (V35)	126
7.48	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 335,4 K und 23,0 MPa für die Tropfen t14 bis t17 (V34)	127
7.49	Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 335,4 K und 23,0 MPa für die Tropfen t18 bis t20 (V34)	128
7.50	Ergebnisse der Messungen zum Einlösen des Kohlendioxids in den Tropfen bei 297 K und 6,2 MPa und bei 313,4 K und 14,3 MPa	129
7.51	Ergebnisse der Messungen zum Einlösen des Kohlendioxids in den Tropfen bei 335,4 K und 23 MPa	130
7.52	Modellierungsergebnisse für die Tropfen t10 bis t12 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)	130
7.53	Modellierungsergebnisse für die Tropfen t13 bis t15 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)	131

7.54	Modellierungsergebnisse für die Tropfen t16 bis t18 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)	131
7.55	Modellierungsergebnisse für die Tropfen t19 bis t21 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)	132
7.56	Modellierungsergebnisse für den Tropfen t22 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)	132
7.57	Modellierungsergebnisse für die Tropfen t11 bis t13 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)	133
7.58	Modellierungsergebnisse für die Tropfen t14 bis t16 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)	133
7.59	Modellierungsergebnisse für die Tropfen t17 bis t19 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)	134
7.60	Modellierungsergebnisse für die Tropfen t20 bis t22 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)	134
7.61	Modellierungsergebnisse für den Tropfen t23 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)	135
7.62	Modellierungsergebnisse für die Tropfen t14 bis t16 bei 335,4 K und 23,0 MPa (V34)	135
7.63	Modellierungsergebnisse für die Tropfen t17 bis t19 bei 335,4 K und 23,0 MPa (V34)	136
7.64	Modellierungsergebnisse für den Tropfen t20 bei 335,4 K und 23,0 MPa (V34)	136
7.65	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t4 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)	138
7.66	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t5 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)	139
7.67	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t6 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)	140
7.68	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t8 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)	141
7.69	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t9 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)	142
7.70	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t1 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)	143
7.71	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t2 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)	144
7.72	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t3 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)	145
7.73	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t4 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)	146
7.74	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t5 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)	147
7.75	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t6 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)	148
7.76	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t7 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)	149

7.77	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t8 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)	150
7.78	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t9 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)	151
7.79	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t10 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)	152
7.80	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t1 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)	153
7.81	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t2 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)	154
7.82	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t3 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)	155
7.83	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t4 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)	156
7.84	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t5 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)	157
7.85	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t6 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)	158
7.86	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t7 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)	159
7.87	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t8 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)	160
7.88	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t9 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)	161
7.89	Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t10 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)	162
7.90	Ergebnisse der linearen Regression der Auftragung der Tropfenoberfläche $A(t)$ in Abhängigkeit vom Tropfenvolumen $V(t)$ für alle Tropfen. Dabei bedeutet a der Ordinatenschnittpunkt und b die Steigung.	163
7.91	Kalibrierung der Extinktion bei 270 nm in Abhängigkeit von der vorgelegten Phenolkonzentration	164
7.92	Druckaufnehmerkalibrierung bei 295 K	165
7.93	Druckaufnehmerkalibrierung bei 313 K	165
7.94	Druckaufnehmerkalibrierung bei 333 K	166

1 Einleitung

Ein großer Teil der technischen Chemie und viele Phänomene der physikalischen Chemie werden von Transportprozessen geprägt, so daß man diese an verschiedenen Stellen beobachten kann. So ist z. B. der Transport von Wärme und der Transport von Edukten und Produkten wichtig für eine chemische Reaktion. Zur Beschreibung von solchen Vorgängen in einer homogenen Phase sind bereits viele Modellvorstellungen vorhanden, die die Realität gut wiedergeben können. Dagegen bereitet es Schwierigkeiten, Transportvorgänge an und durch eine Phasengrenze mathematisch zu erfassen. Als erstes stellt sich dabei die Frage, was denn eine Phasengrenze, insbesondere zwischen zwei fluiden Medien, überhaupt ist. In erster Näherung wird eine Fläche angenommen, bis zu deren Erreichen sich die physikalischen Eigenschaften der beiden Phasen nicht ändern. Die Moleküle an der Grenzfläche unterscheiden sich aber bereits sehr deutlich von den Molekülen in der Kernphase bezüglich der Wechselwirkungen mit den Nachbarmolekülen, da die Zahl und die Art der Nachbarn in der Kernphase anders ist als in der Grenzfläche. Es ist also nicht zu erwarten, daß sich Grenzflächenmoleküle genauso wie Kernphasenmoleküle verhalten. Schlierenoptische Bilder (Schlieren sind Brechungsindexgradienten) von Querschnitten von ebenen Phasengrenzen lassen auf eine mehrere Moleküle dicke Schicht schließen. Aber in der Literatur sind Phasengrenzen nur im Zusammenhang mit Stofftransportuntersuchungen abgebildet und besonders dann, wenn es um die Darstellung von durch den Stofftransport erzeugten Grenzflächeninstabilitäten wie Eruptionen oder Turbulenzen geht. In einer Arbeit von Linde et al. [55] sind zwei ruhende Phasen durch eine Phasengrenze getrennt, die keine sichtbaren Grenzflächeninstabilitäten aufweist. Man erkennt zwischen den beiden Phasen einen schwarzen Streifen von etwa $70\ \mu\text{m}$ Dicke, der die Phasengrenze beinhalten oder damit identisch sein könnte. Im Vergleich dazu haben Pertler et al. [69] in einer Küvette Messungen (auch) zum Stofftransport über eine Phasengrenze mit Hilfe der Interferometrie durchgeführt. Das Interferenzmuster zeigt einen dunklen Streifen von mindestens $5\ \text{mm}$ in der Mitte der beiden Phasen, wo sich auch die Phasengrenze vermuten läßt. Bei beiden Meßmethoden findet man einen schwarzen Streifen, der keinen Aufschluß über die Struktur der Phasengrenze zuläßt. Man könnte vermuten, daß dieser Streifen durch sehr große Brechungsindexgradienten erzeugt wird. Im Falle der Interferometrie hätte man folgendes Bild erwartet: Benachbart zur Phasengrenze tritt ein kontinuierlich schwächer werdender Konzentrationsgradient auf, der sich durch stetig vergrößern- de Abstände zwischen den Linien ergibt. Die von Pertler et al. aufgeführten Bilder zeigen aber einen scharfen Übergang zwischen dem Einsetzen der Interferenzlinien und der dunklen Streifen in der Mitte. So, als ob man einen scharfen Übergang zwischen Kern- und Grenzflächenphase vermuten könnte. Außerdem sind die von beiden Autoren gefundene unterschiedliche Dimension für diesen Übergangsbereich (=Phasengrenze?) nicht zu erklären. Die Frage nach dem Aufbau einer Phasengrenze ist folglich immer noch berechtigt.

Eine weitere in der Literatur häufig diskutierte Frage betrifft den Mechanismus des Stofftransports durch die Phasengrenze. Passieren die Moleküle der übergehenden Spezies die Phasengrenze nur durch molekulare Diffusion, wobei der Konzentrationsgradient in der Phasengrenze stationär oder instationär sein kann, dann wäre der Stoffübertritt nichts anderes als eine Diffusion in der Grenzflächenphase, was als Diffusion in einem inhomogenen Medium oder als Diffusion mit einem zusätzlichen Kräftefeld (beschleunigend oder verlangsamen- d) betrachtet werden kann. Man kann

sich aber auch eine Beschleunigung durch freie Konvektion in der Grenzfläche vorstellen, die durch Ausgleichsströmungen entstehen, wie man sie beim Marangoni-Effekt [73] beobachtet. Neben dieser dynamischen Betrachtung können auch die chemischen Eigenschaften der beiden umgebenden Phasen eine Rolle spielen. Die gelöste Substanz bewegt sich mit ihrer Solvathülle in einer homogenen Phase. Während des Durchtritts durch die Phasengrenze wird die Solvathülle ausgetauscht, womit auch eine Wärmetönung verbunden sein kann. Dieser Vorgang kann sowohl beschleunigend (z. B. Konvektion durch Wärmetransport) als auch hemmend (z. B. chemische Reaktion) auf den Gesamttransport wirken. Nimmt man hinzu, daß ein dritter Stoff auch die Löslichkeiten des ursprünglich binären Systems beeinflußt, ist es auch vorstellbar, daß die dritte Komponente beim Übergang die ganze oder einen Teil seiner Solvathülle mitnimmt. Auch diese Frage zeichnet die Komplexität des Extraktionsvorgangs ab.

Da keine der beiden Fragen bisher umfassend beantwortet werden konnte, hängt der Versuchsaufbau und die Interpretation der Arbeiten über Extraktionsvorgänge in fluiden Medien von der technischen oder industriellen Problemstellung ab. Seit den 50iger Jahren steigt die Produktvielfalt der chemischen Industrie, so daß die bis dahin nahezu ausschließlich im Labor verwendete Extraktion im Scheidetrichter für die Technik übertragen werden mußte. Daraufhin ist das Interesse am Extraktionsprozeß schlagartig gewachsen und viele Arbeiten suchen technische Fragestellungen und Probleme zu lösen. Durch die Komplexität des Gesamtvorgangs ist ein Extraktionsprozeß auch heute noch schwer vorzuberechnen, weshalb nur kleine Scale-up-Faktoren von 10 bis 100 möglich sind.

Mit der Entwicklung der Schlierenoptik sind die Grundlagen zur Untersuchung des Transportvorgangs geschaffen worden, ohne in das System eingreifen zu müssen. Auch wenn die quantitative Auswertung der Bilder problematisch ist, so konnte zum erstenmal der Vorgang qualitativ sichtbar gemacht werden. Auch die Nachfolgemethode, die Interferometrie, der die gleiche Meßgröße zugrunde liegt, kann in vielen Fällen keine quantitative Beschreibungen liefern.

Gibt es noch weitere Möglichkeiten etwas über den Stoffaustausch zu erfahren, ohne dabei optische Methoden anwenden zu müssen? Man könnte sich vorstellen, durch Variation der physikalischen Eigenschaften Hinweise auf den Mechanismus zu erhalten, ohne gleichzeitig auf ein anderes Stoffsystem zurückgreifen zu müssen. Für eine solche Aufgabe scheinen überkritische Fluide besonders geeignet, da deren physikalische Eigenschaften wie Dichte, Viskosität und Grenzflächenspannung sich mit dem Druck und der Temperatur in großen Bereichen ändern, so daß aufgrund der Abhängigkeit von diesen äußeren Bedingungen Einflußgrößen erkannt werden könnten. Wesch [97] hat in seiner Arbeit verdichtetes Kohlendioxid eingesetzt, und hat für dieses überkritische Fluid festgestellt, daß es sich ähnlich wie eine Flüssigkeit verhält. Auch in der vorliegenden Arbeit soll Kohlendioxid verwendet werden, da es die am besten untersuchte Substanz im überkritischen Zustand ist. Dabei kann gleichzeitig geprüft werden, inwieweit die bisherigen Erfahrungen aus der Flüssig-Flüssig-Extraktion auf die Flüssig-Fluid-Extraktion übertragen werden können.

Die vorliegende Arbeit verwendet Kohlendioxid als überkritisches Fluid. Kohlendioxid wird in der Naturstoffindustrie heute bereits im Bereich der Feststoffextraktion industriell eingesetzt, das bekannteste Beispiel ist die Koffeinextraktion aus Kaffee oder Tee. Das Kohlendioxid kombiniert verschiedene Vorteile: physiologisch unbedenklich, nicht brennbar und in großen Mengen günstig vorhanden. Der Einsatz von überkritischem Medium für diese Prozesse lohnt sich aufgrund einer verfahrenstechnischen Vereinfachung. Da die Löslichkeit organischer Substanzen druckabhängig ist, kann durch einfache Druckentspannung der gelöste Stoff gefällt und damit in Reinform erhalten werden, während gleichzeitig das Lösungsmittel gereinigt wird. Diesen Vorteil könnte man nicht nur für die Feststoffextraktion, sondern auch bei einer Flüssigextraktion mit überkritischen Fluiden nutzen. Auf diesem Gebiet sind kaum Veröffentlichungen zu finden. Vielleicht gibt es auch keine. Daher beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Extraktionsrate einer organischen

Verbindung, stellvertretend ist dies Phenol, aus einer wäßrigen Lösung mit Hilfe von verdichtetem Kohlendioxid. Dabei wird ein Einzeltropfen aus wäßriger Lösung erzeugt und das Kohlendioxid bildet das Kontinuum. Nachdem eine bestimmte Kontaktzeit verstrichen ist, wird der Tropfen aus der Kohlendioxidumgebung entfernt und die Konzentration des noch im Tropfen verbleibenden Phenols mit Hilfe der UV-Spektroskopie gemessen. Durch Variation der Kontaktzeit zwischen Wassertropfen und Kohlendioxidkontinuum erhält man einen Konzentrationsverlauf mit der Zeit, der mit einem Modell interpretiert werden muß. Um eventuelle Einflußgrößen erkennen zu können, wird in einer Meßreihe die Temperatur bei gleichbleibender Kohlendioxiddichte und in einer zweiten Meßreihe die Kohlendioxiddichte bei gleichbleibender Temperatur verändert.

Weiterhin soll das dem ternären System zugrunde liegende Zweiphasensystem Wasser/Kohlendioxid näher untersucht werden. Es wird das Eindringen von Kohlendioxid in einen Wassertropfen und das Auflösen eines Wassertropfens im Kohlendioxid getrennt voneinander beobachtet. Über die Auflösungsgeschwindigkeiten einer Flüssigkeit (meistens langkettige Moleküle) in Kohlendioxid sind bereits eine kleine Anzahl von Arbeiten durchgeführt worden, da sie der in der Technik eingesetzten Feststoffextraktion am nächsten kommen.

2 Allgemeine Grundlagen

Dieses Kapitel dient der Darstellung einiger grundlegender Aspekte, die zum Verständnis der Arbeit beitragen sollen. Dazu gehören zum einen der Stofftransport durch eine Phasengrenze, aber auch Grundlagen zum fallenden Tropfen, außerdem eine kurze Beschreibung der verwendeten Methode zur Bestimmung der Grenzflächenspannung. Abschließend soll das Zweistoff-System überkritisches Kohlendioxid/Wasser eingehender betrachtet werden.

2.1 Stofftransport

Die in der chemischen Industrie eingesetzten thermischen Trennprozesse werden durch zwei physikalisch-chemische Bereiche beherrscht: die Thermodynamik und jegliche Art von Transportprozessen. Auf dem Gebiet der Thermodynamik ist bereits großes Verständnis und eine gute Datenbasis vorhanden. Auch die mathematische Beschreibung der Transportvorgänge innerhalb einer Phase mit Hilfe der Diffusion oder bei Konvektion mit Strömungsdynamik ist möglich. Probleme bereitet die Stoffübertragung durch eine Phasengrenze, obwohl bereits eine nahezu unüberschaubare Vielzahl von Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Flüssig-Flüssig-Extraktion und der Gasabsorption vorliegen.

Die verschiedenen Labormethoden zur Untersuchung der Stoffübertragung sind in einem Reviewartikel von Hanna und Nobel [31] sehr anschaulich und systematisch zusammengefaßt. Wird eine Lösung zu einem konkreten Trennproblem gesucht, so stehen das Stoffsystem und meist auch der Extraktor bereits fest. Die nötigen Messungen zur Apparateauslegung werden in solchen Apparaturen durchgeführt, die eine leichte Übertragung auf den technischen Maßstab zulassen. Sollen prinzipielle Erfahrungen über die Systematik des Stofftransports in Bezug auf äußere Parameter erhalten werden, so werden die Untersuchungen mit Hilfe von Modellextraktoren, z. B. Rührzellen, Fallfilme oder Einzeltropfen durchgeführt. Sowohl in einer technischen oder halbertechnischen Kolonne wie auch in einem Modellextraktor wird der Extraktionsfortgang makroskopisch beobachtet. Er setzt sich aus verschiedenen parallelen Vorgängen wie Diffusion, Konvektion und Stoffdurchgang zusammen. Eine mikroskopische Betrachtung führt zum besseren Verstehen des Transportmechanismus über die Phasengrenze. Es werden Untersuchungsmethoden angewendet, die nicht in den Meßverlauf eingreifen. Solche Experimente werden im allgemeinen ohne jegliche äußere Konvektionen durchgeführt. Diese Ergebnisse sind jedoch zur Auslegung einer Kolonne für ein bestimmtes Trennproblem nicht geeignet. Gleichzeitig sind Versuche unternommen worden, um den Stoffübergang durch eine Phasengrenze mathematisch zu beschreiben. Dabei stellt sich besonders die Frage nach der Verifizierung dieser Modelle, die häufig nur schwer oder indirekt möglich ist. Außerdem muß man hinzufügen, daß die Ergebnisse der Experimente verschiedener Autoren sich manchmal nicht zur Deckung bringen lassen. Für den Gesamtprozeß des Stofftransports spielt nicht nur der Stoffübergang eine Rolle, sondern auch die Strömungsdynamik. Die Komplexität des Gesamtprozesses hat bisher eine Vorausberechnung des Stoffdurchgangs verhindert.

2.1.1 Stoffübergangsmodelle

In vielen Lehrbüchern zur chemischen Technologie wird unter anderem auch der Stofftransport betrachtet, da er eine wesentliche Grundlage der Verfahrenstechnik ist. Zur Beschreibung des Stofftransports ohne äußere Konvektion in einer Phase zieht man die Diffusionsgesetze nach Fick (1. und 2. Ficksches Gesetz für eine Ortskoordinate) heran, und definiert einen Diffusionskoeffizienten D

$$1. \text{ Ficksches Gesetz: } \dot{n} = -D A \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (2.1)$$

dabei bedeutet \dot{n} einen Stoffmengenstrom, der aufgrund eines Konzentrationsgefälles $\frac{\partial c}{\partial x}$ entlang der x -Richtung durch eine Querschnittsfläche A vorliegt. Bei instationären Prozessen muß die Zeitabhängigkeit des Konzentrationsgradienten entlang dieser Raumrichtung berücksichtigt werden:

$$2. \text{ Ficksches Gesetz: } \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2.2)$$

Die gleiche Idee liegt auch der Stoffübertragung zugrunde. Der Stoffstrom ist einem Stofftransportkoeffizienten k und einer Konzentrationsdifferenz Δc proportional

$$\dot{n} = k A \Delta c. \quad (2.3)$$

In der Verfahrenstechnik werden zur Beschreibung von Stofftransport zwischen zwei nichtmischbaren Phasen über eine Phasengrenze zwei Begriffe [27][25] verwendet: Stoffübergang und Stoffdurchgang. Hinter dem Begriff *Stoffübergang* steckt folgende Vorstellung: Zwei nichtmischbare Phasen werden durch eine unendlich dünne Phasengrenze voneinander getrennt. Während die beiden Kernphasen homogen durchgemischt sind, liegen zu beiden Seiten der Phasengrenze laminare Grenzschichten vor, deren Schichtdicken vom fluiddynamischen Zustand der angrenzenden Volumenphase abhängt. Der Transport über diesen Film stellt einen Widerstand dar, so daß sich ein Konzentrationsgradient Δc_i für die betrachtete Komponente i bis zum Erreichen der Phasengrenze ausbildet. Man definiert einen Stoffübergangskoeffizienten k'_i , der die Proportionalität zwischen Stoffstrom \dot{n} und dem Konzentrationsgradienten Δc_i aus Kernphasenkonzentration c'_i und Phasengrenzflächenkonzentration c_i^* beschreibt:

$$\dot{n} = k'_i A (c'_i - c_i^*) \quad (2.4)$$

Da zu beiden Seiten der Phasengrenzfläche Filme vorliegen, existiert auch jeweils ein Stoffübergangskoeffizient bezogen auf die betrachtete Phase (k'_{ii} und k''_{ii}). Auch das Passieren der Phasengrenzfläche kann ein "Hindernis" darstellen, das als Stoffübergang an/in der Phasengrenzfläche [4] bezeichnet wird. Im allgemeinen wird dieser Stoffübergang sehr schnell angenommen, so daß die beiden Grenzflächenkonzentrationen der in Kontakt stehenden Phasen über das Verteilungsgleichgewicht beschrieben werden können. Diese Annahme kann ungültig werden, wenn chemische Reaktionen in oder an der Phasengrenzfläche ablaufen oder wenn oberflächenaktive Substanzen (auch in Spuren) vorhanden sind, die die Phasengrenzfläche blockieren und damit den Transport behindern. Im Unterschied zum Stoffübergang ist der Begriff *Stoffdurchgang* nicht an ein Gedankenmodell gebunden. Die Konzentrationsdifferenz in Gleichung 2.3 ist hier die Differenz aus der Kernphasenkonzentration c'_i der Phase ' und der Kernphasenkonzentration c''_i der Phase '' multipliziert mit dem Verteilungskoeffizienten K_i der Komponente i in den beiden Phasen:

$$\dot{n} = k'_i A (c'_i - K_i c''_i) \quad (2.5)$$

Auch in diesem Fall wird eine Phase als Bezug gesetzt, so daß sich zwei Stoffdurchgangskoeffizienten k_d (k'_d und k''_d) ergeben. Unter der Annahme der Einstellung des Verteilungsgleichgewichts in der Phasengrenzfläche kann man eine Beziehung zwischen Stoffüber- und Stoffdurchgangskoeffizienten herleiten. Es zeigt sich, daß der Stoffdurchgang als Beschreibung für den Gesamtprozeß gelten kann, da sich der Stoffdurchgangswiderstand bezogen auf Phase ' sich zusammensetzt aus der Summe der Stoffübergangswiderstände, wobei der Stoffübergangswiderstand bezogen auf Phase '' mit dem Verteilungskoeffizienten gewichtet wird:

$$\frac{1}{k'_d} = \frac{1}{k'_u} + \frac{K_i}{k''_u} \text{ bzw. } \frac{1}{k''_d} = \frac{1}{k''_u} + \frac{1}{K_i k'_u}. \quad (2.6)$$

In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Transportmodelle erläutert, deren Darstellung im wesentlichen der Beschreibung von Javed [45] folgt.

2.1.1.1 Zweifilm-Modell

Das einfachste Modell zur Beschreibung von Stofftransport über eine Phasengrenze wurde von Lewis und Whitman 1924 [53] entwickelt. Es werden zwei Annahmen gemacht: Zum einen wird die Konzentrationsgradienten im Grenzfilm linearisiert und zum anderen wird als die gelöste Komponente nur durch molekulare Diffusion an die Phasengrenzfläche transportiert. Dabei bildet sich ein stationäres Konzentrationsprofil in der Nähe der Grenzfläche aus. So wird eine Trennkolonne nach ihrer Einfahrzeit stationär. Das sich ausbildende Konzentrationsprofil ist zwar ortsabhängig entlang der Kolonnenhöhe, aber an jeder Position zeitunabhängig. Der Stoffübergangskoeffizient k ist nach der Zweifilmtheorie definiert als:

$$k \equiv \frac{D}{\delta}. \quad (2.7)$$

Der Stoffübergang ist also direkt proportional der Diffusion.

2.1.1.2 Penetrationsmodell

Higbie hat in seinem Modell (1935) [39] angenommen, daß in einer Kolonne die Kontaktzeiten so kurz sind, daß es an den Phasengrenzflächen nicht zum Erreichen eines stationären Konzentrationsprofils kommt. So werden Volumenelemente durch Konvektion an die Phasengrenze transportiert und verbleiben für eine definierte und für alle Volumenelemente gleiche Kontaktzeit t_e an der Grenzfläche. In dieser Zeit diffundiert das enthaltene Extrakt in die benachbarte Phase, bis das Volumenelement durch ein frisches ersetzt wird. Aus der Herleitung ergibt sich ein anderer Zusammenhang für den Stoffübergangskoeffizienten k :

$$k = 2\sqrt{\frac{D}{\pi t_e}}. \quad (2.8)$$

Im Unterschied zu Gleichung 2.7 findet Higbie für den Stoffübergangskoeffizienten eine Abhängigkeit mit der Wurzel des Diffusionskoeffizienten. Die in Gleichung 2.8 enthaltene Kontaktzeit t_e für die Volumenelemente ist nur mit Hilfe von Annahmen über die Strömungsbedingungen zu bestimmen.

2.1.1.3 Oberflächenerneuerungsmodell

Dieses Modell wurde 1951 von Danckwerts [15] entwickelt. Es postuliert, daß die Turbulenz der Volumenphasen bis an die Phasengrenze heranreicht. Dadurch wird die Phasengrenze ständig

durch frische Volumenelemente aus der Bulkphase erneuert. Das "Lebensalter" dieser turbulenten Volumenelemente ist sehr verschieden und kann von Null bis unendlich reichen, bevor sie wieder in die Volumenphase zurückgeschwemmt werden. Es wird eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $\phi(t)$ für die einzelnen Lebensalter angesetzt:

$$\phi(t) = se^{-st}. \quad (2.9)$$

Dabei ist s die Oberflächenerneuerungsrate, die für gegebene hydrodynamische Bedingungen konstant ist. Da die Erneuerungswahrscheinlichkeit nicht vom Lebensalter des Volumenelements abhängt, entsteht eine Altersverteilung, die auf einer zufälligen Erneuerung beruht. Es läßt sich folgender Stoffübergangskoeffizient ableiten:

$$k = \sqrt{Ds}. \quad (2.10)$$

Wie im Penetrationsmodell hängen auch hier der Stoffübergang- und der Diffusionskoeffizient über die Wurzel miteinander zusammen. Die Oberflächenerneuerungsrate muß gemessen werden, so daß die Anwendbarkeit auf diese Systeme beschränkt bleibt.

In der Literatur sind noch weitere Oberflächenalterverteilungsfunktionen vorgeschlagen worden. Auch die Beschränkung auf molekulare Diffusion ist teilweise aufgehoben und eine Erweiterung auf konvektive Diffusion durchgeführt worden. Eine Zusammenfassung der in der Literatur enthaltenen Modelle sind z. B. bei Javed [45], Mersmann [59] und Pertler et al. [69] zu finden.

2.1.1.4 Film-Penetrations-Modell

Kombiniert man die obigen Modelle, so kommt man zum Film-Penetrations-Modell, das 1958 von Toor und Marchello [91] entwickelt wurde. Die Autoren nehmen eine Grenzschicht zwischen Phasengrenzfläche und Volumenphase an. Wie im Filmmodell ist die Volumenphase homogen und ändert ihre Konzentration nicht, aber die Grenzschicht ist nicht ruhig, sondern wird kontinuierlich durch frische Volumenelemente aus der Bulkphase erneuert, so daß auch in diesem Modell eine Annahme über die Oberflächenalterverteilung nötig ist. Der Austausch des Extrakts selbst ist stationär.

Für lange Kontaktzeiten der Volumenelemente erhält man einen Ausdruck, der eine Proportionalität zwischen dem Diffusions- und Stoffübergangskoeffizienten angibt. Sowohl bei Annahme einer einheitlichen wie auch einer Zufallsverteilung des Alters der Oberflächenfluidelemente wird der Ausdruck aus dem Zweifilmmodell gefunden.

Entsprechend erhält man bei kurzen Kontaktzeiten der Volumenelemente jeweils Ausdrücke, die denen der Penetrations- bzw. Oberflächenerneuerungsmodelle ähneln, wenn die entsprechenden Oberflächenalterverteilungen eingesetzt werden. Aber es bleibt auch hier das Problem, daß keine der jeweiligen Größen wie Eindringtiefe, Oberflächenerneuerungsrate oder Kontaktzeit der Volumenelemente berechenbar ist.

Allen hier beschriebenen Modellen ist gemeinsam, daß der Stofftransport über die Phasengrenzschicht mit Hilfe der molekularen Diffusion oder aufgrund der Strömungsverhältnisse mit Hilfe der konvektiven Diffusion erfolgt. Grenzflächeninstabilitäten sind in keinem der theoretischen Modelle enthalten, so daß Stofftransportbeschleunigung weder durch ungeordnete noch durch geordnete Instabilität berücksichtigt ist.

2.1.2 Grenzflächeninstabilitäten

Spontane Grenzflächenbewegungen sind bereits im vergangenen Jahrhundert, z. B. 1855 von Thomson oder 1865 von Marangoni (ein kurzer geschichtlicher Abriß ist bei Sawistowski [73] und Pertler

et al. [69] zu finden), so daß das Phänomen früh erkannt wurde. Grenzflächeninstabilitäten werden in geordnete und ungeordnete Grenzflächenkonvektionen unterschieden. Beide führen zu einer erhöhten Extraktionsrate und damit zu kleineren Extraktionskolonnen, weshalb über ihr Auftreten ab den 50iger Jahren systematische Arbeiten durchgeführt wurden. Sawistowski [73] hat diese zusammengetragen und ausführlich besprochen. Ursache für die Grenzflächeninstabilität ist die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung, die zu spontanen Strömungen in der Phasengrenze während des Stofftransports führt. Die häufigste Form einer geordneten Grenzflächeninstabilität sind Konvektionszellen, auch Rollzellen genannt. Abbildung 2.1 zeigt einen Querschnitt durch eine Rollzelle, die von verschiedenen Autoren mit Hilfe kleiner Partikel sichtbar gemacht wurden [73][76] [55]. Je nach Stoffsystem sind die Formen der Rollzellen verschieden groß und unterschiedlich ge-

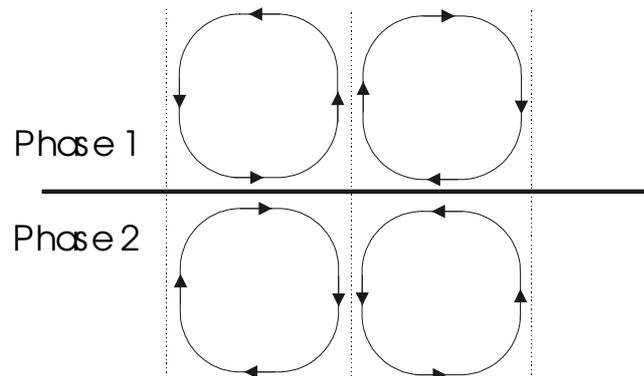


Abbildung 2.1: Skizze eines Querschnitts durch eine Phasengrenze mit Rollzellen

formt. 1959 ist von Sternling und Scriven [80] eine auch heute noch viel beachtete theoretische Behandlung dieses Phänomens vorgenommen worden, womit zum ersten Mal mit hoher Verlässlichkeit vorausbestimmt werden kann, ob das verwendete Stoffsystem eine stabile Grenzfläche oder Rollzellen erzeugt. Primärfaktoren sind:

- Richtung des Stofftransports
- Vorzeichen der Änderung der Grenzflächenspannung nach der Konzentration $\frac{d\sigma}{dc}$
- Verhältnis der Diffusionskoeffizienten $\frac{D_1}{D_2}$
- Verhältnis der kinematischen Viskositäten $\frac{\nu_1}{\nu_2}$.

Man erkennt, daß vor allem Stoffeigenschaften dieses Phänomen beeinflussen.

Zu den ungeordneten Grenzflächeninstabilitäten zählen Phänomene wie oszillierende Rollzellen, Eruption oder spontanes Emulgieren. Neben den Stoffeigenschaften ist in diesen Fällen die Differenz der Konzentrationen in beiden Phasen ein wichtiger Faktor, der zum Auftreten von Grenzflächenströmungen führen kann. Die kleinste nötige Konzentrationsdifferenz wird als kritische Konzentration bezeichnet. Für eine ganze Reihe von Stoffsystemen haben Nakaike und Tadaki [63] einen hängenden Tropfen mit Schlierenoptik untersucht. Während für ebene Grenzflächen diese kritische Konzentration nur vom Stoffsystem abhängt, findet man bei der gekrümmten Grenzfläche eine Abhängigkeit vom Radius, wobei gilt: Je kleiner der Tropfen desto größer kann die Konzentrationsdifferenz werden, bevor ein Tropfen Grenzflächeninstabilitäten erfährt. Bei kleinen Tropfen überwiegt die Grenzflächenspannung die Gewichtskraft und Auftriebskraft soweit, daß kleine Störungen an der Oberfläche auch bei größerer treibender Kraft durch erhöhte Konzentration nicht zu

Grenzflächeninstabilitäten führt. Strömt die kontinuierliche Phase um einen Tropfen, finden Wolf und Stichlmair [102] eine Abhängigkeit der kritischen Konzentration von der Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase, d. h. die zusätzliche Reibungskraft an der Phasengrenze wirkt der stabilisierenden Grenzflächenspannung entgegen und fördert das Auftreten von Grenzflächeninstabilität. Thornton et al. [89] bestätigen die Annahme, daß eine Grenzflächenbewegung durch den Stofftransport selbst hervorgerufen wird. Ihr Experiment besteht aus einem hängenden Tropfen, in dem durch Lasereinstrahlung ein kleiner Farbfleck mit einer Fläche von etwa 1 mm^2 und einer Eindringtiefe von 50 nm an der Tropfenoberfläche erzeugt wird. Mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitsvideokamera wird das Verhalten des Flecks bei der Tropfenbildung in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet. Ohne Stofftransport erfährt der Fleck keine Störungen und bleibt als solches erhalten, obwohl während der Bildung Zirkulation im Tropfen auftritt. Diese Strömung erzeugt offensichtlich aber in der Oberfläche keine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche. Es wird also bei der Bildung nur der Kernphasentransport zur Oberfläche beschleunigt, nicht der Stoffdurchgang selbst. Das gewählte Stoffsystem (Toluoltropfen mit gelöstem Aceton und Wasser als Kontinuum) bildet nach Sternling und Scriven eine instabile Grenzfläche. Bereits 20 ms nach der Tropfenbildung hat sich die Form des Flecks deutlich verändert, die Störungen in der Oberfläche verursachen eine Teilung des Farbflecks, der gleichzeitig unschärfer wird. Da Rollzellen zu einer kontinuierlichen Bewegung führen, deuten die Autoren ihre Beobachtung eher als Oberflächenenergieerneuerung, d. h. es treten Mikroströmungen senkrecht zur Oberfläche auf, die durch den Stofftransport induziert werden.

Sawistowski und Goltz [75] unterscheiden in ihren schlierenoptischen Aufnahmen zwischen dem Diffusions-, turbulenten und dem transitionalen (eruptiven) Regime. Das Diffusionsregime ist eindeutig durch einen vollkommen ruhigen Tropfen zu erkennen. Während das eruptive Regime starke, aber örtlich begrenzte Strömungen senkrecht zur Oberfläche erzeugt, treten im turbulenten Regime senkrecht zur gesamten Phasengrenzfläche Bewegungen auf. Entsprechend der verschiedenen Regime finden die Autoren auch eine Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Änderung der Grenzflächenspannung mit der Konzentration. Der Stoffübergang bleibt konstant, wenn die Änderung der Grenzflächenspannung mit einer Konzentration einen bestimmten Wert

- unterschreitet. Man erreicht das Diffusionsregime.
- überschreitet. Man erreicht das eruptive Regime.

Pfennig [70] hat zur Aufklärung der Phänomene den Weg über Simulation gewählt, indem die Phasengrenze und ihre Nachbarschaft mit Hilfe eines Gitters mit sechs nächsten Nachbarn modelliert wird. Der Stofftransport wird über die Vertauschung zweier benachbarter Moleküle erreicht, wobei die Vertauschung zufällig, aber je nach Molekülsorte mit einer verschiedenen Wahrscheinlichkeit gewichtet wird. Damit wird ein zeit- und ortsabhängiges Konzentrationsprofil erhalten. Ein Vergleich von Modell und experimentellen Ergebnissen liefert einige Details, die aus den Experimenten wegen der geringen Orts- und Zeitauflösung häufig nicht oder nur schwer zu erkennen sind. In dem Stoffsystem, dessen Eigenschaften der Simulation zu Grunde liegen (4-Methylpentanon-2/Wasser/Essigsäure), werden in der Literatur sehr hohe Stoffdurchgangskoeffizienten gemessen, die sich mit dem Auftreten von Rollzellen alleine nicht erklären lassen. Die Simulation zeigt bereits nach $3 \mu\text{s}$ Phasenkontakt starke Konzentrationsschwankungen, die im grenzschichtnahen Bereich von 20 nm aufgrund ihrer Regelmäßigkeit eine "Struktur" vermuten läßt. Sie deuten auf Tröpfchen mit einem Durchmesser von 5 nm der anderen Phase hin. Damit ist die Austauschfläche enorm vergrößert und es wird eine Strömung in Oberflächennähe durch die Bildung dieser Tropfen erreicht. Der weitere Weg der Mikrotröpfchen läßt sich mit dem gewählten Gittermodell nicht mehr

beschreiben, so daß unbekannt bleibt, ob die Mikrotröpfchen sich abstoßen oder eine Vereinigung untereinander oder mit der Hauptphase zu erwarten ist.

2.1.3 Meßmethoden

Auch die einfachste Beschreibung einer Kolonne benötigt einen Wert für den Stoffübergangskoeffizienten. Da es bisher noch nicht möglich ist, verlässliche Werte für den Stoffübergang im voraus zu berechnen, sind Messungen im Labor-, im halbtechnischen und eventuell auch im Pilotmaßstab nötig, um den Extraktor auslegen zu können. Es ergeben sich drei strömungsdynamische Zustände, die in technischen Apparaten nebeneinander vorliegen, das sind gerührte parallele Phasen, Fallfilme und Einzeltropfen. In den Laborversuchen werden diese Regime getrennt untersucht. Dabei kann man grundsätzlich zwei verschiedene Sichtweisen einnehmen, entweder man beobachtet makroskopisch oder mikroskopisch die Vorgänge, die an einer Phasengrenze ablaufen.

2.1.3.1 Makroskopische Untersuchungen

2.1.3.1.1 Rührzellen Um eine Vergleichsmöglichkeit und damit Systematisierung zu schaffen, hat Lewis [54] eine Rührzelle als Modellextraktor entworfen. Der experimentelle Aufbau erlaubt es, nahezu alle Flüssig-Flüssig-Systeme einsetzen zu können, wodurch die Ergebnisse miteinander verglichen werden können. Eine ebene Grenzfläche trennt die beiden flüssigen Phasen, die jeweils homogenisiert sind, daher entsteht an der Phasengrenze eine laminare Grenzschicht. Senkrecht zur laminaren Strömung an der Phasengrenze diffundiert das Extrakt aus der Träger- in die Lösungsmittelphase. Außerdem werden die Konzentrationsverhältnisse an der Phasengrenze durch das Verteilungsgleichgewicht beschrieben. Diese erste Zelle weist aber noch deutliche Schwächen auf. So werden beide Phasen mit demselben Rührer in der gleichen Richtung gerührt. Damit ist zwar die Geschwindigkeit gleich, aber die Reynoldszahl für die beiden Phasen ist verschieden. Die Rührerbewegung hat außerdem Wellen in der Phasengrenze erzeugt. Nitsch [66] hat diese Schwierigkeiten in seinen Zellenkonstruktionen überwunden, so daß viele spätere Rührzellen den Ausführungen von Lewis oder Nitsch sehr ähnlich sind [2][20][74][93]. Man findet eine Abhängigkeit des Stofftransports von der Rührergeschwindigkeit bei kleinen Umdrehungszahlen. Erst oberhalb einer vom System abhängigen Umdrehungszahl wird eine vollständige Homogenisierung der Bulkphase erreicht, und der Stoffübergangskoeffizient k wird konstant.

2.1.3.1.2 Filme Es gibt ganz unterschiedliche Anordnungen für Filme. Begonnen wurden die Untersuchungen an Fallfilmen, die an einem Rohr entlang ablaufen. Vor allem der Stofftransport in Gas-Flüssig-Systemen ist in solchen Laborversuchen untersucht worden, wie z. B. von Emmert und Pigford [19]. Entlang der Innenseite eines vertikal aufgestellten Rohres bildet eine Flüssigkeit (häufig Wasser) einen Fallfilm, der von einem Gas umgeben wird (häufig Sauerstoff oder Kohlendioxid). Das Problem dieser und vieler späterer Arbeiten ist die Bewegung der Oberfläche [58], die zu einer Wellenbildung neigt, wodurch eine Beschleunigung des Stofftransports erreicht wird. Da die Strömungsdynamik im Film nur schwer zugänglich ist, sind einige Autoren zu turbulenten Filmen übergegangen, deren experimentelle Ergebnisse von Biń [9] zusammengefaßt wurden. In neuerer Zeit wird auch Flüssig-Flüssig-Extraktion am Film untersucht. So haben Zhang et al. [106] nicht nur eine Meßzelle zur Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten aufgebaut, sondern sind gleichzeitig in der Lage, Grenzflächeninstabilitäten zu beobachten, so daß die dynamischen Verhältnisse während des Stoffaustauschs qualitativ bekannt sind.

2.1.3.1.3 Einzeltropfen Die Beschreibung der Extraktion mit Hilfe der Zweifilmtheorie zeigte bereits in den Anfängen dieser Trenntechnik, daß die Schaffung einer großen Oberfläche eine deut-

liche Beschleunigung des Prozesses bedeutet. Deshalb wurden bereits in der Anfangszeit Blasen-säulen und Sprühkolonnen eingesetzt, womit besonders kleine Tropfen erzeugt werden sollten. Aus diesem Grund sind früh und sehr intensiv Untersuchungen an Einzeltropfen und -blasen durchgeführt worden. Eine umfangreiche Zusammenfassung der frühen Arbeiten auf diesem Gebiet haben Heertjes und De Nie [37] gegeben. Der Extraktionsprozeß wird schon in der älteren Literatur in mehrere Schritte unterteilt, da man für die einzelnen Teilschritte verschiedene Extraktionsmechanismen und Einflußgrößen erwartet: Tropfenbildung, freier Fall durch das Extraktionsmedium und Koaleszenz von Tropfen.

Von Beginn an wird der Tropfenbildung sehr viel Bedeutung zum Gesamtprozeß zugemessen, da in dieser kurzen Zeit je nach System zwischen 10 und 50% des Gesamtextraktionsprozesses bereits abgeschlossen ist. Als problematisch erweist sich häufig die Versuchsgestaltung. Stellvertretend für eine Reihe ähnlicher Arbeiten sei Lepe et al. [56] genannt. Der Tropfen wird von einem Kapillarende zum Abreißen gebracht, bewegt sich frei durch ein kurzes Stück kontinuierliche Phase, wird gesammelt und anschließend extern untersucht. Variiert man hier die Tropfenbildungszeit, so kann dies nur durch Änderung der Bildungsgeschwindigkeit, d. h. der Förderrate erfolgen. Da eine höhere Strömung zu stärkerer Zirkulation führt, wird der Nachtransport an und damit auch über die Phasengrenze erhöht, so daß sich für kürzere Tropfenbildungszeiten automatisch höhere Stoffdurchgangskoeffizienten ergeben. Heideger und Dubois [35] verfolgen die Volumenveränderung eines Tropfens während dessen Bildung mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera. Das Tropfenwachstum setzt sich aus zwei gleichzeitig ablaufenden Prozessen zusammen, die Tropfenbildung mit konstanter Geschwindigkeit und das Eindringen der Moleküle der kontinuierlichen Phase in den Tropfen, was bei einem Zweistoffsystem (2-Ethoxyethylacetat/Wasser) häufig durch eine Dichteänderung sichtbar wird. Diese Experimente zeigen, daß sich der zunächst sehr große Stoffübergangskoeffizient bezogen auf die Tropfenphase innerhalb der ersten 5 bis 10 s auf ein Zehntel verkleinert. Vermutungen oder Hinweise auf die Ursachen für dieses Verhalten sind allerdings keine genannt. Um die Extraktkonzentration berührungslos messen zu können, haben Zimmermann et al. [107] eine Flüssigkeits-Szintillationsmeßtechnik verwendet. Sie finden für $t < 0,5$ s ein Maximum für den Stoffdurchgangskoeffizienten, der innerhalb von 1 s um den Faktor 2 bis 5 absinkt. Dieses Verhalten läßt ein komplexes Zusammenspiel von Hydrodynamik und Vorgängen an der Oberfläche vermuten, die nur mit zeitlich und örtlich hochauflösenden Meßsystemen aufgedeckt werden können.

Der weitere Stoffdurchgang findet während der freien Bewegung eines Tropfens durch eine kontinuierliche Phase statt, weshalb auch für diesen Abschnitt viele unterschiedliche Arbeiten durchgeführt worden sind. Es wird die Konzentrationsänderung entweder der Raffinat- oder Lösungsmittelphase in Abhängigkeit von der Kontaktzeit, die über die Kolonnenhöhe eingestellt wird, gemessen. Für diese Versuche stellt die hohe Übergangsrate während der Tropfenbildung einen störenden Randeffect dar, den man durch Extrapolation auf eine Kolonnenhöhe von Null eliminiert. Man findet große Unterschiede in der Extraktionsgeschwindigkeit, wenn die fallenden Tropfen hydrodynamische Einflüsse erfahren wie zum Beispiel innere Zirkulation und Oszillation, die von der Größe des fallenden Tropfens und den physikalischen Eigenschaften der kontinuierlichen und dispersen Phase abhängen [36][23][46][71]. Allen diesen Veröffentlichungen liegt die Vorstellung zugrunde, daß der Stofftransport ausschließlich durch äußere Konvektion und Stoffeigenschaften beschrieben werden kann. Die Verknüpfung der entsprechenden dimensionslosen Kennzahlen, der Reynoldszahl Re und der Schmidtzahl Sc^1 , führt zu einer Zusammenhangsgleichung für die Sherwoodzahl Sh ,

$$Sh = e_1 Re^{e_2} Sc^{e_3},$$

¹Schmidtzahl $Sc = \frac{D\rho}{\eta}$

aus der die Sherwoodzahl ermittelt werden kann. Die Koeffizienten e_1 , e_2 und e_3 sind experimentell zu ermitteln. Griffith [28] hat eine ganze Reihe von empirischen und halbempirischen Gleichungen dieser Art zusammengetragen. Sie dienen vor allem dazu, Meßdaten zur Auslegung von Trennkolonnen zu schaffen, Mechanismusaufklärung ist damit nur in Ausnahmefällen möglich. Die ausführlichste Beschreibung, Sortierung und Bewertung der umfangreichen Literatur, die sich mit der Kombination von Stofftransport und Hydrodynamik in und um Tropfen auseinandersetzt, ist bei Clift, Grace und Weber [14] zu finden. Nicht nur eine von außen aufgezwungene Konvektion kann zu einer Erhöhung der Extraktionsrate führen, sondern auch der Stoffdurchgang selbst, weil er Dichte und Grenzflächenspannung ändern kann, die beide selbst von der Konzentration des Extrakts abhängig sein können. Da die entstehenden Bewegungen/Strömungen mathematisch schwer bzw. nur sehr aufwendig zu beschreiben sind, werden vereinfachende Zusammenhänge gesucht, die eine Abschätzung des Extraktionsverhaltens aus möglichst wenigen experimentellen Meßpunkten erlauben. Eine neuere Untersuchung von Henschke und Pfennig [38] an einem Einzeltropfen, der in einer laminaren Strömung in der Schwebe gehalten wird, finden eine verblüffend einfache Möglichkeit, diese Turbulenzen rechnerisch zu berücksichtigen. Ersetzt man den Stoffübergangskoeffizienten aus der Definitionsgleichung 2.3 durch die Summe aus einem Diffusions- D_d und einem Turbulenzanteil ε_m^σ , so ergibt sich folgende Gleichung für den Stoffstrom \dot{n} :

$$\dot{n} = -(D_d + \varepsilon_m^\sigma) A \frac{d\rho_A}{dr}. \quad (2.11)$$

Die Turbulenz kann sowohl durch die Strömungsdynamik als auch durch den Stofftransport verursacht sein. Mit Hilfe der instationären Diffusion kann die zeitabhängige dimensionslose Konzentration y^+ der gelösten Substanz im Tropfen berechnet werden, die nur von der Fourierzahl Fo abhängig ist. Die Fourierzahl bedeutet die dimensionslose Kontaktzeit und enthält im vorliegenden Fall auch den Turbulenzkoeffizienten ε_m^σ :

$$Fo = \frac{(D_d + \varepsilon_m^\sigma) t}{r_{Tr}^2}. \quad (2.12)$$

Bestimmt man aus einem Experiment mit einem Tropfen des Radius r_{Tr} die Konzentration y^+ der gelösten Komponente im Tropfen nach der Kontaktzeit t , so kann der Turbulenzkoeffizient ε_m^σ berechnet werden. Durch Koeffizientenvergleich im Modell findet man für ε_m^σ auch folgenden Zusammenhang

$$\varepsilon_m^\sigma = \frac{v_\infty d}{C_{IP} \left(1 + \frac{\eta_d}{\eta_c}\right)}. \quad (2.13)$$

Die "Instabilitätskonstante C_{IP} " stellt eine Stoffkonstante dar, d. h. sie ist charakteristisch für die beteiligten Substanzen und die Übergangsrichtung. Für alle anderen Tropfengrößen kann nun der Stoffdurchgang errechnet werden. Diese Vorgehensweise bleibt aber nur solange gültig, wie die Grenzflächeninstabilität näherungsweise unabhängig von der Konzentration bzw. Konzentrationsdifferenz (treibende Kraft) zwischen den beiden Phasen ist.

2.1.3.2 Mikroskopische Untersuchungen

In der Literatur sind viele Anstrengungen beschrieben worden, um den Mechanismus des Stofftransports zu ergründen. Will man die molekularen Vorgänge an der Phasengrenze untersuchen, so benötigt man eine Analytik, die die Konzentration nicht als Summe über die gesamte Phase, sondern ortsabhängig auflöst, dabei wird die Phasengrenze selbst aber nicht beeinträchtigt. Der

Einfachheit halber sind ebene Phasengrenzen in küvettenähnlichen Gefäßen erzeugt worden, um mit Hilfe von optischen Methoden Informationen in der Nähe der Phasengrenze zu erhalten. Die älteste Methode ist die Schlierenoptik [55][76][74][63][106], mit deren Hilfe man Grenzflächeninstabilitäten aufgrund der Brechungsindexgradienten senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl beobachten kann. Die aufgenommenen Bilder sind nicht quantitativ ausgewertet worden, aber sehr eindrucksvoll, da sie die Heftigkeit einer Grenzflächeninstabilität wie Eruption oder Rollzelle darstellen. Dadurch wird deutlich, warum die Extraktionsgeschwindigkeit für die einzelnen Stoffsysteme sehr unterschiedlich sein kann.

2.1.3.2.1 Interferometrie Um quantitative oder halbquantitative Aussagen über den Stoffdurchgang machen zu können, wurde nach alternativen Methoden gesucht. In neuerer Zeit hat sich die (holographische) Interferometrie als wichtige Untersuchungsmethode durchgesetzt, wobei man als Meßgröße die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex nutzt. Mit Hilfe eines halbdurchlässigen Spiegels wird kohärentes, monochromatisches Licht geteilt, dann über ein Linsensystem aufgeweitet und parallelisiert und passiert schließlich eine Referenz- und eine Probenküvette. Durch die Aufweitung enthalten die austretenden Lichtstrahlen die Informationen über die Küvettenebene, die senkrecht zum Lichtstrahl vorliegt, integriert über die dritte Dimension parallel zum Lichtstrahl für eine Zeit. In den Küvetten befindet sich ein Zwei-Phasen-System und eine dritte Komponente, deren Stoffdurchgangsverhalten untersucht werden soll. Da man für die Referenzküvette den Zustand zum Zeitpunkt $t = 0$ nicht einfrieren kann, wird dieser in einigen Fällen mit einer holographischen Kamera fotografiert und das Bild der entstehenden Holographie statt der Referenzküvette verwendet. In anderen Fällen liegt in der Referenzküvette das Gleichgewicht vor. Die beiden Lichtstrahlen werden hinter den Küvetten wieder vereinigt und man erhält für jeden Zeitpunkt ein Interferenzmuster, das den Konzentrationsverlauf senkrecht zum Lichtstrahl in der Küvette liefert. Voraussetzung dafür ist, daß man die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex kennt. In der Realität ist auch hier die Interpretierbarkeit der Interferenzmuster schwierig. Entlang einer Interferenzlinie herrscht gleiche Konzentration, aber der Abstand zwischen zwei Linien kann bei starken Konzentrationsänderungen nur ein Maß für den Gradienten sein. Pertler et al. [69] haben einen zeitabhängigen Konzentrationsverlauf in der Nähe der Phasengrenze gefunden. Der Gesamtprozeß setzt sich aus drei Teilprozessen zusammen: Der Stofftransport in den beiden ruhenden Kernphasen wird durch Diffusion angenommen, dazwischen findet der Stoffübergang in die Phasengrenze statt, wobei keine Grenzflächeninstabilitäten auftreten dürfen. Bei kurzen Kontaktzeiten (500s) treten auf beiden Seiten der Phasengrenze starke Konzentrationsgradienten auf, die beim Eindringen in die Kernphase schwächer werden. Für lange Kontaktzeiten (> 200 min) erkennt man anhand der Bilder einen schwachen Konzentrationsgradienten zu beiden Seiten direkt an die Phasengrenze angrenzend, dem sich ein steiler Konzentrationgradient anschließt, bevor der Gradient dann deutlich kleiner wird. Die Autoren interpretieren dieses Verhalten damit, daß der Stoffübergang in der Phasengrenze schneller als die molekulare Diffusion ist. Man findet also keinen Transportwiderstand durch die Phasengrenze, folglich stellt sich an der Phasengrenze das Gleichgewicht ein. Der experimentelle Aufbau bedeutet allerdings eine im Vergleich zur Grenzschichtdicke unendlich große Diffusionsstrecke, so daß die Effekte an der Phasengrenze bei langen Zeiten vernachlässigbar werden. Thomas und Ismail [88] finden bei ihren Untersuchungen übereinstimmend mit Pertler et al., daß bei kurzen Kontaktzeiten (< 30 s) die Konzentration an der Phasengrenze nicht dem Verteilungsgleichgewicht entspricht. Da die Kontaktzeiten in technischen Extraktoren eher kurz sind, haben sie auf die Untersuchung langer Kontaktzeiten verzichtet. Wolf und Stichelmair [102] haben diese Methode auch auf eine gekrümmte Oberfläche angewendet, indem sie einen Tropfen in eine Zelle mit 2 mm Höhe eingebracht haben. Deutlich wird bei den aufgenommen Bildern, daß die durch Stoffdurchgang entstehenden Turbulenzen direkt an der Phasengrenze beginnen

und nicht wie eine hydrodynamische Turbulenz im Abstand einer laminaren Grenzschicht.

2.1.3.2.2 Szintillographische Methoden Als weitere berührungslose Meßmethode bietet sich die Szintillationsmeßtechnik an. Im Gegensatz zur rein optischen Methode der Interferometrie können hiermit Konzentrationen von gelösten Komponenten auch in der Nähe der Phasengrenze bestimmt werden. Voigtländer et al. [94] haben dazu eine Meßzelle mit ebener Grenzfläche aufgebaut, wobei die beiden Phasen Wasser und Toluol laminar im Gleichstrom geführt werden. Die Phasengrenze wird mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung ständig abgezogen, so daß sich keine Verunreinigungen ansammeln können. Die untere Phase besteht aus Wasser und tritiiertem Wasser (Tritium ist ein schwacher β -Strahler). Die obere Phase wird durch Toluol gebildet, in dem auch die dritte Komponente (Pyridin) vorgelegt wird, und sie enthält auch den Szintillator, der nicht im Wasser löslich ist. Das Toluol absorbiert die β -Strahlung und gibt die überschüssige Energie an die Umgebung über Energiediffusion ab, die ausreicht, um die Lumineszenz der Szintillatoren hervorzurufen. Die Lichtblitze können dann verstärkt und gezählt werden. Die vom Toluol abgegebene Energie kann aber auch auf das Pyridin übergehen, das seinerseits keine Lichtblitze aussendet, sondern Wärme abgibt. Da auf diese Weise die Zahl der Lichtblitze von der Konzentration des gelösten Stoffs abhängt, kann man diesen Effekt zur Konzentrationsbestimmung einsetzen. Die Reichweite der β -Strahlung beträgt nur $0,66 \mu\text{m}$, so daß durch die räumliche Trennung von β -Strahler und Szintillator die grenzflächennahe Konzentration der gelösten Substanz in Abhängigkeit von der Kontaktzeit bestimmt werden kann. Im Vergleich zur Kernphasenkonzentration nimmt die grenzflächennahe Konzentration bereits nach etwa 1 s Kontaktzeit deutlich ab. Bei Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen erhöht sich die grenzflächennahe Konzentration soweit, daß ein Konzentrationsmaximum in der Grenzschicht gemessen wird. Dieses Meßergebnis wurde vorher schon von Chandrasekhar und Hoelscher [12] mit Hilfe einer Ultrazentrifuge und schlierenoptischer Messung gefunden. Voigtländer et al. schließen aus dem unterschiedlichen Verhalten, daß es keine Hemmung des Stofftransports durch die Phasengrenze gibt, wenn keine Verunreinigungen oder grenzflächenaktive Substanzen vorliegen, sondern die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist. In diesem Experiment ist die Diffusionsstrecke (halber Strömungsröhrendurchmesser $\approx 1,3 \text{ cm}$) und die Phasengrenzflächenübergangsstrecke ($\leq 0,66 \mu\text{m}$) deutlich verschieden, so daß die Frage übrig bleibt, ob der Zwischenschritt bei einem so langsamen Prozess wie der Diffusion überhaupt beobachtet und gemessen werden kann. Dazu sollte die Diffusionsstrecke so klein wie möglich gehalten werden, damit sowohl langsame wie auch schnelle Stoffdurchgangsprozesse gemessen werden können.

2.2 Tropfenfall

Zur Beschreibung des Gesamtprozesses einer Extraktionskolonne und dort im speziellen der Sprühkolonnen oder Blasensäulen wird neben den Stofftransportdaten noch die Mechanik des Tropfenfalls benötigt, die sich aus der Tropfenbildung, dem Beschleunigungsregime, freier Fall und Koaleszenz zusammensetzt. Clift, Grace und Weber [14] haben in ihrem Buch "Bubbles, Drops, and Particles" alle wichtigen Informationen (Theorie und Experimente) in Bezug auf Mechanik und Stofftransport von Tropfen und Blasen zusammengefaßt.

Im folgenden wird der Einfachheit halber als Synonym für ein "fluides Partikel" nur noch der Begriff "Tropfen" verwendet. Da ein Tropfen die meiste Zeit im freien Fall verbringt, ist diesem Themenbereich besonders viel Aufmerksamkeit geschenkt worden. Eine charakteristische Größe ist die Endgeschwindigkeit v_∞ des fallenden oder steigenden Tropfens. Für den einfachsten Fall einer harten Kugel mit dem Radius r , die durch ein Kontinuum der Viskosität η_c fällt, kann die

Reibungskraft F_R durch die Stokes-Gleichung ausgedrückt werden

$$F_R = 6\pi\eta_c v_\infty r \quad (2.14)$$

und die Gewichtskraft F_G unter Berücksichtigung des Auftriebs durch die Dichtedifferenz $\Delta\rho$

$$F_G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta\rho g \quad (2.15)$$

angenommen werden. Im freien Fall liegt ein Gleichgewicht dieser Kräfte vor, so daß sich aus den Gleichungen 2.14 und 2.15 die gesuchte Geschwindigkeit v_∞ berechnen läßt:

$$v_\infty = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho g r^2}{\eta_c}. \quad (2.16)$$

Gleichung 2.16 zeigt eine lineare Abhängigkeit zwischen v_∞ und r^2 . Die Stokes-Gleichung 2.14 gilt nur für wirbelfreie Strömungen, folglich setzt auch Gleichung 2.16 Wirbelfreiheit voraus. Bei höheren Fallgeschwindigkeiten beginnen sich Ablösewirbel hinter dem Tropfen zu bilden, die sich bei großen Partikeln (sowohl fest wie fluid) mit hoher Geschwindigkeit bis hin zu einem Turbulenzbereich verstärken können, so daß in diesem Regime die Linearität nicht mehr gilt. Brander und Brauer [6] haben Berechnungen über die Wirbelbildung an kugelförmigen Tropfen durchgeführt. So setzt die Wirbelbildung hinter Tropfen erst bei größeren Geschwindigkeiten ein als hinter festen Partikeln. Außerdem tritt bei Fluiden zu diesem äußeren Wirbel ein Gegenwirbel im Tropfen auf, so daß dort als Summe ein stagnierender Bereich vorliegt.

Experimentelle Untersuchungen [42][68][41][49] [83][50][48][14] zeigen deutliche Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit. Thorsen et al. [90] haben sehr ausführlich über ihre Experimente zur Bestimmung der Endgeschwindigkeit von fallenden Tropfen in Abhängigkeit von deren Tropfengröße berichtet. Abbildung 2.2 zeigt stellvertretend den von Thorsen et al. gemessenen Verlauf der Endgeschwindigkeit vom Äquivalentdurchmesser für *o*-Dichlorbenzoltropfen in Wasser, dargestellt durch die offenen Kreise. Die Autoren haben zusätzlich zum Vergleich drei theoretische Kurvenverläufe (Kurven a bis c) eingezeichnet. Kurve a zeigt den Verlauf für starre Kugeln. Bei *o*-Dichlorbenzol als disperse Phase verhalten sich sehr kleine Tropfen mit einem Radius von $r_{Tr} \leq 1$ mm entsprechend wie starre Kugeln, während Bromoform-, Bromethan- und Bromethentropfen bei gleicher Tropfengröße deutlich größere Geschwindigkeiten erreichen. Mit steigendem Tropfendurchmesser weicht die Geschwindigkeit immer weiter vom Verhalten der starren Kugeln ab. Die Scherkraft des vorbeifließenden Mediums erzeugt eine Oberflächenbewegung im Tropfen, da diese im Vergleich zu festen Partikeln eine niedrigere Viskosität haben. Folglich sinkt die Geschwindigkeitskomponente an der Oberfläche nicht auf Null ab und die Fall- oder Steiggeschwindigkeit wird größer als bei unbeweglicher Oberfläche. Da sich die Bewegung in der Oberfläche auf das Tropfeninnere überträgt, erfährt der Tropfen während des Falls eine innere Zirkulation. Hadamard und Rybcynski (siehe Clift et al. [14]) haben als Zirkulation eine Kriechströmung angenommen, woraus sich ein Beschleunigungsfaktor für die Endgeschwindigkeit ergibt, der die Viskosität der dispersen Phase η_d und der kontinuierlichen Phase η_c benutzt:

$$v_\infty = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho g r^2}{\eta_c} \overbrace{\frac{(3\eta_c + 3\eta_d)}{(2\eta_c + 3\eta_d)}}^{\text{Beschleunigungsfaktor}}. \quad (2.17)$$

Es gilt, je viskoser das disperse Medium, desto geringer wird die Strömung in der Oberfläche. Bei Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen verhalten sich Tropfen eher wie starre Partikel. Offensichtlich wird die Bewegungsfreiheit der Grenzschicht durch die Anwesenheit dieser Moleküle

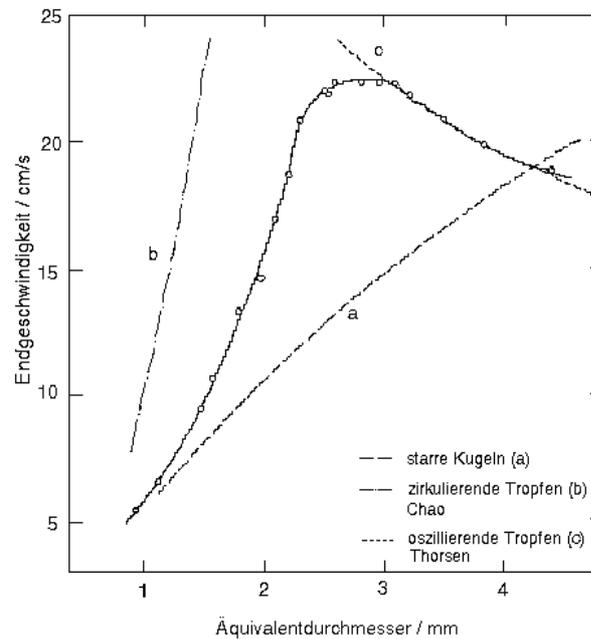


Abbildung 2.2: Endgeschwindigkeit von steigenden o-Dichlorbenzoltropfen in Wasser in Abhängigkeit von deren Größe nach Thorsen et al. [90]

herausgedämpft, obwohl die Grenzflächenspannung niedriger ist als im tensidfreien System, d. h. die Verformbarkeit der Phasengrenze erleichtert werden sollte [17][78]. Als Annahme für Kurve b dient eine vollständig ausgebildete Zirkulationsströmung mit frei beweglicher Grenzfläche. Keines der Meßsysteme von Thorsen et al. erreicht diesen theoretischen Wert, woraus folgt, daß die Zirkulation bei keinem System vollständig ist. Edge und Grant [17] haben bei kleinen zirkulierenden Tropfen einen strahlartigen Kielwasserstrom beobachtet, wohingegen bei größeren Tropfen Pulsation im Kielwasserstrom einsetzt, bis sich die Wirbel zu einer Kette aufreihen. Begründet wird dieses Verhalten aus den starken Druckgradienten um und im fallenden Tropfen, die auch z. B. von Brander und Brauer [6] berechnet wurden. Als Folge dieser Pulsationen beginnt der Tropfen während seines Falls durch das Kontinuum um die horizontale Achse zu oszillieren. Da der Fallwiderstand solcher Tropfen steigt, findet man mit dem Einsetzen der Oszillation ein Maximum der Endgeschwindigkeit, wie in Abbildung 2.2 zu erkennen ist. Kurve c dieser Abbildung zeigt den berechneten Verlauf der Endgeschwindigkeit bei oszillierenden Tropfen. Die gute Übereinstimmung zwischen theoretischer Beschreibung und Experiment deutet auf eine sehr gleichförmige Bewegung hin, die auch bei den anderen von Thorsen et al. vermessenen Stoffsystemen gefunden wird. Steigt der Tropfendurchmesser weiter an, so reißen die Wirbel einzeln vom Tropfen ab und die Fallbahn ändert sich von geradlinig in zick-zack- oder helixförmig. Wird dieses Phänomen mit Systemeigenschaften verknüpft, so finden mehrere Experimentatoren (ältere Literatur von Wallis [95] zusammengefaßt) übereinstimmend, daß ab einer Weberzahl We (siehe Gleichung 2.21) von größer als 4 die geradlinige Bahn verlassen wird. Skelland und Vasti [77] haben in neueren Untersuchungen ihre Ergebnisse nicht über die Weberzahl systematisiert, sondern mit dem Produkt aus Weberzahl und Fluidzahl (siehe Gleichung 2.20), wobei die beiden dimensionslosen Kennzahlen in Abhängigkeit von der Weberzahl unterschiedlich gewichtet werden. Die Änderung der Form des Kielwasserstroms mit steigendem Tropfendurchmesser ist bei Winnikow und Chao [101] in einer beeindruckenden Bildfolge sehr gut dokumentiert.

Gleichzeitig mit dem Auftreten von Zirkulation oder Oszillation ändert sich die Tropfenform von kugelförmig nach ellipsoid. Grace et al. [26] haben aus den experimentellen Daten der Literatur eine graphische Korrelation aus drei dimensionslosen Kennzahlen entwickelt, um die Tropfenform zu systematisieren. Mersmann [59] hat diese Korrelation in für Europa gebräuchlichere dimensionslose Kennzahlen ² umgeformt:

$$\text{Re} = \frac{\rho_c d_e v_\infty}{\eta_c}, \text{ um den Strömungszustand um den Tropfen zu charakterisieren,} \quad (2.18)$$

$$\frac{\text{We}}{\text{Fr}} = \frac{g d_e^2 \Delta \rho}{\sigma}, \text{ die das Verhältnis von Gewichtskraft und Grenzflächenspannung angibt,} \quad (2.19)$$

$$\text{Fl} = \frac{\sigma^3 \rho_c^2}{g \eta_c^4 \Delta \rho}, \text{ die die Stoffeigenschaften der beiden Phasen miteinander verknüpft,} \quad (2.20)$$

wobei die Weber- und Froudezahl folgendermaßen definiert sind:

$$\text{We} = \frac{v_\infty^2 d_e \rho_c}{\sigma} = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Oberflächenkraft}} \quad (2.21)$$

$$\text{Fr} = \frac{v_\infty^2 \rho_c}{d_e g \Delta \rho} = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Gewichtskraft}}. \quad (2.22)$$

Abbildung 2.3 zeigt eine Auftragung der Reynoldszahl Re in Abhängigkeit vom Verhältnis der Weber- zu Froudezahl $\frac{\text{We}}{\text{Fr}}$ mit der Fluidzahl Fl als Parameter unter Angabe von Stabilitätsgrenzen für die einzelnen Tropfenformen von kugelförmig, ellipsoid und kugelkappenförmig, wobei diese Kugelkappen mehr oder weniger große Vertiefungen an der Rückseite haben können, so daß zwischen Pilz- und Schirm- oder echten Kugelkappentropfen unterschieden wird. Außerdem werden auch formveränderliche ("wobbling") Tropfen aufgeführt. Die Kriterien für diese sich während des Fallens ständig formverändernden Tropfen sind:

- große Reynolds-Zahlen, d. h. große Fallgeschwindigkeit v_∞ ,
- kleines bis mittleres Verhältnis von $\frac{\text{We}}{\text{Fr}}$, d. h. große Grenzflächenspannung σ oder kleine Dichtedifferenz $\Delta \rho$ zwischen den beiden Phasen oder kleiner Tropfendurchmesser d_e ,
- große Fluid-Zahl, d. h. große Dichte ρ_c der kontinuierlichen Phase oder kleine Viskosität η_c der kontinuierlichen Phase.

Eine Abschätzung für das verwendete Stoffsystem Wassertropfen in komprimiertem Kohlendioxid ergibt folgende Werte:

$\rho_c = 750 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\Delta \rho = 250 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\text{Re} = 7500$
$\sigma = 30 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$	$v_\infty = 25 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$\frac{\text{We}}{\text{Fr}} = 0,133$
$d_e = 4 \text{ mm}$	$\eta_c = 100 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$	$\text{Fl} = 10^{23}$

²So wird der Kehrwert der Fluidzahl Fl auch als Mortonzahl Mo und das Verhältnis von Weberzahl We zur Froudezahl Fr als Bondzahl Bo bezeichnet.

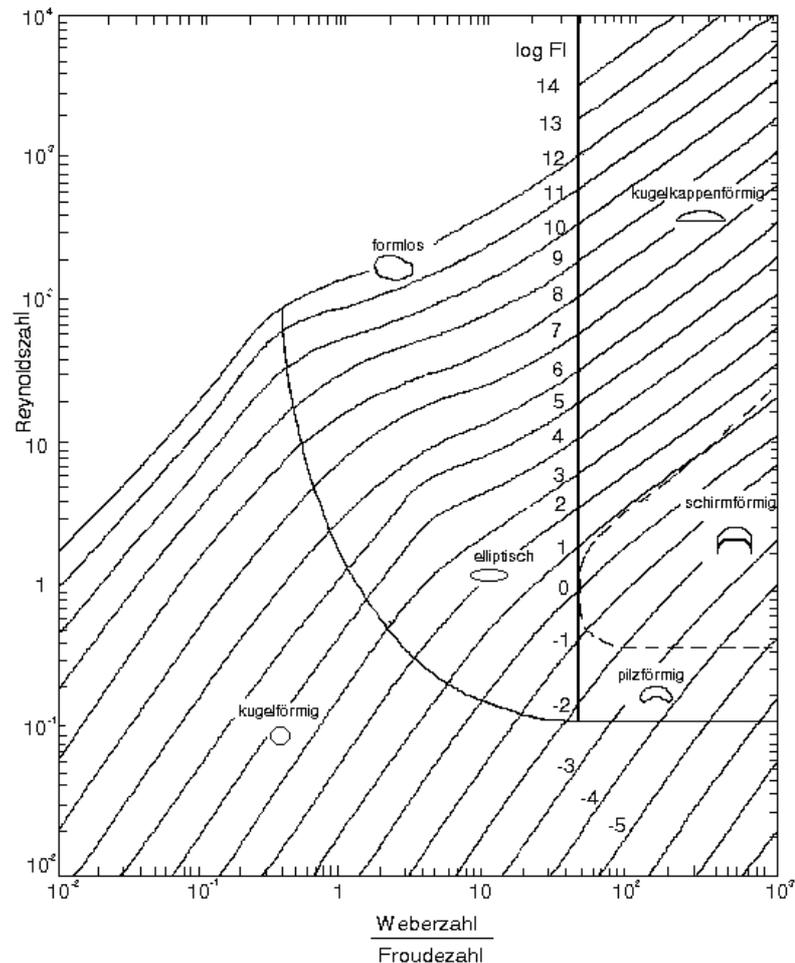


Abbildung 2.3: Reynoldszahl in Abhängigkeit von der Kennzahl We/Fr . Zusätzlich ist die Fluidzahl Fl als weiterer Parameter angegeben. Die Tropfenform ist ein charakteristisches Merkmal für die verschiedenen Bereiche. Abbildung [59] entnommen

Die abgeschätzte Fluid-Zahl ist höher als die in der graphischen Korrelation von Grace et al. angegebenen Werte. Extrapoliert man die Korrelation, so könnte das System entweder kugelförmige oder forminstabile Tropfen ausbilden. Dazu hat Wesch [97] fallende Wassertropfen in Kohlendioxid mit einer Videokamera verfolgt. In der Anfangsstrecke von 10 cm beobachtet man etwas abgeflachte Tropfen, die nach dem Bildungsvorgang um einen mehr oder weniger oblaten Zustand oszillieren. Für diesen Anfangszeitraum ist die Oszillationsfrequenz in Abhängigkeit von der Kohlendioxid-dichte bestimmt worden. Im weiteren Verlauf des Fallens wird der Tropfen formlos ("wobbling") und verläßt seine geradlinige Bahn. Offensichtlich hat er nun seine Endgeschwindigkeit erreicht, während die Oszillation nur im Beschleunigungsregime stattgefunden hat.

2.3 Tropfenbildung

Die Tropfenbildung an einer Kapillarspitze oder an einer Öffnung (z. B. ein Lochsieb) ist ein wichtiger Prozeß für den Stoffdurchgang. Zur Charakterisierung dieses Prozesses ist das Volumen des

abreißenden Tropfens eine notwendige Größe. Bereits 1919 haben Harkins und Brown [32] in ihren Untersuchungen das Gewicht eines fallenden Tropfens bestimmt, um die Grenzflächenspannung des Systems aus dem Kräftegleichgewicht von Grenzflächenkraft F_σ zu Gewichtskraft F_G einschließlich Auftrieb zu bestimmen

$$\text{Gesetz nach Tate: } F_G = \Delta\rho g V_{GG} = 2\pi r_K \sigma = F_\sigma. \quad (2.23)$$

Dieses Kräftegleichgewicht gilt für einen an einer Kapillare mit dem Radius r_K hängenden Tropfen mit dem Gleichgewichtsvolumen V_{GG} , wobei der zuführende Volumenstrom dabei nahezu Null sein muß, damit keine weitere Kraft zum Kräftegleichgewicht berücksichtigt werden muß. Bei einer geringfügigen Vergrößerung des hängenden Tropfens mit dem Gleichgewichtsvolumen V_{GG} beginnt der Ablöseprozeß. Er teilt sich in einen fallenden Tropfen, dessen Volumen über eine Wägung bekannt ist, und einen Resttropfen, der an der Kapillare verbleibt. Für Wasser und Benzol jeweils in Luft sind die Grenzflächenspannung mit alternativen Methoden sehr genau gemessen worden, so daß diese Substanzen als Referenzsysteme verwendet werden. Das Volumen des abreißenden Tropfens wird experimentell ermittelt, das Gleichgewichtsvolumen nach Tate berechnet. Das Verhältnis der beiden Volumina nennt man Harkins-Brown-Faktor ψ und ist abhängig vom Kapillardurchmesser aber unabhängig vom Stoffsystem, was zusätzlich für Tetrachlorkohlenstoff und Dibromethan mit ihren weitaus höheren Dichten (1,59 bzw. 2,178 $\frac{\text{kg}}{\text{l}}$) überprüft wurde. Auf diese Weise können auch für andere Flüssigkeiten die Grenzflächenspannung an Luft unter der Berücksichtigung des Harkins-Brown-Faktors gemessen werden. Bei bekannter Grenzflächenspannung kann aber auch das Volumen des fallenden Tropfens in Abhängigkeit vom Kapillarradius bei unendlich kleinem zuführenden Volumenfluß berechnet werden. Da die Meßergebnisse von Harkins und Brown (Volumen des fallenden Tropfens in Abhängigkeit vom Kapillarradius) nur tabellarisch aufgelistet sind, haben sich andere Autoren daran versucht, sie mit Regression mathematisch zu fassen. So hat z. B. Mori [61] gefunden, daß folgende Anpassung für den Definitionsbereich $d_K \left(\frac{\psi}{V_f}\right)^{\frac{1}{3}} \leq 1,4$ die Meßwerte gut beschreibt:

$$\psi = 0,6 + 0,4 \left[1 - \frac{d_K}{1,4} \left(\frac{\psi}{V_f}\right)^{\frac{1}{3}} \right]^{2,2}. \quad (2.24)$$

Sie enthält den Kapillardurchmesser d_K und das experimentell zu bestimmende Volumen des fallenden Tropfens V_f .

Für die industrielle Technik sind allerdings nicht kleine, sondern große Strömungsgeschwindigkeiten interessant. Deshalb wurde in der Literatur vor allem der Einfluß größerer Strömungsgeschwindigkeiten auf das Tropfenvolumen untersucht. Walters und Marschall [96] haben dazu eine umfangreiche experimentelle Arbeit anhand eines Zweistoffsystems durchgeführt, bestehend aus einem Petroleumlösungsmittel (Amsco Oderless Mineral Spirit) als disperse Phase und Wasser als unbewegtes Kontinuum. Die drei verwendeten Kapillartypen sind als Modelle für verschiedene Dosierungssysteme und deren unterschiedliche Strömungsprofile des zugeführten Fluids zu verstehen:

- eine nicht benetzende Kapillare (Kapillare A) mit parabolischem Strömungsprofil.
- eine Kapillare (Kapillare B), die in eine Kammer mit dem 10fachen des Kapillardurchmessers mündet. Der Flüssigkeitsaustritt erfolgt durch eine Öffnung gleichen Durchmessers wie bei den anderen Kapillaren. Das Strömungsprofil wird experimentell ermittelt.
- zwei benetzende Kapillaren gleichen Außendurchmessers von 4,86 mm, aber mit verschiedenen Innendurchmessern von 3,117 mm für Kapillare C und 2,096 mm für Kapillare D. Aus

diesen Kapillaren strömt die Flüssigkeit im zentralen Bereich mit einem parabolischen Strömungsprofil aus, am benetzenden Rand mit einer Geschwindigkeit von Null.

Abbildung 2.4 zeigt die Abhängigkeit des Tropfenvolumens von der Flußrate der dispersen Phase. Bei kleinen Volumenflüssen bis $20 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ verhalten sich alle Kapillaren gleich, das Volumen des ab-

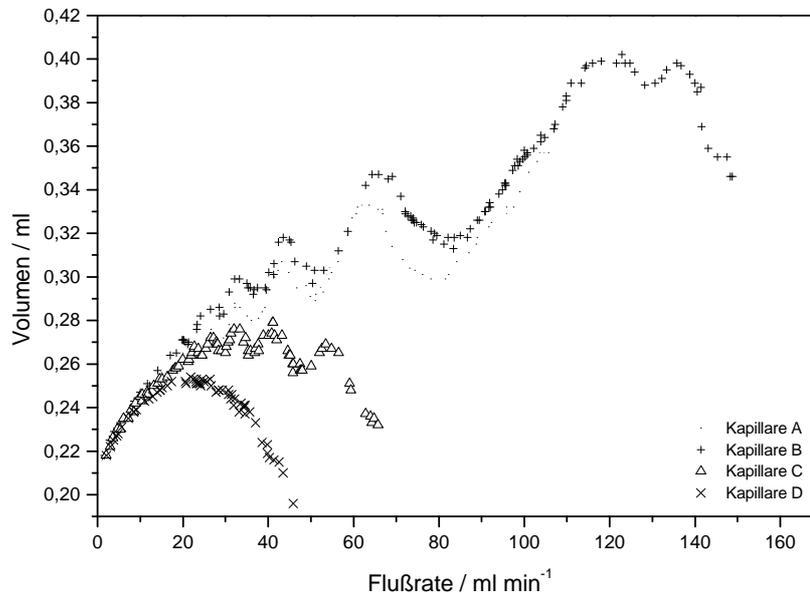


Abbildung 2.4: Abhängigkeit des Volumens eines steigenden Tropfens von der Förderrate der dispersen Phase bei Normalbedingungen in einem Flüssig-Flüssig-System nach Walters und Marschall [96]. Die Beschreibung der Kapillartypen erfolgt im Text.

reißen Tropfens ist unabhängig vom Kapillartyp und wächst fast linear an. Im Vergleich dazu messen Haynes et al. [34] bei deutlich kleineren Absolutvolumina ($0,002 \text{ ml} \leq V_{Tr} \leq 0,15 \text{ ml}$) und kleineren Bildungsgeschwindigkeiten ($\leq 4 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$). Sie finden eine Abhängigkeit der Volumina von der Benetzbarkeit der Kapillarmaterialien, das heißt vom Kontaktwinkel, den die disperse Phase mit dem Kapillarmaterial ausbildet. Die benetzenden Kapillaren C und D aus Abbildung 2.4 erreichen das Volumenmaximum bei kleinen Flüssen, so daß bei größeren Fließgeschwindigkeiten die Tropfen deutlich kleiner sind als die bei den nicht benetzenden Kapillaren. Die hohe Dichte an Meßpunkten zeigt unerwartete Oszillationen im Volumen bei steigender Flußrate für die Kapillaren A bis C. Andere Autoren haben wohl ein ähnliches Verhalten bereits gemessen, haben aber in ihren Daten keine Oszillationen aufgrund ihrer geringeren Datenbasis interpretiert. Um dieses Phänomen näher kennenlernen zu können, haben die Autoren die Tropfenbildung mit einer Hochgeschwindigkeitskamera verfolgt. Sie beobachten beim Abreißen eine "Streckung" des Tropfens, d. h. es bildet sich ein Hals. Im Moment des Abreißen teilt sich der Tropfen in den fallenden und einen an der Kapillare verbleibenden Resttropfen, der wie ein Gummiband zurückschnellt und eine Kugelkappe ausbildet, um eine möglichst kleine Oberfläche einzunehmen. Dadurch gerät der Resttropfen in sehr starke Schwingung. Ist die Bildungszeit klein genug, so daß sich die Oszillation bis zum Abriß des nachfolgenden Tropfens noch nicht herausgedämpft hat, ist dem Ablösevorgang die Oszillation überlagert. Der kinetischen Kraft durch den zuführenden Strom wird eine Geschwindigkeitskomponente aus der Oszillation hinzugefügt (im Fall des gestreckten Zustands) bzw. abgezogen (im Fall des gestauchten Zustands). Im maximal gestreckten Zustand genügt eine geringere Menge an zugeführter Flüssigkeit, um den Tropfen abreißen zu lassen, als im gestauchten Zustand.

Zur Verringerung des experimentellen Aufwands sind einige Arbeiten erfolgt, um das Volumen des abreißenden Tropfens vorausberechnen zu können. Es wirken verschiedene Kräfte bei der Bildung: Gewichtskraft (einschließlich Auftriebskraft), Grenzflächenspannung, kinetische Kraft, Reibungskraft. Narayanan et al. [64] sind der Meinung, daß dieses komplexe Wechselspiel von Kräften am besten mit Hilfe von dimensionslosen Kennzahlen beschrieben werden kann. Das Verhältnis aus Äquivalentdurchmesser d_f des fallenden Tropfens und Kapillardurchmesser d_K ist eine Funktion folgender Parameter:

$$\frac{d_f}{d_K} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}, \text{Re}, \text{We}, \text{Fr}\right). \quad (2.25)$$

Aus Literaturwerten und den von den Autoren gemessenen Daten sind die zugehörigen Konstanten angepaßt worden, so daß man zu folgender Gleichung kommen kann:

$$\frac{d_f}{d_K} = 6,203 \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^{0,096} \text{Re}^{-0,056} \text{We}^{-0,222} \text{Fr}^{0,27}. \quad (2.26)$$

Gleichung 2.26 gilt für Kapillardurchmesser von $1 \text{ mm} \leq d_K \leq 7,5 \text{ mm}$. Abweichungen gibt es besonders für große Werte von $\frac{d_f}{d_K}$ und bei höherer Viskosität der kontinuierlichen Phase ($> 150 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Wenn auch diese drei dimensionslosen Kennzahlen alle vier wichtigen Kräfte miteinander ins Verhältnis setzen, so können mechanistische Details nicht berücksichtigt werden.

Für einen mit kontinuierlicher Fließgeschwindigkeit gebildeten, nicht benetzenden Tropfen schlagen Tudose und Crstea [92] einen vierstufigen Mechanismus vor. Für jeden Schritt werden die vier wirkenden Kräfte mit Hilfe von geometrischen Überlegungen ausgedrückt. Durch die Aufnahme der Tropfenbildung mit einer Hochgeschwindigkeitskamera, kann die Tropfengeometrie angenähert werden. Der erste Schritt beinhaltet das Wachstum der Kugelkappe bis zur Halbkugel, d. h. bis der Radius mit dem Kapillarinnenradius identisch wird. Im zweiten Schritt wird der Radius größer als der Kapillarinnendurchmesser, der Tropfen wächst aber immer noch kugelsymmetrisch, da die Grenzflächenspannung überwiegt. Im dritten Schritt wird die Kugelsymmetrie verlassen und der Tropfen verlängert sich, wodurch der Grenzflchenspannungsanteil am Kapillaraustritt parallel zur Schwerkraft größer wird und damit die zusätzliche Masse wieder aufwiegt. Man kann den Tropfen in zwei Hälften zerlegen. Der untere Teil wird weiterhin durch eine Halbkugel gebildet, auf die ein halbes Ellipsoid gesetzt wird, wobei die kleine Halbachse dem Kugelradius entspricht. In der vierten Stufe verlängert sich die obere Hälfte weiterhin, so daß dieser Teil nicht mehr ausschließlich durch ein Ellipsoid beschrieben werden kann. Ersetzt man die Ellipsoidkappe durch ein Hyperboloid, so erreicht man eine sehr gute Übereinstimmung mit den Tropfenbildern. Gleichzeitig nähert sich der Winkel zwischen Kapillarstirnseite und Tropfenoberfläche am Kapillaraustritt immer mehr einem rechten Winkel, mit dessen Erreichen die vierte Stufe endet. Danach schnürt sich der Tropfen ein, es herrscht kein Kräftegleichgewicht mehr, der Tropfen reißt ab. Da sich dieser Vorgang selbst beschleunigt und damit nur eine sehr kurze Zeit dauert, fließen nur noch geringe Mengen disperse Phase in den Tropfen, wodurch das Tropfenvolumen nicht mehr beeinflusst wird. Mit dieser Kräftebilanz sind Literaturdaten und von den Autoren bestimmte Daten für kleine Flüsse ($\leq 1 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$) vorausberechnet worden und liefern eine gute Übereinstimmung. Bei kleiner Grenzflächenspannung zwischen disperser und kontinuierlicher Phase oder sehr großer Öffnung kann Schritt zwei (Tropfenradius wird größer als die Kapillaröffnung) nicht erreicht werden. Die Ausbildung des Ellipsoids, wie sie hier beschrieben ist, ist nicht möglich, so daß die Tropfenbildung nach einem anderen Mechanismus verläuft. In der Literatur sind keine weiteren Hinweise auf das Abreißverhalten solcher Systeme gefunden worden.

2.4 Grenzflächenspannung

Zwei Flüssigkeiten werden durch eine Phasengrenzfläche voneinander getrennt, die makroskopisch wie eine Fläche erscheint und deren Volumen normalerweise gegen die Kernphase vernachlässigt werden kann. Betrachtet man diesen Bereich mikroskopisch, so besteht er aus mehreren Molekülschichten, d. h. die Grenzfläche hat eine endliche Ausdehnung. Die Moleküle an der Phasengrenze erfahren eine resultierende Kraft ins Phaseninnere, weshalb die Grenzfläche sich zu minimieren sucht. Es bedarf also Energie, um die Phasengrenze zu vergrößern, die Grenzflächenenergie oder Grenzflächenspannung genannt wird. Je nach den vorliegenden intermolekularen Wechselwirkungen zu beiden Seiten der Phasengrenze unterscheidet sich die Grenzflächenspannung, d. h. es ist eine Systemeigenschaft, die von beiden Phasen und deren Aggregatzustand beeinflusst wird. Zur Bestimmung der Grenzflächenspannung sind eine ganze Reihe von Methoden bekannt, die in der Literatur [1] beschrieben werden. Für Messungen unter Druck hat sich besonders die Methode des hängenden Tropfens bewährt [100][97]. Die Geometrie eines an einer Kapillare hängenden Tropfens wird durch die Grenzflächenspannung und die Dichtedifferenz zwischen Tropfen- und Umgebungsphase bestimmt, weshalb aus der Kontur eines Tropfens die Grenzflächenspannung ermittelt werden kann. Ausgehend von der Young-Laplace-Gleichung zur Berechnung der Druckdifferenz Δp über eine gekrümmte (mit den beiden Hauptradien r_1 und r_2) Grenzfläche mit der Grenzflächenspannung σ

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right).$$

Unter Zuhilfenahme der Kugelsymmetrie in der unteren Tropfenhälfte und durch Ersetzen der Druckdifferenz erhält man eine Differentialgleichung, die das Tropfenprofil beschreibt und die nur numerisch gelöst werden kann. Als gutes Maß für die Tropfenform stellt sich das Verhältnis zweier geometrischer Größen dar, die leicht ermittelt werden können:

$$S = \frac{d_s}{d_e}, \quad (2.27)$$

wobei d_e der Durchmesser am Äquator und d_s der Durchmesser der "Selected Plane" ist, die durch Abtragen des Äquatordurchmessers vom Scheitelpunkt erhalten wird. Ist die Grenzflächenspannung σ bekannt und wird für dieses System S gemessen, so kann nach folgender Gleichung die Größe $H(S)$ angepaßt und tabelliert werden:

$$\sigma = g\Delta\rho \frac{d_e^2}{H(S)}. \quad (2.28)$$

Misak [60] hat die von verschiedenen Autoren tabellierten Werte zu einer Reihenfunktion zusammengefaßt. Der Definitionsbereich von S erstreckt sich von $0,33 \leq S \leq 1$, woraus sich ergibt, daß der Äquatordurchmesser größer sein muß als der Kapillardurchmesser.

2.5 Stoffsystem Wasser/Kohlendioxid

2.5.1 Löslichkeit

Zur Charakterisierung des verwendeten Stoffsystems sind Löslichkeitsdaten aus der Literatur für die drei binären Stoffsysteme $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CO}_2/\text{Phenol}$ bzw. $\text{H}_2\text{O}/\text{Phenol}$ und anschließend für das ternäre System aufgeführt.

2.5.1.1 Binäres System Wasser/Kohlendioxid

Wasser und Kohlendioxid sind im für die Extraktion relevanten Bereich unter 373 K nur begrenzt miteinander mischbar, d. h. die Mischungslücke ist vergleichsweise groß. Die Abbildungen 2.5 und 2.6 zeigen die Löslichkeitsgrenzen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Auf der wasserreichen Seite erhöht sich die Löslichkeit von 5 bis 10 MPa (je nach Temperatur) stark, danach hat der Druck einen geringeren Einfluß als die Temperatur. Auf der kohlendioxidreichen Seite bilden die Messungen von Wiebe [99] ein Minimum in der Löslichkeit mit steigendem Druck. King et al. [47] messen nur bei höheren Drücken. Die Absolutwerte bei 298 K der beiden Autoren sind nicht in Übereinstimmung, das gilt sowohl für die wasser- wie auch für die kohlendioxidreiche Seite. Die für die Berechnungen in der vorliegenden Arbeit nötigen Löslichkeitsdaten sind der Arbeit von Wiebe [99] entnommen, da dessen Messungen einen größeren Temperaturbereich abdecken und daraus die gesuchten Werte durch Interpolation erhalten werden können.

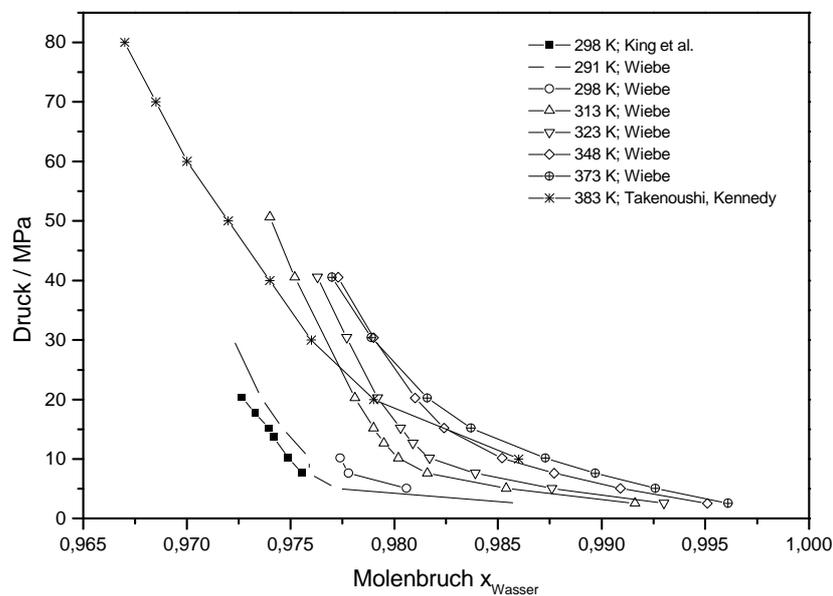


Abbildung 2.5: Löslichkeit des Kohlendioxids in Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur auf der wasserreichen Seite. Die offenen Symbole sind von Wiebe [99] gemessene Daten, die geschlossenen Symbole sind Daten, die der Arbeit von King et al. [47] entnommen sind. Mit einem Stern gekennzeichneten Daten sind von Takenoushi und Kennedy [85] gemessen worden.

2.5.1.2 Binäres System Wasser/Phenol

Die in Abbildung 2.7 aufgeführten Meßdaten sind dem Tabellenwerk von Stephen und Stephen [81] entnommen und zeigen die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Phenol in Wasser. Es ist eine deutliche Zunahme der Löslichkeit zu beobachten. Die Druckabhängigkeit der Löslichkeit im verwendeten Druckintervall ist bisher noch nicht gemessen worden, wobei aber auch keine oder nur geringfügige erwartet wird.

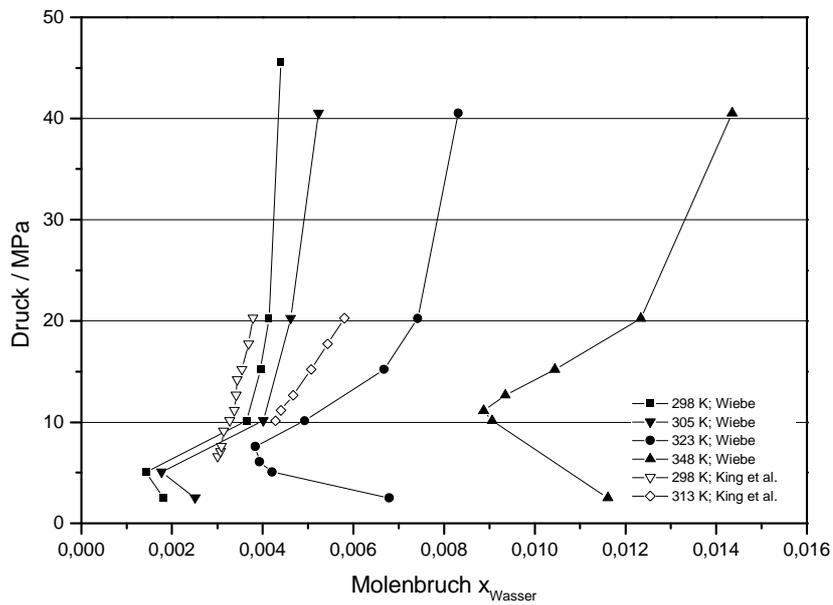


Abbildung 2.6: Löslichkeit des Wassers in Kohlendioxid in Abhängigkeit von Druck und Temperatur auf der kohlendioxidreichen Seite. Die gefüllten Symbole stellen Daten aus der Arbeit von Wiebe [99] dar, die offenen Symbole sind Daten, die der Arbeit von King et al. [47] entnommen sind.

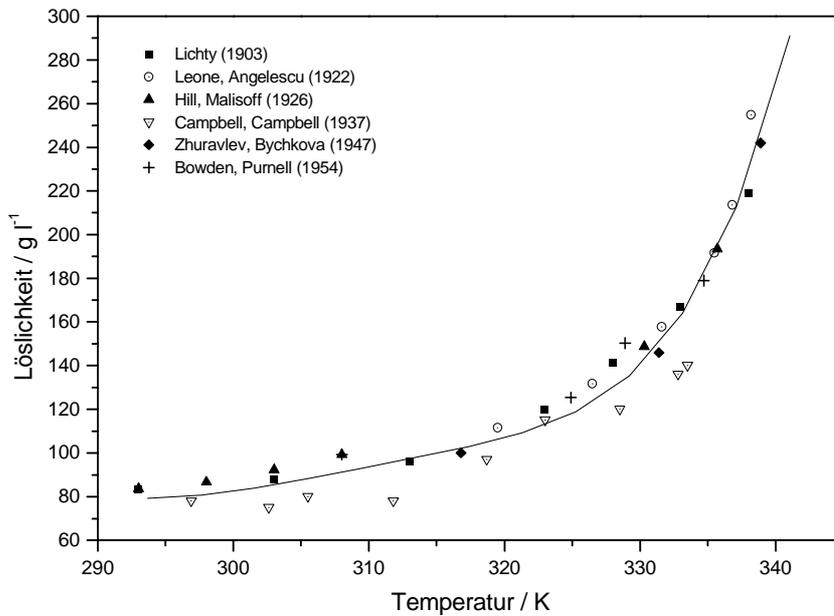


Abbildung 2.7: Löslichkeit von Phenol in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur; Daten sind dem Tabellenwerk von Stephen und Stephen [81] entnommen

2.5.1.3 Binäres System Kohlendioxid/Phenol

In Abbildung 2.8 ist anhand der Meßdaten von van Leer und Paulaitis [52] die Löslichkeit von Phenol in Kohlendioxid dargestellt. Bei 309 K ist Kohlendioxid nur in geringem Maße fähig, Phenol aufzunehmen, was sich auch bei Druckerhöhung kaum ändert, wohingegen bei 333 K eine deutliche Abhängigkeit vom Druck zu beobachten ist. Insgesamt ist die die Löslichkeit von Phenol nicht oder nur kaum größer als von Wasser in Kohlendioxid.

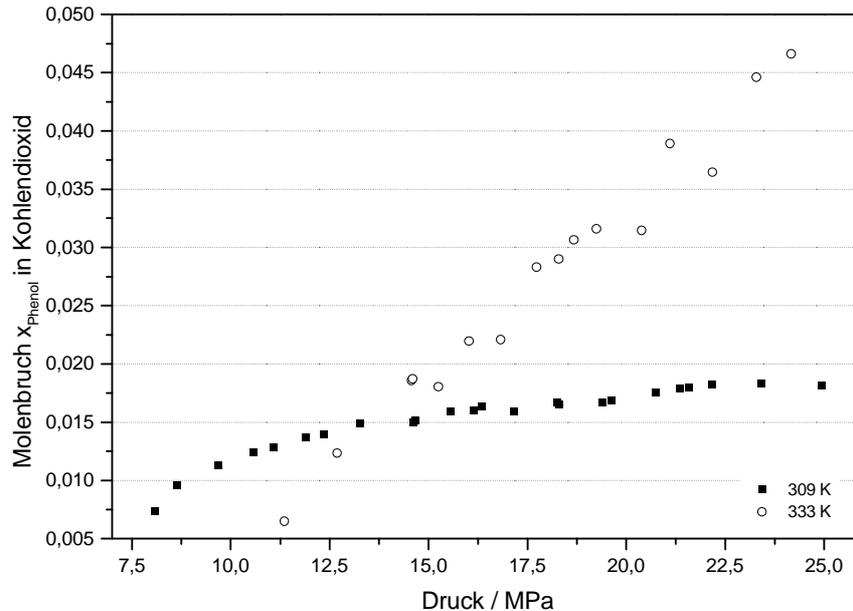


Abbildung 2.8: Löslichkeit von Phenol in überkritischem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck für zwei Temperaturen (nach van Leer und Pauleitis [52])

2.5.1.4 Ternäres System Wasser/Kohlendioxid/Phenol

Abbildung 2.9 zeigt Messungen von Brudi et al. [8], die die Druckabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Phenol im Zweiphasensystem Wasser/überkritisches Kohlendioxid für verschiedene Temperaturen veranschaulicht. Bei niedrigen Drücken wird der Verteilungskoeffizient mit steigender Temperatur kleiner, parallel wird auch die Kohlendioxidichte kleiner, d. h. gasähnlicher. Bei den höheren Drücken ist die Kohlendioxidichte in allen Fällen bereits sehr hoch und damit ähnlich zu einer Flüssigkeit. Entsprechend findet man auch mit steigender Temperatur einen höheren Verteilungskoeffizienten. Insgesamt betrachtet hat Phenol aber nicht die Tendenz eine Phase besonders zu bevorzugen, da der Verteilungskoeffizient sich um 1 bewegt.

2.5.2 Dichte

Abbildung 2.10 zeigt die Druckabhängigkeit der Reinstoffdichten von Wasser und Kohlendioxid. Im ausgewählten Druck- und Temperaturfenster variiert die Kohlendioxidichte stark mit den äußeren Bedingungen, während Wasser vernachlässigbare Veränderungen erfährt. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dichtedifferenz der beiden Phasen, die in die Grenzflächenspannung und damit in die Tropfengröße eingeht, wird ausschließlich vom Kohlendioxid bestimmt. Die Wasserdichten sind mit Hilfe der Steam Tables [82] und die Kohlendioxidichten nach Span und Wagner

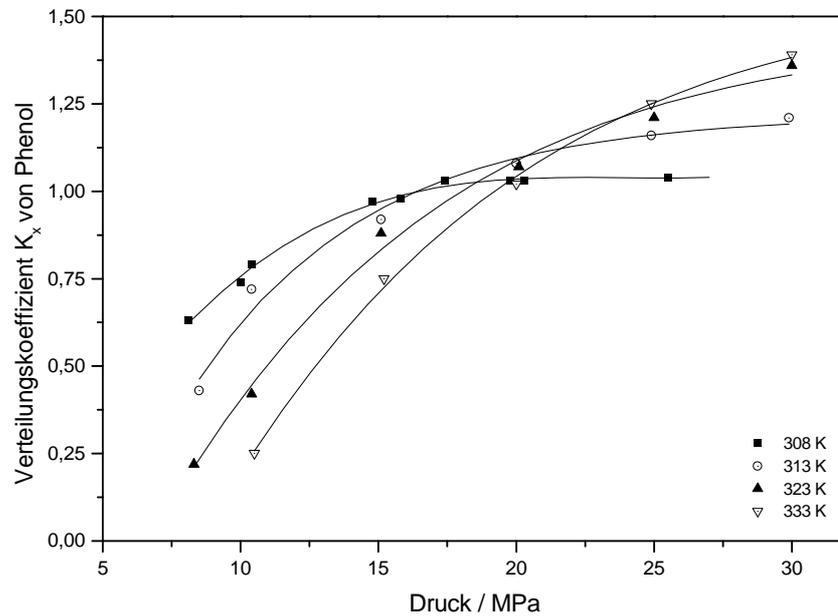


Abbildung 2.9: Verteilungskoeffizient von Phenol im Zweiphasensystem Kohlendioxid/Wasser für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck (nach Brudi et al. [8])

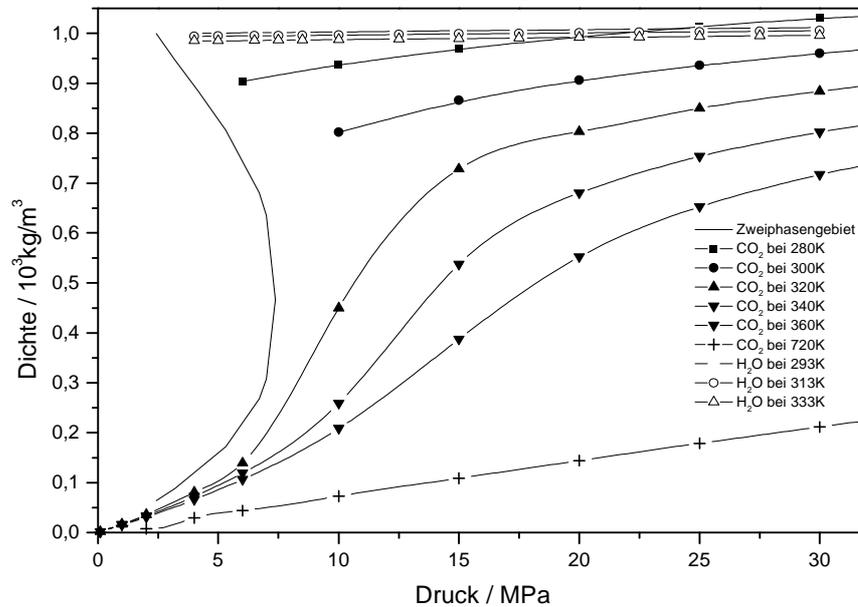


Abbildung 2.10: Reinstoffdichten für Wasser [82] und Kohlendioxid [79] in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

[79] ermittelt. In der Literatur sind keine Werte für die Dichte von mit Wasser gesättigtem Kohlendioxid zu finden, weshalb für die kohlendioxidreiche Seite die Reinstoffwerte verwendet werden. Außerdem ist nicht zu erwarten, daß die geringe Menge an Wasser die Kohlendioxidichte stark beeinflusst, weshalb der Fehler als vernachlässigbar betrachtet wird. Auf der wasserreichen Seite sind für niedrige Temperaturen bis 298 K von King et al. auch die Sättigungsdichten gemessen worden. Durch das Einlösen von Kohlendioxid erhöht sich die Wasserdichte, so daß die Gemischdichte bis zu 2% größer ist als die Reinstoffdichte. Im höheren Temperaturbereich sind bislang unveröffentlichte Daten von Tegetmeier et al. [86] vorhanden. Cibulka et al. [13] haben Gemischdichten

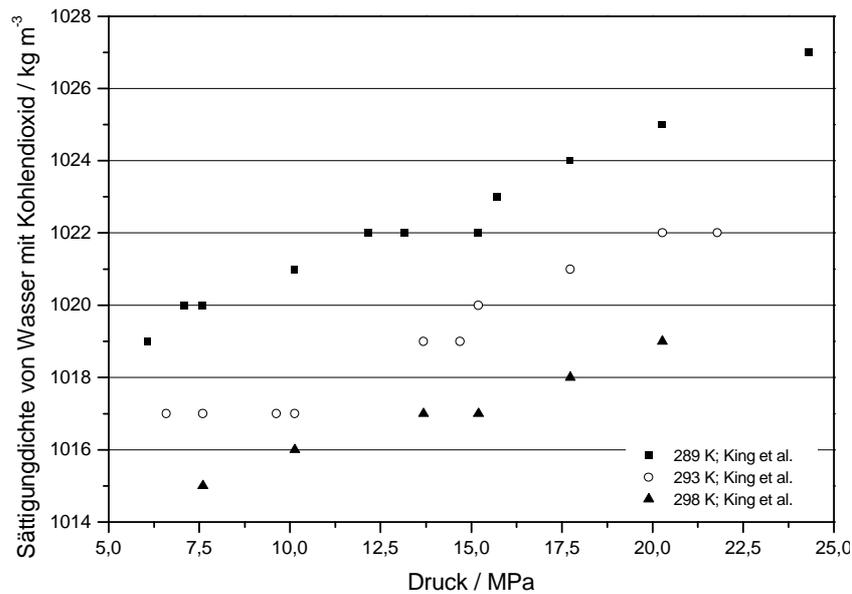


Abbildung 2.11: Sättigungsdichte von Wasser mit Kohlendioxid in Abhängigkeit von Temperatur und Druck nach Messungen von King et al. [47]

für wäßrige Lösungen unter anderem auch mit Phenol gemessen. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Konzentration von etwa $3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ führt zu keiner meßbaren Dichteänderung, so daß die Reinstoffdichten einzusetzen sind.

2.5.3 Viskosität

Wie auch die Dichte des Kohlendioxids unter Druck stark ansteigt und flüssigkeitsähnlich wird, so folgt auch die Viskosität diesem Verhalten. Die Abbildungen 2.12 und 2.13 zeigen die Viskosität der beiden Reinstoffe in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Für Wasser und überkritisches Kohlendioxid erkennt man eine deutliche Temperaturabhängigkeit unter den gewählten Bedingungen, für beide Systeme erniedrigt sich die Viskosität um die Hälfte bei einer Temperaturerhöhung von 293 K auf 333 K. Die Druckabhängigkeit der Viskosität verhält sich ähnlich wie die Dichte, für Wasser findet man keinen Einfluß, während Kohlendioxid zäher wird. Wie die Dichten sind auch die Viskositäten aus den Steam Tables [82] bzw. von Span und Wagner [79] übernommen. Betrachtet man die Absolutwerte für die beiden Medien, so zeigt sich ein erheblicher Unterschied, da Wasser eine um den Faktor 10 größere Viskosität besitzt als überkritisches Kohlendioxid. Entlang der Zweiphasenlinie liegt neben gasförmigem Kohlendioxid mit einer Viskosität von $15 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ auch flüssiges Kohlendioxid mit $53 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ (beide bei 300 K) vor [30]. Das überkritische Kohlendi-

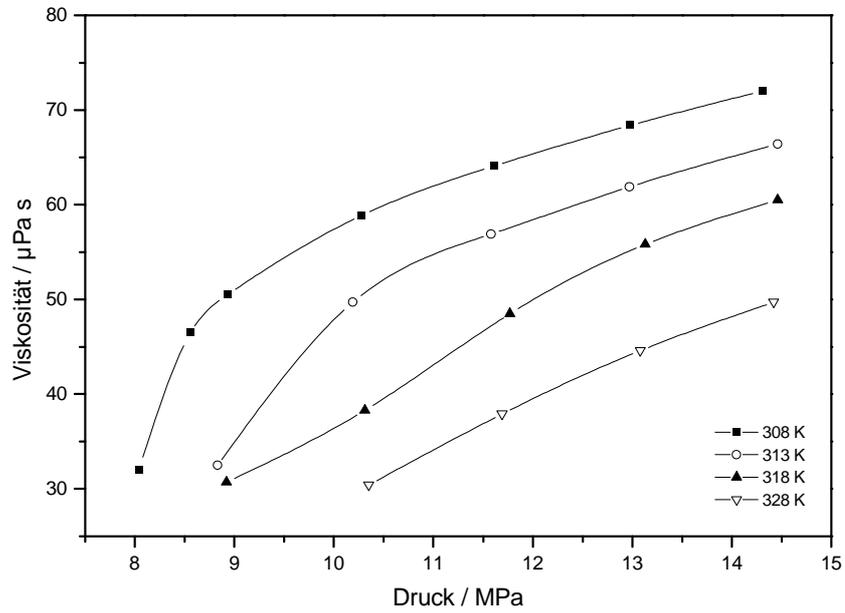


Abbildung 2.12: Viskosität von Kohlendioxid in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [79]

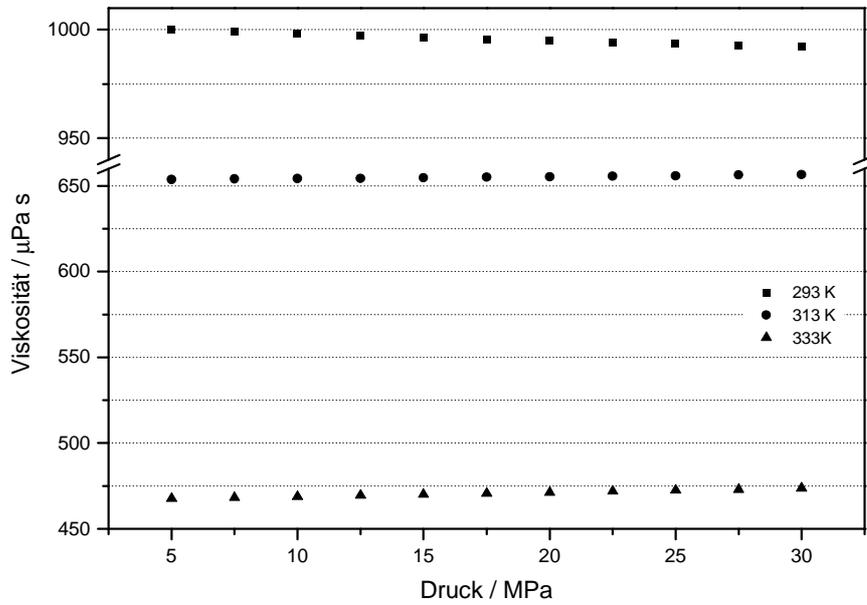


Abbildung 2.13: Viskosität von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [82]

Substanz	Diethylether	Methanol	Ethanol	Pentan	Benzol	Quecksilber	Wasser
Viskosität / $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$	224	544	1074	224	604	1520	1002

Tabelle 2.1: Vergleich der Viskosität für verschiedene Flüssigkeiten bei 298 K (nach Handbook of Chemistry and Physics [30])

oxid verhält sich also eher wie das flüssige Kohlendioxid. Aber im Vergleich zu Flüssigkeiten (bei Normaldruck) ist die Viskosität eher gering, was man aus Tabelle 2.1 erkennen kann. Da in einer technischen Extraktion das überkritische Kohlendioxid vor allem eine Flüssigkeit ersetzt, ist die auch bei höheren Drücken geringere Viskosität ein deutlicher Vorteil.

2.5.4 Diffusionskoeffizient

Für die Auswertung wird als Transporteigenschaft der Diffusionskoeffizient der verschiedenen Systeme benötigt. Erwartungsgemäß nimmt der Diffusionskoeffizient von Phenol mit der Temperatur zu und zwar sowohl in Kohlendioxid (Abbildung 2.14) wie auch in Wasser (Abbildung 2.15). Mit steigendem Kohlendioxiddruck und damit steigender Dichte wird der Diffusionskoeffizient D von Phenol in Kohlendioxid kleiner. Auch der Vergleich der Koeffizienten von Phenol in den beiden beteiligten Phasen zeigt deutlich den Unterschied in den Dichten der Kernphasen. So diffundiert Phenol in Kohlendioxid mehr als zehnmal schneller als in Wasser. Beträgt der Wert des Diffu-

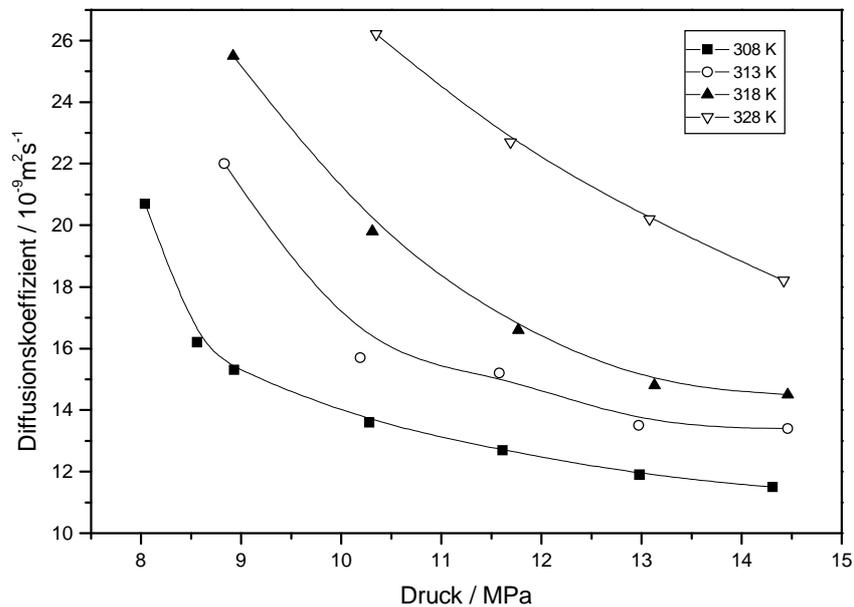


Abbildung 2.14: Diffusionskoeffizient von Phenol in Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Kohlendioxiddruck und Temperatur [51]

sionskoeffizienten von Phenol in Wasser $0,898 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ bei 298 K [65], so erhöht sich dieser Wert für Kohlendioxid in Wasser auf $1,92 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ bei 298 K und Normaldruck [29]. Für das Zweistoffsystem Wasser/Kohlendioxid sind leider keine weiteren Daten über den Diffusionskoeffizienten zu finden, und auch die umfangreiche Übersicht von Suárez, Medina und Bueno [84] gibt für Wasser in Kohlendioxid keine Literaturstelle an.

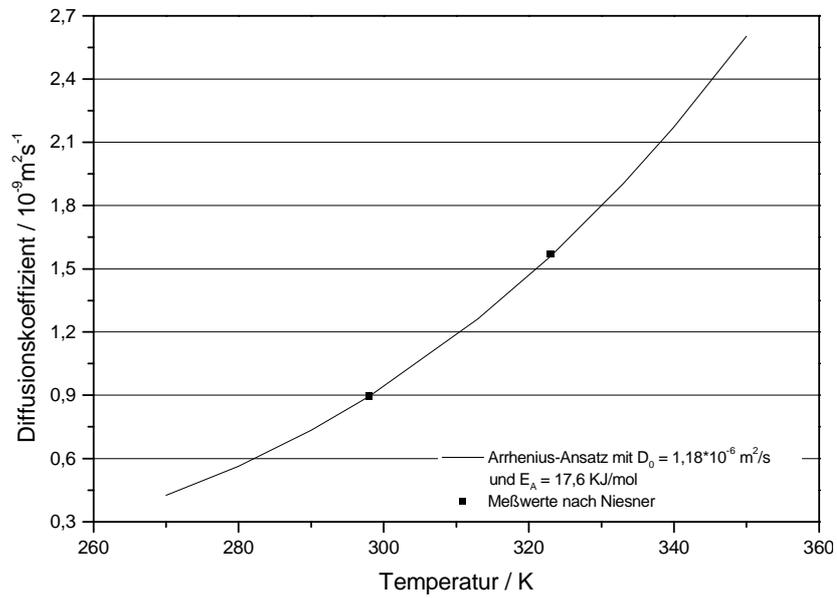


Abbildung 2.15: Diffusionskoeffizient von Phenol in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur bei Normaldruck (Meßwerte nach Niesner [65])

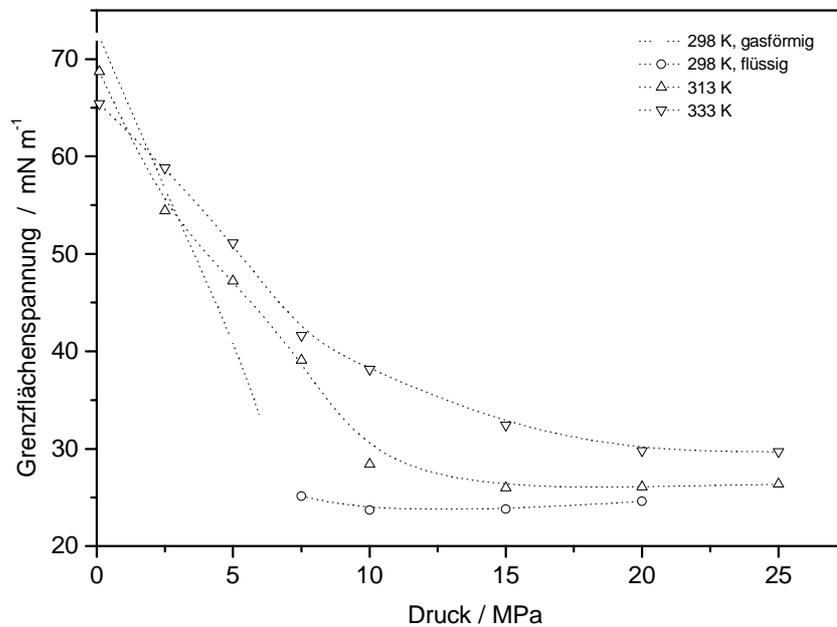


Abbildung 2.16: Grenzflächenspannung im Zweistoffsystem Wasser/Kohlendioxid in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (nach Wesch et al. [98])

2.5.5 Grenzflächenspannung

Abbildung 2.16 zeigt den Verlauf der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit vom Druck. Bis zum Erreichen des kritischen Drucks von reinem Kohlendioxid sinkt die Grenzflächenspannung auf einen Wert von etwa $30 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ ab. Viele organische Substanzen wie Toluol ($27,93 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ [29]), Chloroform ($26,67 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ [29]) oder auch längerkettige Kohlenwasserstoffe wie Oktadekan ($27,87 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ [29]) weisen an Luft ähnliche Werte auf. Mit steigendem Kohlendioxiddruck wird die Energie kleiner, die benötigt wird, um die Grenzfläche zu vergrößern. Umgekehrt bedeutet dies, daß die Kraft, die einen hängenden Tropfen an einer Kapillare hält mit steigendem Druck kleiner wird. Gleichzeitig wird auch die Dichtedifferenz kleiner, so daß der Auftrieb größer wird. In der Summe wird bei gleicher Temperatur das Tropfenvolumen größer, bevor der Tropfen von der Kapillare abreißt.

3 Experimente

3.1 Meßmethode

Die vorliegende Arbeit beschreibt zum einen den Stofftransport im binären System Wasser/Kohlendioxid und zum anderen die Extraktion von Phenol aus einer wäßrigen Lösung mit Hilfe von Kohlendioxid. In beiden Fällen dient das Wasser als disperse Phase, d. h. der Stofftransport wird an wäßrigen Tropfen in einem CO₂-Kontinuum untersucht, das während der Extraktion nicht gerührt oder gepumpt wird, sich also in Ruhe befindet. Im Falle des binären Systems wird der Fortgang des Prozesses ausschließlich über die Änderung des Tropfenvolumens mit der Zeit beobachtet. Um die Kinetik des Phenoltransports messen zu können, muß die Zeitabhängigkeit der Konzentration im Tropfen oder in der kontinuierlichen Phase ermittelt werden. Im gewählten Meßsystem beträgt das Verhältnis von Tropfen- zu Kolonnenvolumen ca. 1 : 1000. Deshalb läßt sich die Konzentrationsänderung nur im Tropfen sinnvoll bestimmen und die Konzentration im Kohlendioxid kann vernachlässigt werden.

Ursprünglich sollten die Messungen zur Phenolextraktion an fallenden Einzeltropfen durchgeführt werden. Jedoch erforderte die heftige Eigendynamik der Tropfen beim Fallen und die dadurch hervorgerufenen Störungen, statt des fallenden, den an einer Kapillare hängenden und damit genau definierten Einzeltropfen zu wählen. Die Erfahrungen, die zu dieser Entscheidung führten, sollen hier und im Kapitel 3.2.1 Meßanordnung beschrieben werden.

3.1.1 Fallender Tropfen

Für die Experimente am fallenden Tropfen wird wäßrige Phenollösung bekannter Konzentration mit kleiner Flußrate gefördert, so daß sich an einem Kapillarende, das in einen Autoklaven ragt, kontinuierlich einzelne Tropfen bilden und abreißen. Diese Tropfen fallen frei durch das Kohlendioxidkontinuum und werden in einem Trichter am Kolonnenfuß aufgefangen. Dem austretenden Wasserstrom wird eine Probe entnommen und die Phenolkonzentration off-line mit Hilfe der UV-Spektroskopie bestimmt. Aus der geförderten Menge an Ausgangslösung und der Zahl der abgerissenen Tropfen kann das mittlere Volumen eines Tropfens und unter der Annahme der Kugelsymmetrie auch die Austauschfläche näherungsweise bestimmt werden. Die zeitliche Abhängigkeit wird durch Variation der Fallhöhe und damit der Verweilzeit in der Kolonne erreicht.

3.1.2 Hängender Tropfen

Am hängenden Tropfen sind das binäre System Wasser/Kohlendioxid und das ternäre System Wasser/Kohlendioxid/Phenol untersucht worden.

Im Falle des binären Systems wird ein Wassertropfen am Ende einer Kapillare in mit Wasser gesättigtem bzw. ungesättigtem Kohlendioxid gebildet und mit einer Videokamera beobachtet. Ein aufgenommenes Bild stellt eine Tropfenprojektion dar und unter Annahme der Rotationssymmetrie kann daraus das Tropfenvolumen berechnet werden. Aus der Änderung des Tropfenvolumens mit

der Zeit wird der Stofftransport von Wasser in Kohlendioxid (bei ungesättigtem Kohlendioxid) und von Kohlendioxid in Wasser (bei gesättigtem Kohlendioxid) bestimmt.

Für das ternäre System wird an einem Kapillarende ein Tropfen aus wäßriger Phenollösung bekannter Konzentration gebildet und bleibt während einer definierten Kontaktzeit im mit Wasser gesättigten Kohlendioxid hängen. Während dieser Zeit wird er fotografiert, so daß sich Tropfenvolumen und -oberfläche ermitteln lassen. Nach Ablauf der Kontaktzeit wird der Tropfen zum Abreißen gebracht, fällt dabei in einen Trichter und wird mit reinem Wasser ausgespült. Die ausströmende Lösung wird in einen Meßkolben entspannt. Anschließend wird die Phenolkonzentration dieser Lösung mit Hilfe der UV-Spektroskopie gemessen. Auf diese Art wird jeder Tropfen einzeln untersucht und somit eine Summation über eine größere Tropfenzahl vermieden. Im Unterschied zum fallenden Tropfen sind also sowohl die Austauschfläche wie auch die Kontaktzeit genau bekannt.

3.2 Meßanordnung und Durchführung

Die Dichte von Kohlendioxid wird von Parametern wie Druck und Temperatur stark beeinflußt und bleiben deshalb während einer Messung konstant. Der Druck wird mit einem Membrandruckaufnehmer mit Dehnungsmeßstreifen (WIKA, Klingenberg, Modell 891.23.510) ermittelt, die Temperatur mit Thermoelementen Ni-CrNi (eigene Werkstatt) bestimmt. Zur Thermostatisierung der Kolonne und aller Zu- und Ableitungen einschließlich aller Ventile ist die Anlage in ein Plexiglasgehäuse eingebaut, das mittels eines Lufterhitzers (Leister, Kägiswil/Ch, Typ 10'000 S) temperiert werden kann. Die damit maximal erreichbare Temperatur liegt bei 343 K. Die Anlage kann bis mindestens 30 MPa betrieben werden.

3.2.1 Fallender Tropfen

Die gesammelten Erfahrungen und Ergebnisse am fallenden Tropfen sollen im folgenden kurz beschrieben werden. Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau der Meßapparatur. Zur Erzeugung des Arbeitsdrucks wird Kohlendioxid (AGA, Reinheit 4.5) aus einer Druckgasflasche mit Hilfe eines Kompressors (A) (NWA, Modell PM 101) in die Apparatur gepumpt. Da Wasser und Kohlendioxid geringfügig gegenseitig löslich sind (siehe Kapitel 2.5.1.1), wird zum Vorsättigen das Kohlendioxid durch einen mit Wasser gefüllten Behälter (B) im Kreis geleitet. Dadurch wird verhindert, daß der Tropfen während des Kontaktes an Volumen verliert und unbekannte Konzentrationsänderungen hervorgerufen werden würden. Eine HPLC-Pumpe (Latek, Eppelheim, Modell P402) (C) fördert die phenolhaltige Ausgangslösung (Phenol, Merck, Darmstadt, Reinheit p. a.) bekannter Konzentration aus der Vorlage (D) kontinuierlich gegen den Kohlendioxiddruck in die Kolonne (E). Die Förderleistung der Pumpe wird durch Wägung der Vorlage ermittelt. Die Flußrate muß dabei so gewählt werden, daß am Kapillarende einzelne Wassertropfen abreißen, wenn sie eine kritische Größe erreicht haben, und durch das unbewegte CO₂-Kontinuum fallen. Im Kolonnenfuß werden die Tropfen mit Hilfe eines Glastrichters gesammelt und kontinuierlich aus der CO₂-Atmosphäre entfernt. Das Ausschleusen der Tropfen aus der Kohlendioxidumgebung sollte möglichst schnell erfolgen, damit die Kontaktzeit der beiden Phasen nur aus Tropfenbildung und -fall besteht. Aus dem abfließenden Wasserstrom, der sich aus der Summe der abreißenen Tropfen bildet, wird mit Hilfe eines 6-Wege-2-Positionsventils (Valco, Schenk/Ch, Modell C6UW)(F), wie sie auch in der HPLC eingesetzt werden, eine Probe von 100 mm³ Volumen entnommen und mittels UV-Spektrometrie analysiert.

Die Kolonne besteht aus mehreren einzelnen Segmenten (=Schüsse) mit einer Länge von 20 cm und einem Innendurchmesser von 15 mm, die über teflondichtete Flansche miteinander verbunden sind, sowie Deckel und Boden, durch die alle Zu- und Ableitungen geführt werden. Daraus

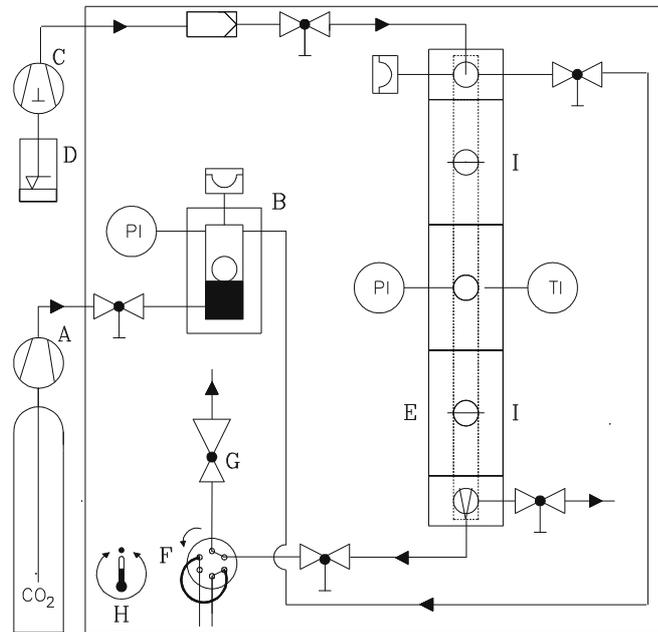


Abbildung 3.1: Skizze zum Versuchsaufbau für Messungen am hängenden Tropfen

resultiert eine maximale Gesamtlänge von 130 cm und ein Gesamtvolumen von etwa 230 ml. Sämtliche Schüsse (aus Titan) und Flansche (aus Edelstahl) sind in der institutseigenen Werkstatt gefertigt worden. Durch diese Bauart kann die Kolonnenlänge und damit die Kontaktzeit einfach variiert werden. Außerdem sind in jedem Schuß ein Paar gegenüberliegende, runde Fenster (Sitect, Maur/Ch, Fenstereinheit mit O-Ring Dichtung) aus Leukosaphir mit einem Durchmesser von 12 mm über teflondichtete Konen druckdicht eingeschraubt. Zwei Lichtschrankenpaare (Leuze, Owen-Teck) (I) werden an zwei Fensterpaaren befestigt, um die Zahl der fallenden Tropfen und deren Geschwindigkeit zu ermitteln. Die Sensoren haben eine Länge von 20 mm und eine Breite von 0,5 mm, so daß die gesamte Fensterbreite erfaßt werden kann, wenn die Lichtschranke genau gegenüber stehen. Beschränkt durch die Fenstergröße bleibt zu beiden Seiten der Lichtschranke nur jeweils ein Spalt von 1,5 mm, die nicht beobachtet werden können. Da die Tropfen im System Wasser/komprimiertes Kohlendioxid im Durchmesser nicht kleiner als 2,5 mm werden, wird also jeder Tropfen gezählt, der durch die Kolonne fällt. Aus der Gesamttropfenzahl und der Menge der geförderten Lösung, die durch Wägung der Vorlage auf der Ansaugseite der HPLC-Pumpe ermittelt wird, kann das mittlere Tropfenvolumen und aus der Phenolbestimmung mittels UV-Spektroskopie die mittlere Konzentration im Einzeltropfen errechnet werden. Das erste Lichtschrankenpaar, das etwa 20 cm unterhalb des Kapillarendes angebracht ist, zählt die Tropfen und startet die Stoppuhr, das zweite Paar ist etwa 20 cm oberhalb des Glastrichters befestigt und stoppt die Uhr. Die Ausgangslösung wird kontinuierlich mit einer Flußrate von $1 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ gefördert, woraus sich eine Tropfenabreißfrequenz von etwa 1 Tropfen pro 6 bis 7 s ergibt. Der Volumenstrom ist so gewählt, daß sich keine zwei Tropfen gleichzeitig in der Meßstrecke aufhalten. Ist nach 5 s das zweite Signal nicht ausgelöst, so wird die Stoppuhr manuell zurückgesetzt, um die nachfolgenden Tropfen erfassen zu können. Abbildung 3.2 zeigt beispielhaft eine gemessene Fallzeitverteilung. Man erkennt, daß für die gewählten Bedingungen von 323 K und 10,5 MPa etwa 83% der gezählten Tropfen eine Fallzeit von 3,0 bis 3,2 s aufweisen. Bei einem Abstand von 78 cm zwischen den Lichtschrankenpaaren ergibt sich eine mittlere Fallgeschwindigkeit von $25 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$. Von den 852 Tropfen, die in der Meßzeit

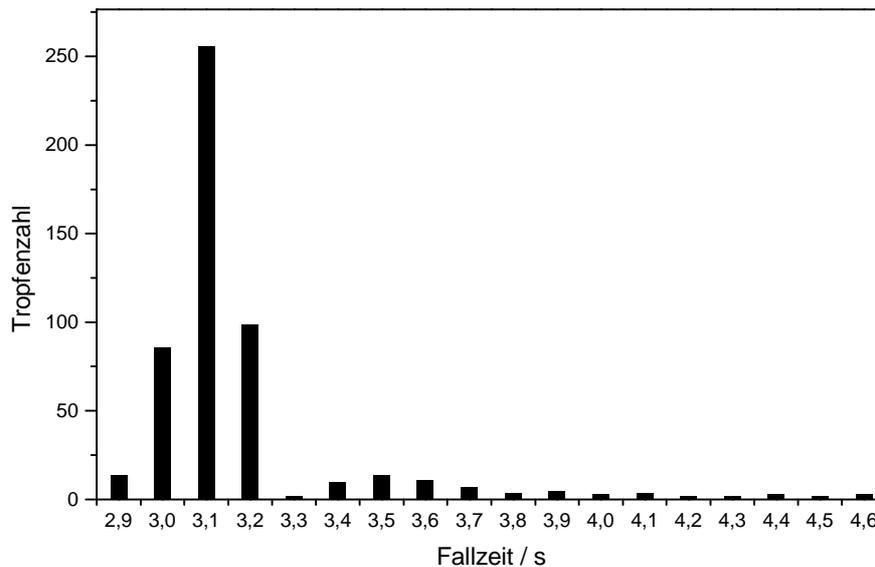


Abbildung 3.2: Fallzeitverteilung bei 323 K und 10,5 MPa für 531 erfaßte Tropfen bei einer Gesamtzahl von 852 Tropfen

von der Kapillare abgerissen sind, haben 531 beide Signalschranken passiert. 300 Tropfen haben nur die erste, 21 nicht einmal die erste Schranke passiert. Diese Messungen zeigen eindeutig, daß mindestens 30% das zweite Signal nicht mehr auslösen, d. h. der Tropfen hat die Wand berührt und läuft an ihr entlang. Außerdem kann man sich eine Reflexion an der Wand vorstellen, so daß der Tropfen seinen Weg zwar fortsetzen kann, aber eine längere Fallzeit benötigen würde. Die langen Kontaktzeiten und auch Fallzeiten von weniger als 1 s können Artefakte sein, die sich dann ergeben, wenn ein an der Wand abrollender Tropfen durch Koaleszenz groß genug ist, um den Kontakt zwischen den Lichtschranken zu unterbrechen. Die Ursache dieses Verhaltens liegt in der regellosen Spiralbewegung des fallenden Tropfens, die immer dann auftritt, wenn eine Weber-Zahl von 4 überschritten wird (siehe Kapitel 2.2, Seite 17). Diese Unregelmäßigkeiten führen dazu, daß der Strom im Kolonnenfuß nicht kontinuierlich abfließt. Um dieses Problem zu lösen, sind verschiedene Varianten zur Flußregulierung getestet worden. Diese Varianten und deren Beurteilung sollen im folgenden aufgelistet werden:

1. Der Vordruckregler von Dräger Tescom (Lübeck, Serie 26-1700) kann solch kleine Flüsse, die teilweise zweiphasig sind, nicht mehr ohne Druckschwankungen verarbeiten, wodurch entweder die Kontaktzeit der Wassertropfen nicht mehr definiert bleibt, weil sie sich sehr lange im Trichter aufhalten, oder beim Öffnen zuviel CO_2 ausströmt.
2. Die Justierung eines Nadelventils von Autoclave Engineers mit Mikrometerschraube erweist sich deshalb als unpraktisch, weil der Abfluß nicht kontinuierlich ist.
3. Der Druckregler von Rheodyne (Cotati/USA, Modell 7037) arbeitet nicht druckkonstant.
4. Der Trichterinhalt wird mit einer weiteren HPLC-Pumpe (Latek, Eppelheim, Modell P400) abgesaugt und gegen ein Überströmventil (Nupro, Willoughby/USA, Serie R3A) gepumpt, wobei etwa 1 MPa Druckdifferenz aufgebaut wird. Auch hier ist der nicht kontinuierliche Abfluß problematisch, da dann CO_2 -Blasen in den Pumpenkopf gelangen, wodurch die Förderung zum Erliegen kommt.

5. Die einzige erfolgreich getestete Regulierung erreicht man mit dem Vordruckregler von Jasco (Groß-Umstadt, Modell 8081), da dieser Regler sehr empfindlich auf Druckänderungen, die auch schon beim Bilden der Tropfen am Kapillarende erzeugt werden, reagiert. Dabei kann der Abfluß ein- oder zweiphasig sein. Allerdings gilt auch hier: Je geringer die CO_2 -Dichte wird, desto schwächer wird die Drucksensitivität. Mit Hilfe dieses Vordruckreglers ist trotzdem eine sehr brauchbare Füllstandskontrolle im Glastrichter möglich.

All diese experimentellen Probleme führen dazu, daß für einen Großteil der Tropfen weder eine definierte Kontaktzeit noch Oberfläche angegeben werden kann. Auch die Messung der Endgeschwindigkeit ist mit den vorhandenen Mitteln nur unzureichend, da die tatsächliche Fallstrecke nicht bekannt ist. Außerdem gelangen auch die Tropfen, die an der Wand abgerollt sind, in den Glastrichter, womit sie die Konzentration des abfließenden Wasserstroms beeinflussen. Aufgrund dieser Schwierigkeiten ist eine sinnvolle Interpretation der zu messenden Konzentrationsverläufe nicht möglich, weshalb die folgenden Versuche am hängenden Tropfen durchgeführt wurden.

3.2.2 Hängender Tropfen

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf den Messungen am hängenden Tropfen. Abbildung 3.3 zeigt den Aufbau der Meßapparatur, der im folgenden anhand des ternären Systems (Was-

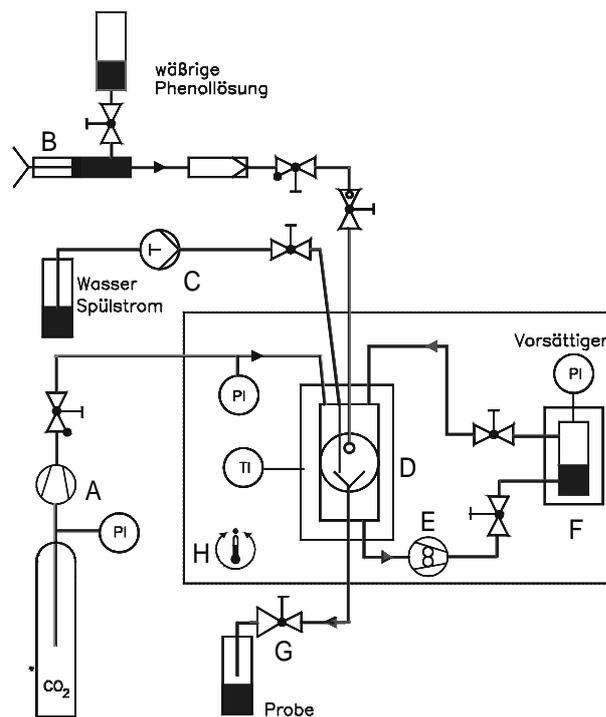


Abbildung 3.3: Skizze der Meßapparatur für hängende Tropfen

ser/Kohlendioxid/Phenol) beschrieben wird. Der Arbeitsdruck wird mit Hilfe des Kompressors (A) (NWA, Lörrach) erzeugt. Zusätzlich kann das Kohlendioxidinventar mit Hilfe einer Zahnradpumpe (E) (Micropump, Washington/USA, Modell 1805C) isobar umgepumpt werden. In diesem Umpumpkreislauf befindet sich der CO_2 -Sättiger (F), der teilweise mit Wasser gefüllt ist, um auch hier eine Volumenverkleinerung des hängenden Tropfens zu verhindern. Dies ist für den gewählten

Aufbau entscheidend, da die Kontaktzeiten im Vergleich zu den fallenden Tropfen erheblich zu verlängern sind. Nachdem die anfängliche Strömung durch die Tropfenbildung abgeklungen ist, tritt keine weitere aufgezwungene Konvektion auf. Ist man an den Stoffdurchgangsvorgängen während dieser Periode interessiert, so muß die erforderliche Kontaktzeit erhöht werden, um diesen langsameren Prozeß verfolgen zu können. Daher werden statt einer Verweilzeit von höchstens 5 s bei fallenden Tropfen nun 20 min angestrebt. Der Tropfen wird an einer Edelstahlkapillare mit 0,1 mm Innen- und 1/16" Außendurchmesser mit Hilfe einer Handspindelpresse (Sitec, Maur/Ch, Modell mit 7,5 ml Kolbenhub) gebildet. Er verbleibt für eine gewählte Verweilzeit, die über eine Stoppuhr bestimmt wird, im Kohlendioxid. Dabei wird die Stoppuhr bereits gestartet, wenn das Wasser aus der Kapillare austritt, d. h. die gesamte Tropfenbildungsphase ist in der Kontaktzeit enthalten. Nach Ablauf der Kontaktzeit wird der Tropfen zum Abreißen gebracht, indem Ausgangslösung nachgefördert wird. Ist die Gleichgewichtsgröße überschritten, reißt der Tropfen ab und fällt in einen Glastrichter, der sich in etwa 20 mm Abstand vom Kapillarende befindet. Da der Trichter direkt mit Wasser mit Hilfe einer HPLC-Pumpe (Latek, Eppelheim, Modell P402) gespült werden kann, wird jeder abgerissene Tropfen einzeln über einen Vordruckregler (Jasco, Groß-Umstadt, Modell 8081) in einen 5 ml Meßkolben entspannt. Die Kolonne selbst besteht nur noch aus zwei Schüssen, wobei sich das Gesamtvolumen aus etwa 70 ml Kolonnenvolumen und 160 ml Sättigervolumen zusammensetzt. Boden und unterer Schuß stammen noch aus der Apparatur für fallende Tropfen, der obere Schuß (aus Edelstahl) wurde neu gebaut. Der neugebaute Schuß bildet Deckel und Schuß in einem Stück. Außerdem ist eine andere Fensterkonstruktion verwendet worden. Statt der kleinen runden Saphirfenster sind nun ovale Fenster von 104 mm Länge, 34 mm Breite und 20 mm Dicke aus Borsilikat (Ludwig Mohren KG, Aachen, Typ LM 55) über Graphitdichtungen (Kempchen, Oberhausen, Typ RS1E1) angeflanscht. Dadurch kann nicht nur das Kapillarende, sondern auch der Glastrichter beobachtet werden. Während der Kontaktzeit wird der Tropfen fotografiert, um dessen Oberfläche und Volumen bestimmen zu können. Die Aufnahme erfolgt mit einer Videokamera (Sony, SSC-C350P), die Digitalisierung wird durch eine Framegrabberkarte (IML) durchgeführt und im Bildverarbeitungsprogramm OPTIMAS (Stemmer, München)¹ verarbeitet, so daß Einzelbilder auf einer Festplatte gespeichert werden können. Als Beleuchtungsquelle im Gegenlicht reicht eine einfache Neonröhre aus, da durch den Einbau der langen Fenster eine bessere Ausleuchtung erzielt wird.

Der beschriebene Versuchsaufbau ist sowohl für das untersuchte binäre wie auch für das ternäre System geeignet. Im Falle des binären Systems vereinfacht sich der Versuchsablauf dahingehend, daß die off-line Analytik nicht benötigt wird. Der Tropfen wird am Kapillarende gebildet und während seiner Kontaktzeit in bestimmten Abständen fotografiert, so daß das Volumen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit bekannt ist.

Wie oben erwähnt, muß im ternären System der hängende Tropfen nach Ablauf der Kontaktzeit zum Abreißen gebracht werden, wozu eine unbekannt Menge Ausgangslösung nachgefördert werden muß. Diese zudosierte Menge muß ermittelt werden können, damit die Auswertung der Meßgrößen sinnvoll ist und interpretiert werden kann. Dazu sind zwei Lösungsansätze versucht worden, die beide in den folgenden Kapiteln 3.2.2.1 und 3.2.2.2 beschrieben werden.

3.2.2.1 Probeninjektion

Statt einer Phenollösung bekannter Konzentration wird in der Handspindelpresse Wasser gefördert. In diesen zuführenden Strom wird nahe dem Kapillarende eine konzentrierte, wäßrige Phenolprobe

¹OPTIMAS dient sowohl zur Bildbearbeitung wie z. B. Verbesserung des Kontrasts durch Anwendung von Filtern, Fehlfarben und zur Auswertung von Bildern, z. B. Auszählen mit verschiedenen Merkmalen, Ermittlung von Längen, Flächen und Volumina.

mit Hilfe eines HPLC-Probenaufgabeventils injiziert. Das Probevolumen soll vollständig bis zum Kapillarende transportiert werden, wofür aber nur soviel Wasser benötigt werden darf, um genau einen Tropfen am Kapillarende zu bilden. Damit wird die Ausgangskonzentration erst im Tropfen erreicht. Diese Art der Erzeugung der Ausgangskonzentration hat zwei gewichtige Vorteile:

1. Es wird reines Wasser zum Nachdrücken verwendet, d. h. die Phenolmenge im Tropfen nach Ablauf der Kontaktzeit wird nicht verändert.
2. Das Wasser kann mit CO_2 vorgesättigt werden, damit der Prozeß des eindringenden Kohlendioxids den Transport des Phenols aus dem Tropfen heraus nicht beeinflussen kann.

Zur Überprüfung, wie praktikabel diese Idee ist, werden einige Vorversuche durchgeführt. Üblicherweise wird in der HPLC eine Probe mit definiertem Volumen über ein 6-Wege-2-Positionsventil (Valco, Schenk/Ch, Modell E2C6W) injiziert. Das Volumen wird durch die Größe der *externen* Probeschleife (Innendurchmesser = 0,1 mm) vorgegeben und beträgt in diesem Fall bei einer Länge von 190 mm $1,5 \text{ mm}^3$. Am Ende der Kapillare, die aus diesem Ventil austritt und in den Autoklaven hineinragt, wird der Tropfen aufgehängt. Sie besitzt bei einem Innendurchmesser von 0,127 mm und einer Länge von 150 mm ein Volumen von etwa $1,8 \text{ mm}^3$, das als eine Art von Totvolumen zwischen Injektion und Kapillarspitze, an der der Tropfen aufgehängt wird, verstanden werden kann. Im Vergleich dazu hat ein Tropfen, der bei 10 MPa und 313 K von der Kapillare abreißt, etwa ein Volumen von 50 mm^3 . Es ist für die Interpretation der Meßergebnisse wichtig zu untersuchen, wann und wie dieses injizierte Probevolumen im aufgehängten Tropfen erscheint. Dazu werden Versuche im drucklosen Zustand (Tropfenvolumen etwa 25 mm^3) mit einem einfachen Versuchsaufbau, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, durchgeführt. Die Probeschleife wird mit einer Schlauchpumpe (Abimed,

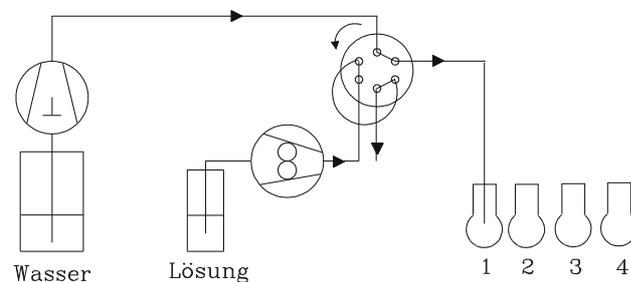


Abbildung 3.4: Skizze zum Versuchsaufbau, um das Verhalten des Probevolumens in Vorversuchen zu testen

Langenfeld, Gilson Miniplus 3) mit einer wäßrigen Rhodamin B-Lösung (Fluka, Buchs/Ch, reinst) gefüllt und durch Umschalten in den von der HPLC-Pumpe erzeugten Wasserstrom injiziert. Der erste sich am Kapillarende bildende Tropfen sollte den Farbstoff enthalten. Um diese Bedingung zu überprüfen, werden die Tropfen getrennt gesammelt und zwar der jeweils erste Tropfen in einem Meßkolben 1, der zweite in Kolben 2 und so fort. In Abbildung 3.5 sind die gemessenen Extinktionen für die ersten vier Tropfen nach der Injektion in einem UV-Chromatogramm aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß trotz des großen Spülvolumens nur 60% des dosierten Farbstoffs im ersten Tropfen erscheinen. Selbst wenn man berücksichtigt, daß unter Druck etwa doppelt so große Tropfen auftreten, so verbleiben etwa 15% noch in der Kapillare, die beim Nachdrücken in den Tropfen gelangen. Leider zeigt sich bei Reproduktionsversuchen, daß dieser Wert zwischen 10 und 25% schwankt, wodurch die Ausgangskonzentration von Phenol im hängenden Tropfen nur sehr ungenau bekannt wäre. Aus diesem Grund wird auf die Injektion mittels einer *internen* Probeschleife

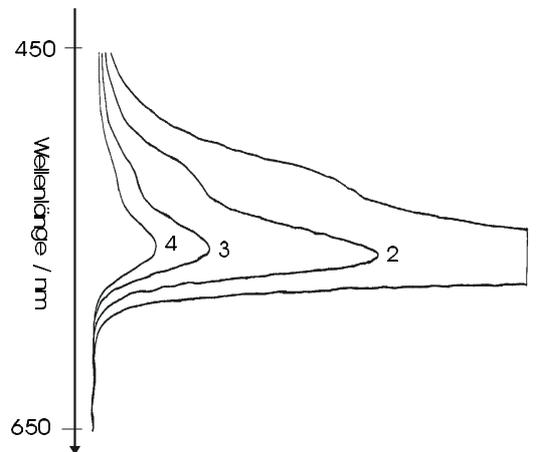


Abbildung 3.5: UV-Spektren der Rhodamin B-Lösungen der ersten vier Tropfen nach der Probeninjektion bei einer externen Probeschleife

zurückgegriffen. Statt des 6-Wege-Ventils handelt es sich hierbei um ein 4-Wege-2-Positionsventil (Valco, Schenk/Ch, Modell E2C4W), wobei im Rotor die Probeschleife mit definiertem Volumen in Form einer Vertiefung eingraviert ist. Die Überprüfung des Volumens ergibt $0,67 \text{ mm}^3$ statt der angegebenen $0,5 \text{ mm}^3$. Bei gleichem Versuchsaufbau (Abbildung 3.4) erhält man ein etwas anderes Bild als 3.5. Das Resultat ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Hier werden im ersten Tropfen 95%

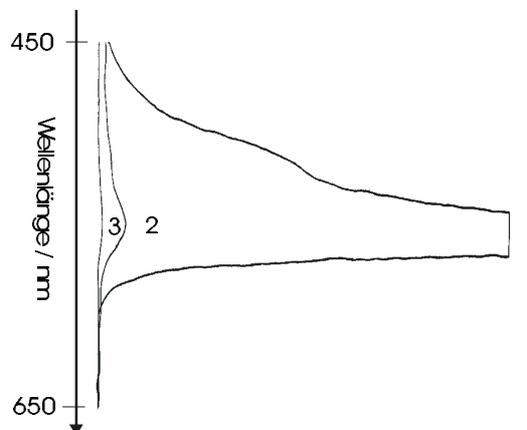


Abbildung 3.6: UV-Spektren der Rhodamin B-Lösungen der ersten vier Tropfen nach der Probeninjektion bei einer internen Probeschleife

des dosierten Farbstoffs wiedergefunden, etwa 4,5% im zweiten und 0,5% im dritten, so daß im vierten Tropfen die Farbstoffkonzentration unter die Nachweisgrenze gesunken ist. Zieht man auch hier wieder in Betracht, daß der Tropfen unter Druck größer wird, so kann man erwarten, daß nur unwesentliche Mengen in der Kapillare verbleiben.

Zur Bestätigung dieses Ergebnisses wird in den ersten Extraktionsversuchen mit Kohlendioxid der phenolhaltigen wäßrigen Lösung ein interner Standard zur Kontrolle zugesetzt, der nicht durch CO_2 extrahiert werden kann wie z. B. anorganische Salze. Ausgewählt wurde als Standard Natriumbromid (Merck, Darmstadt, suprapur), da sich das Bromid auch in niedrigen Konzentrationen

noch leicht über Anionenchromatographie quantifizieren läßt. Die sich im Tropfen ausbildende Ausgangskonzentration an Phenol kann dadurch über zwei Methoden ermittelt werden.

1. Aus dem Volumen der Probeschleife und der Phenolkonzentration der injizierten Lösung ergibt sich die zudosierte Stoffmenge, bezogen auf das Tropfenvolumen, erhält man die Ausgangskonzentration im Tropfen.
2. Da das Bromid vollständig im Tropfen verbleibt, errechnet sich die Ausgangsphenolkonzentration aus der gemessenen Bromidionenkonzentration, dem Tropfenvolumen und dem Verhältnis von Bromid zu Phenol in der injizierten Lösung.

Ein Vergleich der erhaltenen Werte zeigt, daß die über die Größe der Probeschleife gerechneten Werte nach Methode 1 immer größer sind. Da in Methode 2 der Injektionsvorgang mitberücksichtigt wird, bedeutet dies, daß sich im Tropfen nicht der gesamte Inhalt der Probeschleife wiederfindet. Außerdem werden für verschiedene Tropfen ähnlicher Größe sehr unterschiedliche Bromidionenkonzentration gemessen. Das kann nur dann erklärt werden, wenn man davon ausgeht, daß das Spülen der Probeschleife bei der Tropfenerzeugung nicht reproduzierbar verläuft, wodurch ein Teil der phenol- und bromidhaltigen Lösung in der Kapillare zurückbleibt. Damit ist der Wert der Ausgangskonzentration nur unzureichend bekannt. Deshalb wurde auf eine neue Auswertemethode zurückgegriffen.

3.2.2.2 Volumendifferenzmethode

Der neue Lösungsansatz ist mit folgender Überlegung verbunden. Die Spindelpresse enthält bereits die Lösung mit der gewünschten Ausgangskonzentration, so daß diese wichtige Größe genau bekannt ist. Nach Ablauf der Kontaktzeit wird zum Abreißen des Tropfens phenolhaltiges Wasser nachgefördert, dessen Volumen bestimmt werden muß, um die wahre Konzentration nach der Extraktionszeit zu erhalten. Kennt man das Volumen des fallenden Tropfens, so ist auch das zudosierte Volumen bekannt. Fallende Tropfen sind nur mit einer Hochgeschwindigkeitskamera und lichtstarkem Objektiv konturenscharf zu erhalten, da die Belichtungszeit wegen der starken Oszillation beim Fallen nur kurz sein darf und die Beleuchtung des Autoklaveninnenraums aufgrund der starken Reflexionen nur spärlich erfolgen darf. Deshalb werden in einem separaten Versuchsteil, nachdem die hängenden Tropfen untersucht worden sind, Tropfen mit kleiner Bildungsgeschwindigkeit erzeugt und kurz vor dem Abreißen fotografiert. Das aufgenommene Bild soll einen Tropfen zeigen, der an der Austrittsöffnung der Kapillare eingeschnürt ist, damit man auch sicher sein kann, daß er sein maximales Volumen erreicht hat. Das ermittelte Abreißvolumen wird für alle Tropfen bei gleichem Druck und Temperatur konstant angenommen.

Bei der Versuchsdurchführung mit dieser Anordnung muß berücksichtigt werden, daß nach Abreißen des Tropfens ein Resttropfen am Kapillarende verbleibt. Da dieses Volumen im nächsten Tropfen eingesetzt wird, muß er wieder in die Kapillare zurückgezogen werden, damit der Fehler in der Ausgangskonzentration möglichst gering ist. Die Alternative ist die Bildung von zwei aufeinanderfolgenden Tropfen, wobei der erste verworfen wird und dieser während der Kontaktzeit des zweiten aus dem Autoklaven herausgespült wird. Obwohl der eingesetzte Druckhalterer das ausströmende Fluid dämpft, erfährt der hängende Tropfen die durch das diskontinuierliche Öffnen und Schließen erzeugten Druckstöße und oszilliert parallel zur Kapillare auf und ab. Deshalb wird auf diese Art der Tropfenbildung verzichtet.



Abbildung 3.7: Unbearbeitetes Bild eines Tropfens

3.3 Bildauswertung

Die während der Kontaktzeit aufgenommenen Bilder müssen nach Versuchsende ausgewertet werden. Abbildung 3.7 zeigt das Bild eines unbearbeiteten Tropfens, so wie er nach dem Einlesen in OPTIMAS gespeichert wird. Aufgenommen wird nicht nur der Tropfen, sondern auch zwei Kapillaren. Der Tropfen hängt an der Stirnfläche der inneren Edeldstahlkapillare (Außendurchmesser = $1/16''$, Innendurchmesser = $0,127\text{ mm}$). Um Rotationssymmetrie zu gewährleisten, muß erstens die Stirnfläche rund, zweitens die Kapillare scharfkantig abgeschnitten sein und drittens im Lot eingebaut sein. Die äußere $1/4''$ -Kapillare dient sowohl zur Stabilisierung der flexiblen $1/16''$ -Kapillare als auch als Maßstab. Ihr Außendurchmesser ist nachbearbeitet und mit Hilfe eines Präzisionsmikrometers zu $6,260 \pm 0,001\text{ mm}$ gemessen worden. Durch Zuweisung der Länge in Bildpunkte (Pixel), was in einem Bildbearbeitungsprogramm wie COREL DRAW leicht möglich ist, erhält man den Umrechnungsmaßstab.

Die Bilddigitalisierungskarte überträgt keine quadratischen, sondern rechteckige Pixel, so daß eine Kalibrierung des X/Y-Verhältnisses unbedingt erforderlich ist. Mit einem Lineal für die Mikroskopie mit einer Rasterung von $100\text{ }\mu\text{m}$ wird die Stauchung der Ordinate zu $0,960 \pm 0,006$ bestimmt.

Unter der Annahme der Rotationssymmetrie um die vertikale Achse (parallel zur Kapillare) ist eine geometrische Auswertung der von der Kamera aufgenommenen Tropfenprojektion möglich. Dazu müssen die abgebildeten Kapillaren ausgeblendet und der weiße Fleck in der Mitte des Tropfens geschwärzt werden, bevor das Bild in das Auswerteprogramm eingelesen wird. Die aufgenommenen 8-bit Graustufenbilder enthalten nur vereinzelt graue Pixel, da für alle Bilder bei der Bildaufnahme in OPTIMAS Kontrast und Helligkeit gleich gewählt werden. Damit kann auf eine Berücksichtigung der Graustufen ohne Informationsverlust verzichtet werden. Abbildung 3.8 zeigt einen Tropfen, nachdem die eben beschriebenen Bearbeitungsschritte durchgeführt wurden. Der Tropfen wird mit Hilfe eines Auswerteprogramms (im Anhang 7.7 aufgelistet) in horizontale Zylinder von 1 Pixel Höhe zerlegt. Dieses Programm zählt in jeder Zeile die schwarzen Pixel und errechnet daraus das Zylindervolumen. Die Summe aller Zylindervolumina ergibt das Tropfenvolumen. Zwei Zeilen ergeben einen Kegelstumpf, dessen Mantelfläche aus den Radien der beiden Zeilen berechnet werden kann. Bildet man die Summe über alle Mantelflächen erhält man die Oberfläche des Tropfens. Durch das Rechteckformat und die Größe eines Bildpunktes wird die Oberfläche mit diesem Verfahren allerdings zu groß gerechnet. Berücksichtigt man die nächsten und übernächsten

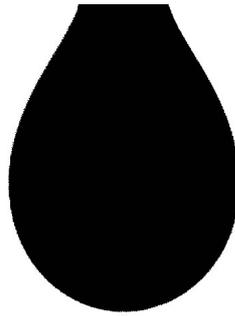


Abbildung 3.8: Bearbeitetes Bild eines Tropfens

Nachbarn durch eine einfache Wichtung ($1 - 3 - 7 - 3 - 1$, wobei der betrachtete Bildpunkt mit $\frac{7}{15}$ gewichtet wird), so wird eine "ausgefranzte" Linie geglättet. Je häufiger dieser Vorgang wiederholt wird, desto mehr gleichen sich die benachbarten Punkte an. Die stärkste Glättung wird im ersten Schritt erreicht, indem die Abnahme der Oberfläche um etwa 7% erfolgt, bei weiteren Schritten 0,5% und weniger. In der vorliegenden Arbeit sind alle Bilder fünf mal geglättet. Legt man die geglättete Kontur auf die ungeglättete, so findet man nur im unteren Fünftel des Tropfens, wo die Krümmungsänderung der Oberfläche besonders stark ist, einen Unterschied. Die zur Umrechnung von Pixel in Längeneinheiten nötigen Angaben von Maßstab und Verzerrung sind von Hand über eine Eingabemaske hinzuzufügen.

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, kann die Grenzflächenspannung mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens über zwei einfache geometrische Größen, dem größten Durchmesser und dem Durchmesser an der "selected plane", bestimmt werden. Diese Größen lassen sich leicht aus der Verteilung der schwarzen Pixel entlang der Rotationsachse erhalten, so daß eine Routine zur Bestimmung der Grenzflächenspannung integriert ist. Die zur Berechnung der Grenzflächenspannung nötige Dichtedifferenz der beiden Phasen gibt man von Hand in die Maske ein.

3.4 Analytik

Die Phenolkonzentration im Wasserstrom, der aus dem Trichter abfließt, wird mit Hilfe der UV-Spektroskopie bestimmt. Wie alle Aromaten absorbiert Phenol im ultravioletten Licht bei Wellenlängen $\lambda \approx 200$ nm stark. In diesem Bereich absorbieren aber auch die eingesetzten Quarzküvetten. Phenol besitzt noch ein schwächeres Absorptionsmaximum bei $\lambda = 270$ nm, das in dieser Arbeit zur Auswertung herangezogen wird. Die erforderliche Kalibrierung der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration wird mit einer Küvette mit 5 cm Schichtdicke durchgeführt, wodurch sich auch kleine Phenolkonzentrationen bis $0,1 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ (entspricht $10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) noch bestimmen lassen. Abbildung 3.9 zeigt die Kalibrierkurve, aus der sich ein maximaler Fehler für die Konzentration von $0,03 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ ergibt.

Neben der Konzentrationsbestimmung ist auch die Kalibrierung des Druckaufnehmers bezüglich der Anzeigegenauigkeit und der Nullpunkthysterese erforderlich. Dazu wird die gesamte Meßkette (Druckaufnehmer, elektrische Leitung und Digitalanzeige) mit Hilfe eines geeichten Präzisionsdruckaufnehmers (Hottinger-Baldwin, Modell P3MB) kalibriert. Als Beispiel zeigt Abbildung 3.10 die Kalibriergerade bei Raumtemperatur. Weitere Kalibrierungen des Druckaufnehmers werden für die Meßtemperaturen 313 und 333 K durchgeführt (Anhang 7.6.2), wobei sich eine Parallelverschiebung im Nullpunkt von -1 ergibt, während die Geradensteigung keine Temperaturabhängigkeit zeigt.

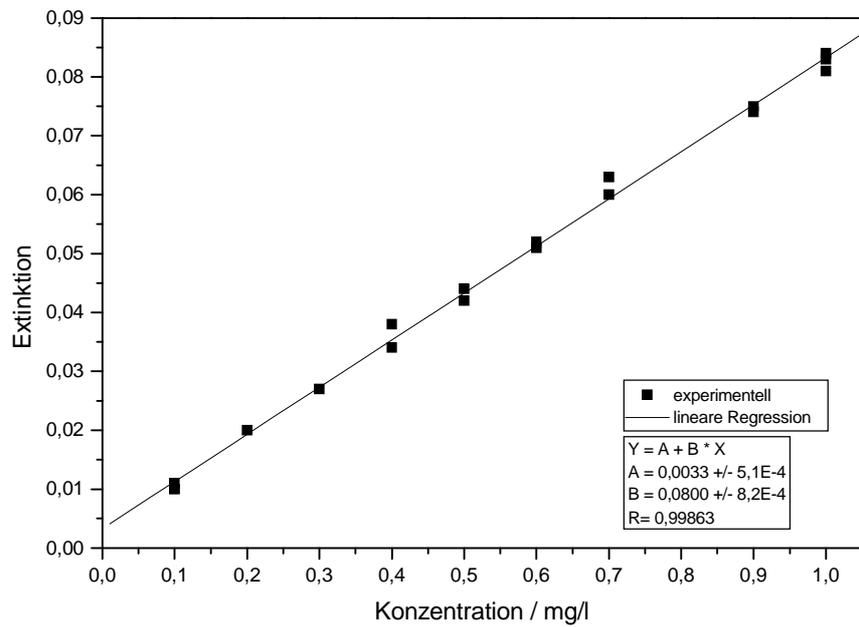


Abbildung 3.9: Kalibrierung der Extinktion in Abhängigkeit von der Phenolkonzentration bei einer Schichtdicke von 5 cm

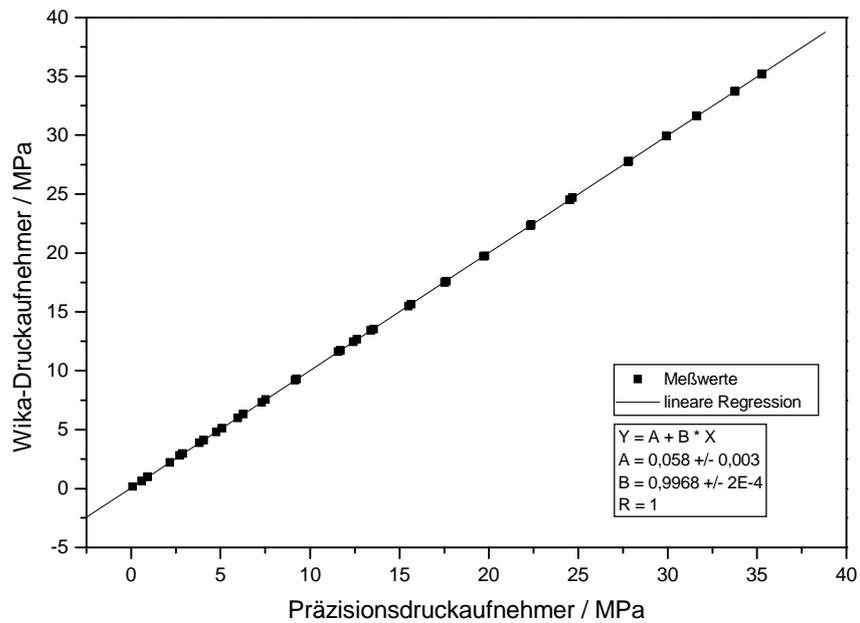


Abbildung 3.10: Druckaufnehmerkalibrierung bei 298 K

4 Stofftransport im ternären System Wasser/Kohlendioxid/Phenol

Dieses Kapitel faßt das Meßprogramm, Auswertung, Ergebnisse und Fehlerbetrachtung für das ternäre System Wasser/Kohlendioxid/Phenol zusammen.

4.1 Meßprogramm

Die Untersuchungen werden im Bereich von 296 bis 333 K und bis zu 30 MPa durchgeführt. Um Aussagen über die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Stofftransports treffen zu können, sind die Experimente in zwei Meßreihen geteilt. Dabei wird bei einer ersten Meßreihe die Kohlendioxid-dichte und bei einer zweiten die Temperatur konstant gehalten. In Tabelle 4.1 sind die eingestellten Kohlendioxid-dichten (in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$) über die Meßgrößen Druck und Temperatur dargestellt. Diese Versuche werden bei gegebenem Druck und Temperatur bei einer Ausgangsbeladung von $320 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ Phenol durchgeführt. Zusätzlich wird ein Experiment mit einer niedrigen Konzentration von $180 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ bei

Dichte/ $(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3})$	Druck/MPa				
Temperatur/K	6	9,5	14,0	24,0	30,3
296	760				
313	580	760			910
333	760				

Tabelle 4.1: Meßprogramm für das ternäre System

einer Dichte von $760 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ und 313 K durchgeführt. Da die im Tropfen verbleibende Menge Phenol nach Ablauf der Kontaktzeit off-line analysiert wird, ist es nicht möglich anhand eines Tropfens den zeitlichen Konzentrationsverlauf zu verfolgen. Daher muß für jede Kontaktzeit (von 30 bis 1200 s) auch mindestens ein, in der Regel drei bis fünf Tropfen, gebildet und untersucht werden. Alle Dichteangaben für Kohlendioxid errechnen sich aus der Zustandsgleichung von Span und Wagner [79] für den Reinstoff unter Verwendung der Meßgrößen Druck und Temperatur.

4.2 Auswertung

Die Meßgrößen eines Versuchs sind:

- das Volumen V_h (h=hängend) jedes einzelnen hängenden Tropfens,
- die Phenolkonzentration c_K im Meßkolben, nachdem der Tropfen aus dem Autoklaven ausgeschleust wurde,

- das Maximalvolumen V_p (p=pendant) des gerade noch an der Kapillare hängenden Tropfens, bevor er abreißt, gemessen bei sehr kleiner Tropfenbildungsgeschwindigkeit (für alle Tropfen eines Druck- und Temperaturpaars gleich).

Gesucht ist die Phenolkonzentration c_h im Tropfen nach Ablauf der gewünschten Kontaktzeit. Im folgenden wird die Berechnung dieser Größe aus den aufgeführten Meßgrößen beschrieben.

Während der Kontaktzeit hängt ein stabiler Tropfen mit dem Volumen V_h am Kapillarende, der ohne äußere Einwirkung nicht abreißt, und es wird Phenol auf die kontinuierliche Phase übertragen. Nach Ablauf dieser Zeit verbleibt noch die Stoffmenge n_h Phenol im Tropfen. Um die verbleibende Phenolkonzentration zu bestimmen, wird der Tropfen zum Abreißen gebracht. Dazu muß das maximale Tropfenvolumen V_p erreicht werden, damit der Abreißvorgang einsetzt. Da es sich bei der nachdosierten Flüssigkeit um die Ausgangslösung mit der Konzentration c_0 handelt, wird eine Stoffmenge n_{zu} zur verbliebenen Menge hinzugefügt. Im gerade noch hängenden Tropfen liegt also die Stoffmenge n_p vor:

$$n_p = n_h + n_{zu}. \quad (4.1)$$

Die zudosierte Stoffmenge n_{zu} ergibt sich aus der Volumenvergrößerung zwischen dem hängenden Tropfen V_h und dem Tropfen mit maximalem Volumen V_p :

$$n_{zu} = c_0 (V_p - V_h). \quad (4.2)$$

Die Stoffmenge des gerade noch hängenden Tropfens n_p wird aufgeteilt in die Menge im fallenden Tropfen n_f mit dem Volumen V_f und die Menge im Resttropfen, der an der Kapillare verbleibt. Die Konzentration ist in beiden Teilen gleich und berechnet sich damit zu

$$c_f = c_p = \frac{n_f}{V_f} = \frac{n_p}{V_p} \implies n_p = n_f \frac{V_p}{V_f}. \quad (4.3)$$

Im Meßkolben mit dem Volumen V_K findet man die Stoffmenge des fallenden Tropfens:

$$c_K = \frac{n_f}{V_K} \implies n_f = c_K V_K. \quad (4.4)$$

Setzt man die obigen Gleichungen zusammen, so erhält man für die Konzentration im hängenden Tropfen:

$$c_h = \frac{n_h}{V_h} = \frac{c_K V_K \frac{V_p}{V_f} - c_0 (V_p - V_h)}{V_h}. \quad (4.5)$$

Im zweiten Teil der Versuchsdurchführung wird das maximale Tropfenvolumen V_p bei sehr kleiner Tropfenbildungsgeschwindigkeit ermittelt. Die Untersuchung des an der Kapillare verbleibenden Resttropfens ergibt einen Wert von etwa $0,7 \pm 0,03 \text{ mm}^3$ unabhängig von den äußeren Bedingungen wie Druck und Temperatur. Dieser Wert ist kleiner als der Absolutfehler in der Volumenbestimmung. Damit kann man Gleichung 4.5 mit der Annahme $V_f = V_p$ vereinfachen zu:

$$c_h = \frac{c_K V_K - c_0 (V_p - V_h)}{V_h}. \quad (4.6)$$

Mit dieser Methode bildet jeder Tropfen einen Punkt (=Wertepaar) in einer Auftragung der Phenolkonzentration im Tropfen gegen die Kontaktzeit in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen. Der erhaltene Konzentrationsverlauf dient als Grundlage, um den Verlauf mit Hilfe eines Modells verstehen und interpretieren zu können.

4.3 Modell

Um die experimentellen Ergebnisse verstehen zu können, bedarf es eines Modells für den Gesamtvorgang. Dazu haben Ederer und Mas [16] bereits ein physikalisches Modell entwickelt, das in dieser Arbeit angewendet wird. In der ursprünglichen Arbeit wird die Extraktion von Salpetersäure aus Wassertropfen in ein unbewegliches Dodekankontinuum verfolgt. Im Dodekan ist außerdem *tert*-Butylphosphat als Komplexbildner für die Salpetersäure enthalten. Die chemische Reaktion in Form der Komplexbildung ist ein wichtiger Schritt im Extraktionsgeschehen und muß daher im Modell berücksichtigt werden. Im vorliegenden Stoffsystem Wasser/Kohlendioxid/Phenol wird keine chemische Reaktion erwartet, wenn man Solvatisierungseffekte nicht berücksichtigt. Der Gesamtprozeß wird dann nur noch von drei Transportvorgängen bestimmt:

1. Transport durch Diffusion des Phenols im Wassertropfen zur Phasengrenze
2. Stoffübergang in d Phasengrenzfläche
3. Transport durch Diffusion des Phenols im Kohlendioxid.

Im Modell wird der Transport in der kontinuierlichen Phase nicht berücksichtigt, da er den Gesamtprozeß nicht beeinflußt. Diese Annahme beruht zum einen auf dem deutlich höheren Diffusionskoeffizienten von Phenol in Kohlendioxid - etwa zehnmal schneller als in Wasser - zum andern auch auf dem Volumenverhältnis der beiden Phasen zueinander. Das Volumenverhältnis von Wassertropfen zu Kohlendioxidumgebung beträgt 1 : 1000, so daß die Phenolkonzentration im Kohlendioxid immer mit Null angenähert wird. Es handelt sich also um ein Diffusionssystem mit Stoffübergang am Tropfenrand, da keinem der beiden Teilschritte, Tropfenbildung ausgenommen, eine Konvektion aufgebracht wird. Für solche instationäre Prozesse gilt das 2. Ficksche Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right), \quad (4.7)$$

wobei die Proportionalitätskonstante D als Diffusionskoeffizient bezeichnet wird. Für eine Kugel vereinfacht sich der obige Zusammenhang aufgrund der Symmetrie zu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right). \quad (4.8)$$

Um diese Differentialgleichung lösen zu können, werden Zusatzbedingungen benötigt.

1. *Anfangswerte* müssen gesetzt werden. So ist zum Zeitpunkt $t = 0$ die Konzentration im Tropfen homogen und entspricht der Ausgangskonzentration $c(0, r) = c_0$ für alle $r \leq r_{Tr}$.
2. Es müssen *Randwerte* festgelegt werden. Definiert ist diese Differentialgleichung für $t \geq 0$ und $0 \leq r \leq r_{Tr}$. Im Tropfenmittelpunkt - er ist formal auch ein Randwert - liegt zu jedem Zeitpunkt wegen der Symmetrie und Differenzierbarkeit ein Extremum für die Phenolkonzentration vor, d. h.

$$\frac{\partial c(t, 0)}{\partial r} = 0 \quad \text{für alle } t \geq 0. \quad (4.9)$$

und am Tropfenrand findet der Stoffübergang in der Phasengrenzfläche statt

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k A c(t, r_{Tr}). \quad (4.10)$$

Außerdem gilt folgende Überlegung: Der Stoffstrom, der am Ort r_{Tr} die Phasengrenze durch Diffusion erreicht, muß die Phasengrenze auch passieren, ansonsten würde sich im Laufe der Zeit das Phenol in der äußersten Schicht anreichern oder mathematisch formuliert: Es gilt für jede Fläche, daß der linksseitige Fluß gleich dem rechtsseitigen sein muß. Eine Abweichung davon wäre eine Quelle oder eine Senke für die betrachtete Substanz, wie dies z. B. eine Reaktion an einer Oberfläche darstellt. Der Stofftransport zur Phasengrenze wird über die Diffusion beschrieben:

$$\frac{dn}{dt} = -D A \frac{\partial c(t, r_{Tr})}{\partial r}. \quad (4.11)$$

Durch Gleichsetzen der letzten beiden Gleichungen wird:

$$\frac{\partial c(t, r_{Tr})}{\partial r} = -\frac{k}{D} c(t, r_{Tr}).$$

Die numerische Lösung dieser partiellen Differentialgleichung erfolgt am einfachsten über Diskretisierung der beiden unabhängigen Variablen t und r . Abbildung 4.1 dient zur Verdeutlichung der Diskretisierung von r . Dazu nimmt man einen kugelförmigen Tropfen an, der in n Kugelschalen

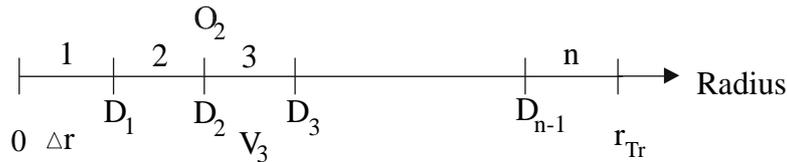


Abbildung 4.1: Der Tropfen mit dem Radius r_{Tr} wird in eine endliche Zahl n Kugelschalen mit einer Dicke Δr geteilt. Weiterhin werden die Zuordnungen für die Volumina V_i , die Oberflächen O_i und die Diffusionskoeffizienten D_i angegeben.

gleicher Dicke Δr aufgeteilt wird, so daß gilt:

$$\implies \Delta r = \frac{r_{Tr}}{n}. \quad (4.12)$$

Im vorliegenden System haben sich 40 Kugelschalen als optimale Zahl zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand herausgestellt. Für jedes Kompartiment i berechnet sich das Volumen V_i und die Oberfläche O_i wie folgt:

$$V_i = \frac{4}{3}\pi \left((\Delta r i)^3 - (\Delta r (i-1))^3 \right) = \frac{4}{3}\pi \Delta r^3 (1 + 3i(i-1)) \quad (4.13)$$

und

$$O_i = 4\pi (\Delta r i)^2. \quad (4.14)$$

Man betrachtet jedoch nur die Konzentration in der Mitte eines Kompartiments und nimmt dazwischen einen linearen Verlauf an. Diese Annahme ist umso besser, je größer n ist. In Abbildung 4.1 sind mit D_i die Diffusionskoeffizienten am Rand jeder Kugelschale i aufgeführt. Dabei soll unter dem Begriff Diffusion nicht nur die molekulare Diffusion, sondern auch Eddydiffusion verstanden werden. Während der Tropfen gebildet wird, liegt eine äußere Konvektion vor. So wird die Eddydiffusion am Tropfenrand am größten sein und zum Tropfenmittelpunkt gedämpft, weshalb im

einfachsten Fall ein exponentieller Abfall der Verstärkung vom Rand zum Mittelpunkt angenommen wird. Das gleiche Verhalten wird für die Zeitabhängigkeit beginnend bei $t = 0$ angesetzt, so daß sich für die Diffusion folgender Zusammenhang ergibt

$$D(t, r) = D_0 \left(1 + \underbrace{v_D \exp(-\alpha_r (r_{Tr} - r))}_{\text{Verstärkungsterm}} \underbrace{\exp(-\alpha_t t)}_{\text{zeitlicher Abklingterm}} \right), \quad (4.15)$$

wobei v_D der Verstärkungsfaktor der Diffusion, α_r die radiale Verstärkungskonstante und α_t die zeitliche Abklingkonstante ist. Mit Hilfe dieser Gleichung wird für alle t an einer Stelle $i\Delta r$ der diskrete Wert $D_i = D(t, i\Delta r)$ berechnet. Betrachtet man ein beliebiges Kompartiment i (ausgeschlossen ist $i = 1$ und n), so tritt zu beiden benachbarten Kugelschalen jeweils ein Stoffstrom ein und aus. Jeder dieser Stoffströme ist proportional zur jeweiligen Grenzfläche O , der Konzentration c und einem sich aus der Diskretisierung ergebendem Proportionalitätsfaktor f , mit $f = \frac{D}{\Delta r}$. Die Bilanzierung über die Stoffströme pro Zeit ergibt für alle Kugelschalen mit $i = 2, 3, 4, \dots, n-1$:

$$\frac{dc_i}{dt} = -\frac{D_i O_i}{\Delta r V_i} c_i - \frac{D_{i-1} O_{i-1}}{\Delta r V_i} c_i + \frac{D_i O_i}{\Delta r V_i} c_{i+1} + \frac{D_{i-1} O_{i-1}}{\Delta r V_i} c_{i-1}. \quad (4.16)$$

In die erste Kugelschale treten jeweils nur ein Strom ein und aus, da nur ein Kompartiment benachbart ist:

$$\frac{dc_1}{dt} = -\frac{D_1 O_1}{\Delta r V_1} c_1 + \frac{D_1 O_1}{\Delta r V_1} c_2. \quad (4.17)$$

In der letzten Kugelschale muß zusätzlich noch der Stoffstrom über die Phasengrenze berücksichtigt werden

$$\frac{dc_n}{dt} = -\frac{D_{n-1} O_{n-1}}{\Delta r V_n} c_n + \frac{D_{n-1} O_{n-1}}{\Delta r V_n} c_{n-1} - \frac{k O_n}{V_n} c_n, \quad (4.18)$$

wobei k der Stoffübergangskoeffizient in der Phasengrenzfläche ist. Durch dieses System von gewöhnlichen Differentialgleichungen ist die Diskretisierung in r erfolgt.

Bei der Diskretisierung in t handelt es sich um die Lösung der obigen Gleichungen 4.16, 4.17 und 4.18 durch Umwandlung der Differentialquotienten in Differenzenquotienten. Im folgenden soll die Vorgehensweise anhand eines einfachen Beispiels erläutert werden:

$$\frac{dc}{dt} = f(c, t) \implies \Delta c \approx f(c, t) \Delta t. \quad (4.19)$$

Damit kann, aufbauend auf einem Anfangswert $c(t_0)$, der nachfolgende Funktionswert ermittelt werden:

$$c_{neu} = c(t + \Delta t) = c(t) + f(c, t) \Delta t = c_{alt} + \Delta c. \quad (4.20)$$

Im vorliegenden Modell wurde zur Bestimmung des Δc das Verfahren nach Runge-Kutta verwendet. Δc berechnet sich als Mittelwert aus vier verschiedenen Δc_1 bis Δc_4 , die wie folgt definiert sind:

$$\Delta c = \frac{\Delta c_1 + 2\Delta c_2 + 2\Delta c_3 + \Delta c_4}{6} \quad (4.21)$$

mit

- | | |
|------------|---|
| 1. Schritt | $f(c, t) \Delta t \equiv \Delta c_1$ |
| 2. Schritt | $f\left(c + \frac{\Delta c_1}{2}, t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \equiv \Delta c_2$ |
| 3. Schritt | $f\left(c + \frac{\Delta c_2}{2}, t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \equiv \Delta c_3$ |
| 4. Schritt | $f(c + \Delta c_3, t + \Delta t) \Delta t \equiv \Delta c_4.$ |

Setzt man dieses Δc in Gleichung 4.20 ein, erhält man einen neuen Funktionswert und beginnt dieselbe Prozedur. Je nach Größe von Δt werden mehr oder weniger Funktionswerte für die gesuchte Abhängigkeit von c gegen t berechnet.

Bisher wurde die Lösung für eine einzelne Differentialgleichung angegeben. Im gewählten Modell treten aber n Differentialgleichungen auf, so daß dieses Verfahren für alle n Differentialgleichungen durchgeführt werden muß. Daraus resultiert eine Matrix mit Funktionswerten für den gesamten Extraktionszeitraum von $0 \leq t \leq t_e$ und alle Kompartimente i , wobei c_i die Konzentration an der Stelle r_i bedeutet:

t	c_1	c_2	c_3		c_n
Δt	$c_1(\Delta t)$	$c_2(\Delta t)$	$c_3(\Delta t)$		$c_n(\Delta t)$
$2\Delta t$	$c_1(2\Delta t)$	$c_2(2\Delta t)$	$c_3(2\Delta t)$		$c_n(2\Delta t)$
t_e	$c_1(t_e)$	$c_2(t_e)$	$c_3(t_e)$		$c_n(t_e)$

Man erhält eine Matrix aus Konzentrationen an allen Stellen i und zu allen Zeiten, die ein Vielfaches von Δt sind. Diese Vorgehensweise liefert keinen funktionellen Zusammenhang zwischen c , r , und t , aber die Funktionswerte c .

Der Fehler im Funktionswert ist von Δt abhängig, es gilt:

$$\text{Fehler in } c(t) \sim (\Delta t)^4,$$

d. h. die Zeitschritte müssen klein gewählt werden, damit der Fehler klein wird. Dabei ist zu beachten, daß der Proportionalitätsfaktor größer wird, je stärker sich die Konzentration mit der Zeit ändert. Im vorliegenden Fall sind die Änderungen für kleine Kontaktzeiten sehr groß, die mit zunehmender Zeit kleiner werden. Daher ist es sinnvoll, eine Schrittweitensteuerung in t einzubauen, um die Rechenzeit zu verkürzen. Das für diese Modellierung in Delphi erstellte Programm ist im Anhang 7.8 aufgelistet.

Die Differentialgleichungen enthalten Stoffübergangs- und Diffusionskoeffizienten, die durch Konvektion erhöht werden können. Im vorliegenden Fall erfolgt dies durch die anfängliche Strömung aufgrund der Tropfenbildung, so daß für $t = 0$ die Verstärkung maximal ist, die durch Reibung gedämpft wird. Die Zeitabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten und die Zeit- und Ortsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nach Gleichung 4.15 werden nebeneinander gestellt:

$$k(t) = k_0 (1 + v_k \exp(-\alpha_k t)) \quad (4.22)$$

$$D(t, r_i) = D_0 (1 + v_D \exp(-\alpha_r (r_{Tr} - r))) \exp(-\alpha_t t)$$

Dabei handelt es sich bei dem Parameter D_0 um den binären Diffusionskoeffizienten, bei v_D um den Verstärkungsfaktor der Diffusion und bei α_t um die zeitliche und bei α_r um die radiale Abklingkonstante der Diffusionsverstärkung durch Konvektion. Der Stoffübergangskoeffizient in der Phasengrenzfläche $k(t)$ setzt sich aus dem stationären Anteil k_0 , dem Verstärkungsfaktor v_k und der zeitlichen Abklingkonstante α_k zusammen. Faßt man diese Herleitung zusammen, so können

die Ergebnisse der Modellrechnungen an die Meßergebnisse durch folgende Parameter angepaßt werden:

Diffusion	v_D	α_r	α_t
Stoffübergang	k_0	v_k	α_k

Das beschriebene Modell liefert die Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit und vom Radius, während im Experiment zwar eine zeitabhängige, aber nur über den gesamten Tropfen gemittelte Konzentration gemessen wird. Eine Summation über alle Kompartimente hebt die Abhängigkeit vom Radius auf und man erhält die Gesamtkonzentration im Tropfen:

$$c_{Tr} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i V_i}{V_{Tr}}. \quad (4.23)$$

Anhand eines Vergleichs des modellierten mit dem experimentellen Phenolkonzentrations-Zeitverlaufs wird die optimale Anpassung gesucht, woraus sich die Werte für die einzelnen Parameter ergeben.

4.4 Ergebnisse

Nachdem die Vorgehensweisen bei der Auswertung der Meßgrößen sowie das zugrunde gelegte Modell beschrieben wurden, werden im folgenden die experimentellen Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Als Beispiel zeigt Abbildung 4.2 ein typisches Ergebnis für ein Druck/Temperatur-Paar. Alle Diagramme für die verschiedenen äußeren Bedingungen zeigen folgende drei Merkmale:

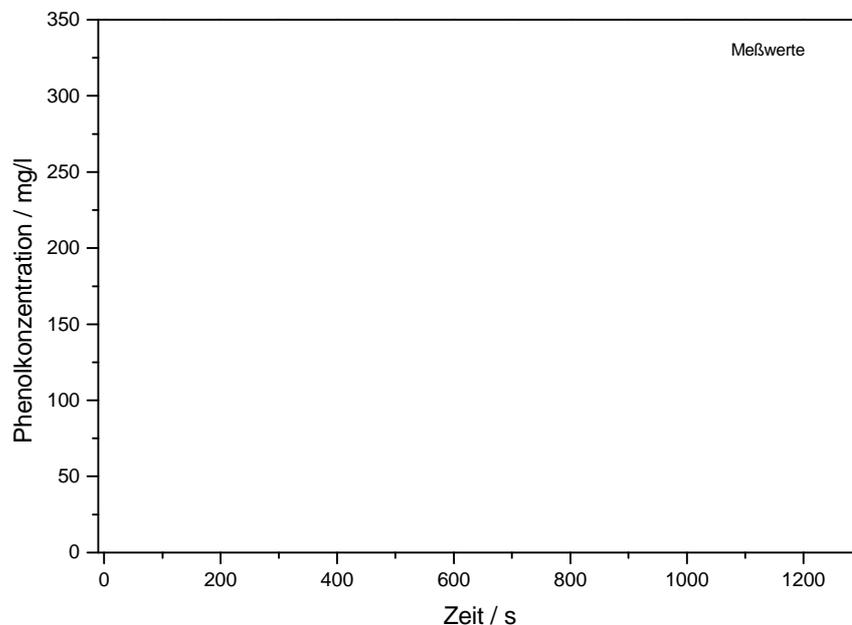


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Phenolkonzentration im Tropfen von der Kontaktzeit bei 313K und 9,5 MPa

1. Am Anfang von $t = 0$ bis $t = 30$ s findet man einen steilen Abfall in der Konzentration. Danach ist die zeitliche Abnahme deutlich langsamer.
2. Auch nach 1200 s ist noch eine geringe Menge Phenol im Tropfen verblieben, wobei ab $t \geq 950$ s keine Änderung mehr zu erkennen ist.
3. Die Streuung der Konzentration bei einer Kontaktzeit ist sehr groß.

In dieser Auswertung wird zunächst das experimentell bestimmte Abreißvolumen eingesetzt. Die Literatur [96] zeigt, daß das Volumen des fallenden Tropfens vom zudosierenden Volumenstrom beim Bilden/Abreißen des hängenden Tropfens abhängig ist. In den vorliegenden Experimenten ist aber kein definierter Volumenstrom möglich, da die Tropfen mit Hilfe einer Handspindelpresse erzeugt werden. Dagegen ist das im obigen Bild zur Auswertung verwendete Abreißvolumen bei kleiner Geschwindigkeit reproduzierbar, aber es ist immer deutlich kleiner als dasjenige, das bei größeren Volumenströmen, wie sie im Experiment selbst zur Anwendung kommen, auftritt. Dieses Verhalten erklärt zum einen die große Streubreite bei gleicher Kontaktzeit. Denn selbst wenn man annimmt, daß die Phenolkonzentration nach Ablauf der Kontaktzeit bei allen Tropfen die gleiche ist, so wird das Ergebnis durch die unterschiedlichen Volumina, die bis zum Abreißen dazudosiert werden, verfälscht. Zum anderen wird auch der Absolutwert verfälscht, da das experimentell ermittelte Abreißvolumen immer zu klein und damit die ausgerechnete Konzentration im Tropfen zu groß ist. Dies wird gestützt durch die Beobachtung, daß bei Kontaktzeiten für $t \geq 950$ s augenscheinlich ein Plateau in der Konzentration erreicht wird, d. h. nichts mehr extrahiert wird. Man kann dann das Abreißvolumen aus dem Konzentrations-Zeit-Profil ermitteln, indem man das Abreißvolumen so variiert, daß die Konzentrationen ab $t \geq 950$ s um den mittleren Wert Null streuen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.3 zu sehen, wobei die Quadrate den Konzentrationsverlauf mit der Meßgröße von $31,3 \text{ mm}^3$ für das Abreißvolumen darstellen, das mit kleiner Bildungsgeschwindigkeit ermittelt wurde. Die Kreuze beschreiben den Verlauf mit 37 mm^3 Abreißvolumen, das durch Variation ermittelt wird, wobei das Plateau als Extraktionsende gesetzt wird. Die Konzentrationsverläufe der übrigen Druck/Temperatur-Paare sind im Anhang 7.3 (ab Seite 93) aufgeführt. Legt man Konzentrationsverläufe verschiedener äußerer Bedingungen übereinander, so stellt man keinen wesentlichen Unterschied fest. Einzig der Versuch bei 335 K zeigt einen etwas steileren Abfall für kleine Kontaktzeiten.

Im Modell, mit dem die experimentellen Daten verglichen werden sollen, werden zwei Transportschritte berücksichtigt. Das ist die Diffusion von Phenol im Wasser, da diese deutlich langsamer ist als im Kohlendioxid, und der Stoffübergang in der Phasengrenzfläche aus dem Tropfen in das Kontinuum. Der Rücktransport in den Tropfen wird vernachlässigt, da die Konzentration im Kohlendioxidkontinuum aufgrund der großen Verdünnung immer mit Null angenommen wird. Im Modell sind einige anpaßbare Parameter möglich. So kann der Diffusionskoeffizient zeit- und ortsabhängig angenommen werden. Diese Instationarität des Diffusionskoeffizienten wird hauptsächlich durch die aufgeprägte Konvektion durch die Tropfenbildung erzeugt. Da die Strömung durch die Reibung mit der Zeit herausgedämpft wird, sollte die Diffusion danach nicht mehr durch gerichtete Strömung, sondern höchstens durch Temperatur- oder Dichtegradienten beschleunigt werden. Auch der Stoffübergangskoeffizient in der Phasengrenzfläche kann als zeitabhängiger Koeffizient eingesetzt werden, was vor allem für den Anfangsbereich nötig sein kann, da zu diesem Zeitpunkt die Konzentrationsdifferenz an der Phasengrenze noch hoch ist. In einem ersten Anlauf wird der Diffusionskoeffizient zeit- und ortsabhängig und der Stoffübergangskoeffizient stationär angenommen. Mit diesen vier Parametern (vgl. S. 51) können die verschiedensten Kombinationen gefunden werden, die alle den Konzentrations-Zeit-Verlauf der Experimente beschreiben. Um also die "richtige" Lösung zu finden, sollten zusätzliche Informationen bekannt sein oder weitere Be-

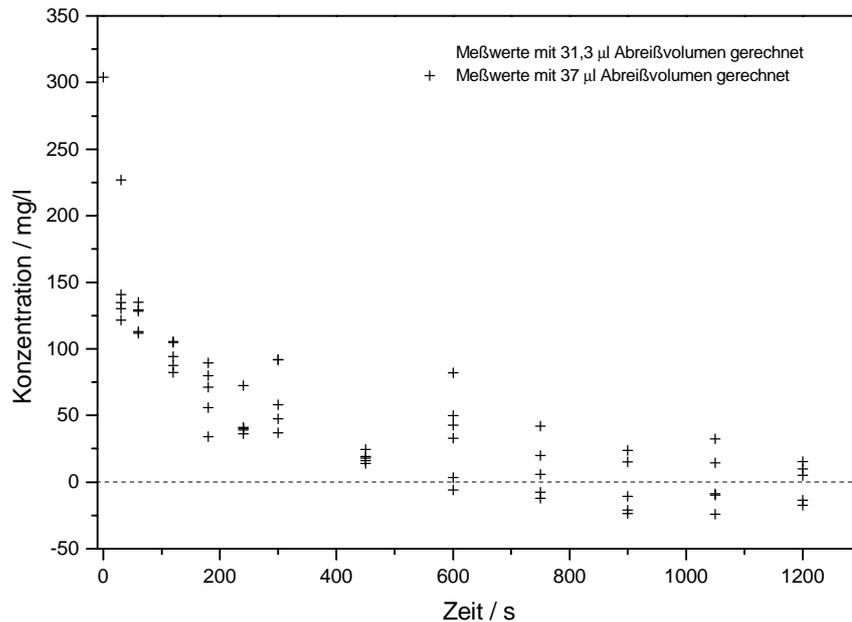


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Phenolkonzentration im Tropfen von der Kontaktzeit bei 313 K und 9,5 MPa. Die Konzentration ist mit zwei verschiedenen Abreißvolumina berechnet.

trachtungen das Problem vereinfachen. In den Experimenten wird 30 s nach der Tropfenbildung die erste Konzentrationsbestimmung vorgenommen. Es ist nur noch etwa die Hälfte der ursprünglichen Phenolstoffmenge vorhanden. Außerdem kann man erwarten, daß auch die anfängliche Strömung gedämpft ist. Zum einen ist die Viskosität von Wasser vergleichsweise groß, zum anderen ist die Reynolds-Zahl Re_N der Kapillarströmung, die bei der Tropfenbildung vorliegt, klein:

$$Re_N = \frac{vd}{\nu} = \frac{2\dot{V}\rho}{\pi r\eta}. \quad (4.24)$$

Mit folgenden Werten für den zuführenden Volumenstrom $\dot{V} = \frac{50 \text{ mm}^3}{10 \text{ s}}$, für den Kapillarrinnenradius $r_{Ki} = 0,0625 \text{ mm}$, für die Dichte des Wassers $\rho = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ und für die Viskosität $\eta = 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s m}}$ wird $Re_N = 51$, d. h. die aus der Kapillare austretende Strömung ist laminar. Es wird deshalb nicht erwartet, daß die Strömung im Tropfen turbulent wird, so daß die anfängliche Bewegung in kurzer Zeit herausgedämpft ist. Wird der Anfangsbereich nicht berücksichtigt, so entfällt die Zeit- und Ortsabhängigkeit und es bleiben nur die beiden Parameter stationärer Stoffübergangskoeffizient k_0 und Diffusionskoeffizient D übrig. Unter dem Begriff Diffusionskoeffizient soll im folgenden nicht ausschließlich der Transport durch molekulare Diffusion, sondern auch durch Eddydiffusion verstanden werden. Da die Phenolkonzentration zu jedem Zeitpunkt sehr klein ist, tritt während des Extraktionsprozesses auch keine meßbare Dichteänderung [13] in der wäßrigen Phase auf. Dadurch entsteht keine zusätzliche Konvektion, die die Diffusion im Wasser beschleunigt, außer durch den vorhandenen Temperaturgradienten von circa 1 K entlang der Kolonne. Der anzupassende Diffusionskoeffizient sollte also nur etwas größer als der binäre Diffusionskoeffizient sein. Mit Hilfe dieser Bedingung erhält man ein Wertepaar aus Diffusions- und Stoffdurchgangskoeffizienten, das den experimentellen Kurvenverlauf besonders gut wiedergibt. Abbildung 4.4 zeigt anhand eines Beispiels das Ergebnis der Modellierung. Für diesen Versuch bei 313 K und 9,5 MPa konnte mit

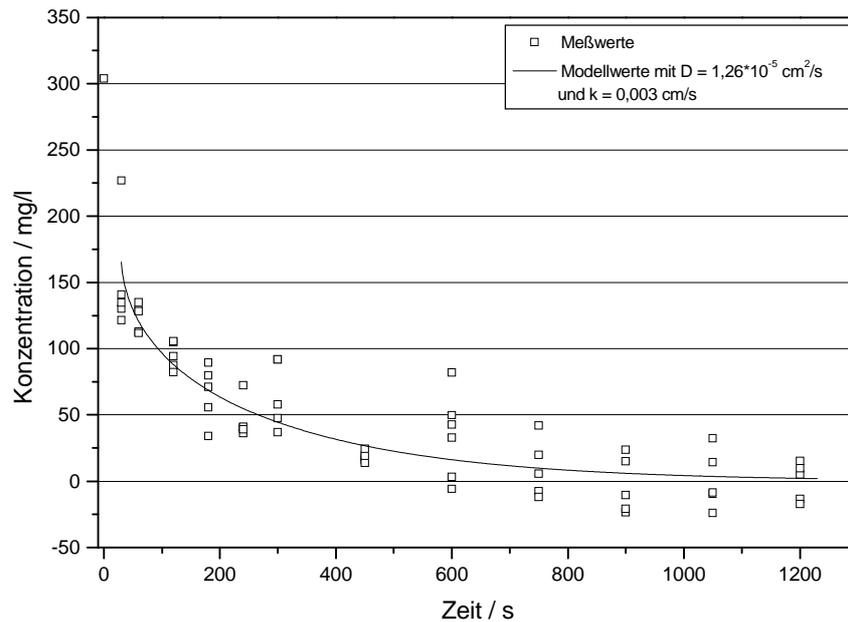


Abbildung 4.4: Vergleich des experimentellen (Quadrate) und angepaßten (durchgezogene Linie) Verlaufs für die Phenolkonzentration im Tropfen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit bei 313 K und 9,5 MPa

dem Literaturwert des Diffusionskoeffizienten von $1,26 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [65] ein Stoffübergangskoeffizient in der Phasengrenzfläche von $0,003 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ gefunden werden, der die Meßwerte gut beschreibt. Man findet übereinstimmend mit den Meßwerten eine schnelle Konzentrationsänderung bis etwa 200 s Kontaktzeit und ab 900 s nur noch eine geringe Phenolkonzentration im Tropfen. Dieses Verhalten konnte auch bei 333 K und 24 MPa beobachtet werden. Dagegen muß für alle anderen Bedingungen der Diffusionskoeffizient etwas größer als der entsprechende Literaturwert gewählt werden, wie man anhand Abbildung 4.5 erkennen kann. Die durchgezogene Linie beschreibt den Verlauf, wenn der Literaturwert für die Diffusionskonstante im Modell eingesetzt wird. Für kleine Kontaktzeiten wird eine zu kleine Änderung der Phenolkonzentration berechnet und bei großen Kontaktzeiten ist die berechnete Phenolkonzentration größer als die gemessene. Der um den Faktor zwei größere Diffusionskoeffizient (durch die gestrichelte Linie dargestellt) beschreibt die experimentellen Werte bei kleinen und bei großen Kontaktzeiten deutlich besser. Dieser etwas höhere Wert für D kann bereits durch kleine Strömungen im Tropfen hervorgerufen werden, da der Stofftransport durch Diffusion ohne Turbulenzen ein sehr langsamer Prozess ist. Versucht man mit dem Literaturwert des Diffusionskoeffizienten den Stoffübergangskoeffizienten in der Phasengrenzfläche an die Meßergebnisse anzupassen, so ist keine sinnvolle Anpassung möglich. Die anfängliche Konzentrationsänderung mit der Kontaktzeit ist bei den Modellrechnungen zu groß, wenn der Verlauf bei langen Zeiten übereinstimmt. Umgekehrt ist der Verlauf bei langen Zeiten zu flach, wenn der Anfangsbereich gut wiedergegeben wird. Wird in der Modellrechnung k kleiner als $0,003 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ gewählt, so muß der Diffusionskoeffizient drastisch erhöht werden, damit die Kurve die Meßwerte beschreibt. Da keine aufzwingende Konvektion vorliegt, gibt es keinen Hinweis, warum man eine deutlich erhöhte Diffusion annehmen sollte. Auf der anderen Seite führt eine Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten in der Phasengrenzfläche unter Verwendung des angepaßten Diffusionskoeffizienten nur zu einer minimalen Veränderung des modellierten Kurvenverlaufs. Da durch diesen Vorgang keine Beschleunigung des Gesamtvorgangs erreicht wird, ist die Diffusion offensichtlich der geschwindigkeitsbestimmende

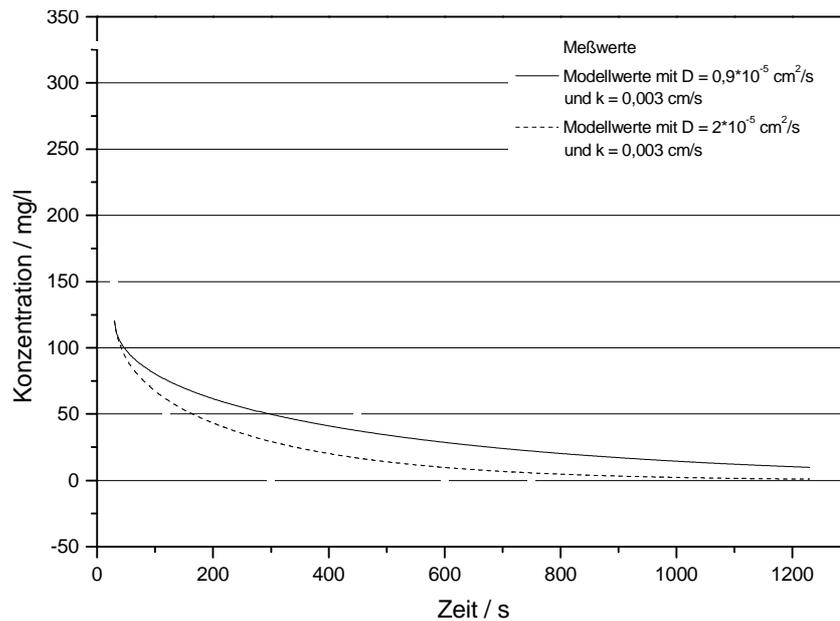


Abbildung 4.5: Vergleich des experimentellen (Quadrate) und des angepaßten (Linien) Verlaufs der Phenolkonzentration in Abhängigkeit von der Kontaktzeit bei 296 K und 6,7 MPa. Der durchgezogenen Linie liegt der Literaturwert für den Diffusionskoeffizienten zugrunde. Die gestrichelte Linie erhält man mit dem angepaßten Wert für den Diffusionskoeffizienten.

Schritt. Die iterative Bestimmung der Parameter D und k wird visuell vorgenommen. Die Streuung der Meßwerte läßt eine Regression nicht sinnvoll erscheinen, da die rein rechnerische Methode experimentelle "Ausreißer" zu stark bewertet. Auf diese Weise erhält man für die gemessenen Versuche die in der Tabelle 4.2 aufgeführten Kombinationen aus D und k . Hierbei bedeutet k eine untere Grenze, da eine Beschreibung der Meßergebnisse bei unverändertem Diffusionskoeffizienten nur mit größeren Werten, aber nicht mit kleineren möglich ist. Ein Vergleich der Modellierungsergebnisse in Tabelle 4.2 zeigt, daß man im gewählten Temperatur- und Druckfenster für den Stoffübergangskoeffizienten keine Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen findet. Der Diffusionskoeffizient erhöht sich maximal auf das dreifache des Literaturwerts. Betrachtet man die ersten drei Reihen, die den Temperatureinfluß bei konstanter Kohlendioxidichte beschreiben, so findet man auch für den Diffusionskoeffizienten keinen Unterschied. Dagegen scheint eine höhere Kohlendioxidichte bei gleicher Temperatur (Vergleich von Reihe 2, 4 und 5) den Diffusionskoeffizienten im Wasser zu verstärken. Überraschend ist dagegen das Ergebnis bei geringer Ausgangskonzentration (Reihen 7 und 8), da hier der Diffusionskoeffizient doppelt so hoch ist wie bei doppelter Ausgangskonzentration. In der Literatur wird der umgekehrte Effekt berichtet, der auf der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung beruht, die zu Ausgleichsströmen führt und damit den Transport des Extrakts beschleunigt. Der in der vorliegenden Arbeit gemessene Effekt muß eine andere Ursache haben. Eine Beschleunigung des Phenoltransports im Wassertropfen könnte auch durch einen Temperaturgradienten hervorgerufen werden. So unterliegt die Temperierung der Meßzelle mit Hilfe eines Luftbades zum einen den äußeren Laborraumbedingungen, zum anderen baut sich bei einer stehenden Kolonne meist ein Temperaturgradient von oben nach unten auf. Beide Effekte führen dazu, daß auch bei gleicher mittlerer Temperatur die lokalen Temperaturgradienten verschieden sein können.

Temperatur	Druck	ρ_{CO_2}	c_0	D_{Lit} [65]	D_{exp}	k
K	MPa	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{mg}{l}$	$10^5 \frac{cm^2}{s}$	$10^5 \frac{cm^2}{s}$	$\frac{cm}{s}$
296	6,7	764	328	0,9	2	0,003
314,5	14,0	751	324	1,26	1,7	0,003
336,5	24,0	760	320	1,9	1,9	0,003
313,3	9,5	575	318	1,26	1,26	0,003
314,4	30,2	906	330	1,26	3,0	0,003
313,5	13,7	754	107	1,26	3,2	0,003
313,5	13,8	755	108	1,26	3,6	0,003

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der sich aus dem Modell ergebenden Stoffübergangskoeffizienten in der Phasengrenzfläche

Die angewandte Methode zur Bestimmung des Stoffübergangs- und Diffusionskoeffizienten beim Extraktionsvorgang läßt als Fehlerbetrachtung für die beiden Parameter nur die eben beschriebene Grenzwertbetrachtung zu. Damit kann auch die Schwierigkeit durch die Wahl des Ausgangspunkts der Modellierung nicht berücksichtigt werden. Der Startpunkt der Modellierung ist nicht mehr die Ausgangskonzentration, sondern der erste experimentelle Wert nach der Tropfenbildung. Aufgrund der schwierigen Bestimmung des Volumens des abreißenden Tropfens streut dieser Meßpunkt, so daß ein Mittelwert für diese Zeit angenommen werden muß. Daher ist die Größe von k wenig und von D etwas mehr von der Wahl des Ausgangspunkts abhängig.

Das auf die Meßwerte angewandte Modell berechnet zeit- und orts aufgelöste Konzentrationsprofile, wie sie in Abbildung 4.6 dargestellt sind. Bereits nach einer sehr kurzen Zeit von 2 s nimmt die Phenolkonzentration in der Nähe der Oberfläche stark ab und nach 30 s ist die Schicht mit einem starken Konzentrationsgradienten bereits auf ein Drittel des Radius angewachsen. Die Abbildung macht auch deutlich, daß bereits von Beginn an die Phenolkonzentration in der Nähe der Phasengrenze nur gering ist. Damit kann auch für größere Werte für den Stoffübergangskoeffizienten keine Erhöhung des Stoffstroms über die Phasengrenze erzeugt werden, da tatsächlich nur derjenige Anteil auch übergehen kann, der auch an der Oberfläche ankommt. Folglich ist aufgrund der langen Diffusionswege die Diffusion für den Gesamtvorgang geschwindigkeitsbestimmend. Noch deutlicher wird diese Aussage, wenn man wie in Abbildung 4.7 statt der Konzentration die Phenolstoffmenge in Abhängigkeit vom Radius aufträgt. Die Aufteilung eines Tropfens in Kugelschalen führt dazu, daß zwar die Dicke jeder Kugelschale gleich ist, aber nicht das darin enthaltene Volumen. Dadurch wird die Absolutstoffmenge in der äußersten Schale am größten. Durch die in Abbildung 4.6 gezeigte Abnahme der Konzentration zum Tropfenrand nimmt die verfügbare Stoffmenge in dieser Schale in sehr kurzer Zeit deutlich ab. Die für den Stofftransport über die Phasengrenze treibende Konzentrationsdifferenz wird klein, so daß die übergehende Stoffmenge klein wird. Ein Hinweis für diesen Zusammenhang liefern die Messungen der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Zeit, deren Ergebnisse in Abbildung 4.8 dargestellt sind. Auch wenn die Grenzflächenspannung innerhalb eines Fehlers von $\pm 0,5 \frac{mN}{m}$ schwanken, so bleibt der Wert für die Grenzflächenspannung konstant. Wenn man eine Abhängigkeit von der Phenolkonzentration der Grenzflächenspannung voraussetzt, so deutet dieser Verlauf daraufhin, daß sich die Konzentration während der Kontaktzeit nicht ändert. Die Abbildungen 4.6 und 4.7 zeigen, daß bei langer Kontaktzeit kein Phenol mehr

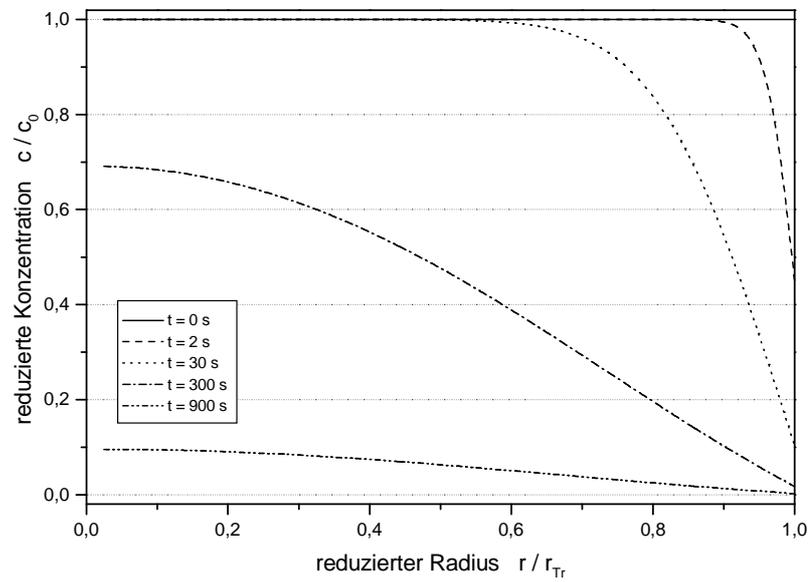


Abbildung 4.6: Modellerter Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit vom reduzierten Radius (mit $r_{Tr} = 1,9$ mm), aufgetragen für verschiedene Kontaktzeiten bei 313 K und 9,5 MPa

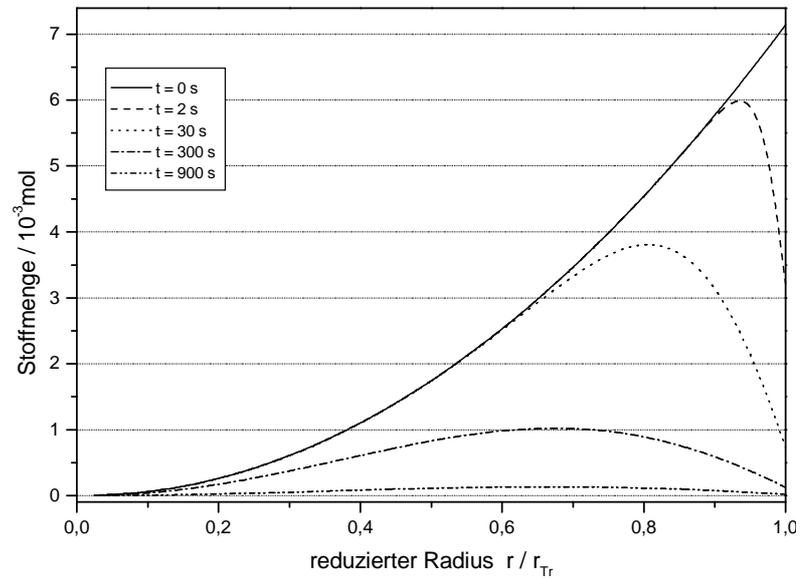


Abbildung 4.7: Modellerter Stoffmengenverlauf in Abhängigkeit vom reduzierten Radius ($r_{Tr} = 1,9$ mm) für verschiedene Kontaktzeiten bei 313 K und 9,5 MPa

vorliegt, d. h. ein Tropfen aus Wasser in einem Kohlendioxidkontinuum. Verknüpft man diese beiden Informationen, so bedeutet das, daß bereits kurz nach der Bildung des Tropfens die Oberfläche von Phenol "entvölkert" ist und man deswegen keinen grenzflächenspannungsreduzierenden Einfluß des Phenols findet.

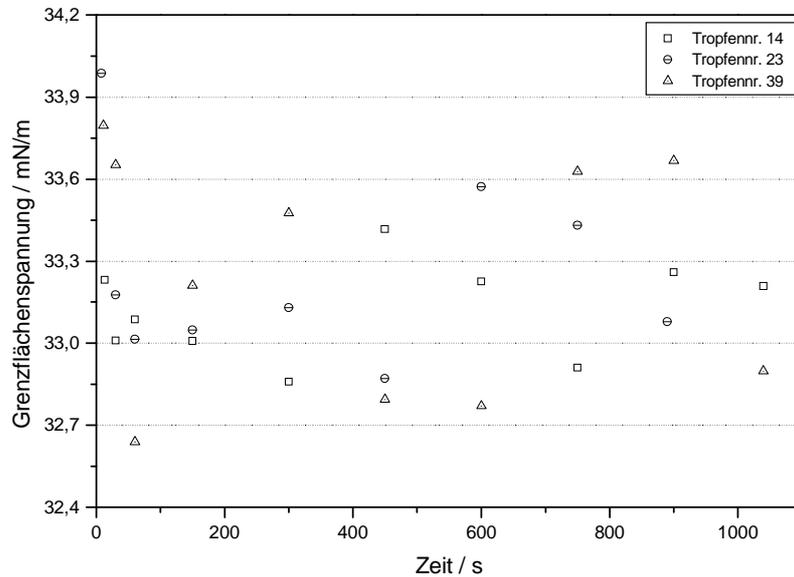


Abbildung 4.8: Verlauf der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Zeit für 313 K und 9,5 MPa (Meßwerte im Anhang in Tabelle 7.18 aufgeführt)

Abschließend werden die Ergebnisse mit einigen, ausgewählten Literaturdaten verglichen, die in Tabelle 4.3 aufgeführt sind. In dieser Tabelle sind nur Daten für die Flüssigextraktion aufgeführt, da in der Literatur keine Daten zur Extraktion einer Flüssigkeit mit Hilfe eines Fluids gefunden wurden. Vergleicht man die Werte für den Stoffdurchgangskoeffizienten untereinander, so streuen die Werte über zwei Zehnerpotenzen. Dabei weisen die Messungen mit Hilfe von fallenden oder steigenden Einzeltropfen größere Werte auf als bei ebener Grenzfläche. Im folgenden sollen einige zitierte Arbeiten näher betrachtet werden, um die Unterschiede in den Experimenten zu erläutern und die eigene Arbeit vergleichen zu können.

Javed et al. [44] untersuchen ebenfalls hängende Wassertropfen. Sie bilden einen quasistationären Tropfen an einer Kapillarspitze, d. h. der Tropfen wird durch eine innere Kapillare erzeugt und gleichzeitig durch eine äußere wieder abgezogen. Damit die Acetonkonzentration im Toluolkontinuum zu allen Kontaktzeiten gleich bleibt, wird das Toluol mit einer Flußrate von $385 \frac{\text{ml}}{\text{h}}$ gefördert. Der Stoffdurchgangskoeffizient wird aus der Acetonkonzentration der ausströmenden wäßrigen Lösung ermittelt. Die Experimente werden bei drei verschiedenen Ausgangskonzentrationen im Toluol durchgeführt. Dabei finden die Autoren eine Zeit- und Konzentrationsabhängigkeit des Stoffdurchgangskoeffizienten, obwohl die treibende Kraft sich während des Experiments nicht ändert. Bei einer Ausgangskonzentration von $50 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ sinkt der Stoffdurchgangskoeffizient innerhalb der ersten 300 s von $4 \cdot 10^{-3}$ auf $1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ ab. Werden mit 5 und $10 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ geringere Anfangskonzentrationen eingesetzt, findet man nur eine geringe Zeitabhängigkeit. Der Endwert für den Stoffdurchgangskoeffizienten für beide Konzentrationen liegt mit $0,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ niedriger als der Wert der eigenen Arbeit. Erklärt wird die Zeitabhängigkeit durch eine "Grenzflächenalterung", d. h. die Grenzfläche verändert ihre Struktur, obwohl sich die Phasenzusammensetzung nicht ändert. Deutlich wird dies durch die zusätzliche Information, die die Autoren mit Hilfe der von Thornton et al. [89] ent-

wickelten Methode zur Sichtbarmachung von Eruptionen erhalten. Bei allen drei Konzentrationen finden Eruptionen nur in der Anfangszeit - nicht bei längerer Kontaktzeit - statt, obwohl die Konzentrationsdifferenz über die Grenzfläche sich zeitlich nicht ändert. Im Vergleich zu den eigenen Messungen liegt keine Diffusionshemmung des Stofftransports in den Kernphasen vor, weil beide kontinuierlich aneinander vorbeigeführt werden, und die Kontaktzeit an der Phasengrenzfläche sehr kurz ist. Damit ändert sich die Phasengrenzflächenkonzentration während des Kontakts nur wenig. Der gemessene Stoffdurchgangskoeffizient wird hier durch den Stoffübergang in der Phasengrenze bestimmt. Beide Arbeiten finden ähnlich große Werte für den Stoffübergang in der Phasengrenze.

Ein Vergleich zwischen den eigenen Daten und den Ergebnissen von Maheshwari et al. [57] bietet sich an, da das von Maheshwari verwendete Toluol als Kontinuum nur geringfügig dichter ist als das Kohlendioxid im Druck- und Temperaturbereich der vorliegenden Arbeit. Außerdem wird in beiden Arbeiten der Stofftransport aus einem Wassertropfen untersucht, wobei es sich bei der eigenen um einen hängenden und bei Maheshwari et al. um einen fallenden Tropfen handelt.

Garner und Skelland [24] finden für ihren Essigsäuredurchgang in das Wasser als Kontinuum höhere Werte. Die Ausgangskonzentrationen von Garner und Skelland sind im Vergleich zu anderen Arbeiten deutlich größer. So sind die großen Werte für den Stoffdurchgangskoeffizienten mit einer Ausgangskonzentration von $500 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ durchgeführt. Die in Tabelle 4.3 angegebene untere Grenze für den Stoffdurchgangskoeffizienten von $5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ reiht sich deutlich besser in die anderen Ergebnisse ein und ist auch mit einer Anfangskonzentration von $4 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ ausgeführt, die auch andere Autoren verwenden.

Batey und Thornton [5] haben fallende, oszillierende Tropfen untersucht. Diese Tropfen sind im Fall auf ein Hindernis gestoßen, konnten es aber nach Ablenkung ohne Formveränderung passieren. Dabei hat sich die Oszillationsfrequenz erhöht. Der in der Tabelle angegebene Wert ist ohne Aufprall auf das Hindernis gemessen und ist bereits aufgrund der Oszillation sehr hoch. Mit Aufprall steigt dieser Wert um den Faktor 5 bis 6. Daraus erkennt man deutlich die Beschleunigung, die sich aus den hydrodynamischen Bedingungen im und um den Tropfen herum ergeben.

Sawistowski und Austin [74] finden eine Abhängigkeit zur Konzentrationsdifferenz bis zum Gleichgewicht, da für höhere Konzentrationen ungeordnete Grenzflächeninstabilitäten auftreten können. Der Stoffdurchgang für diese hohen Konzentrationsdifferenzen kann sich um das Dreifache des für eine stabile Grenzfläche angegebenen Werts erhöhen, wobei man dann wieder die für die fallenden Tropfen angegebenen Werte erreicht. Auch die Messungen von Berg und Haselberger [7] zeigen diesen Zusammenhang sehr deutlich. Das gleiche Stoffsystem ist für beide Stoffdurchgangsrichtungen der Essigsäure untersucht worden. Wird die Essigsäure aus dem Wasser extrahiert, liegt eine stabile Grenzfläche vor, während die umgekehrte Richtung zu einer instabilen Grenzfläche führt. Entsprechend ist der Essigsäuredurchgang aus dem Chlorbenzol deutlich beschleunigt.

Die Messungen der aufgeführten Arbeiten unterscheiden sich nicht nur durch die Meßmethoden, sondern auch durch die Eigenschaften der zugrundeliegenden Systeme. So beschleunigen instabile Grenzflächen den Stoffdurchgang erheblich. Die Arbeiten von Sawistowski und Austin [74] und von Berg und Haselberger [7], die beide Systeme mit stabilen Grenzflächen einsetzen, zeigen auch die kleinsten Werte für den Stoffdurchgang. Der Wert für den Stoffübergang in der Phasengrenze aus der vorliegenden Arbeit ist mindestens dreimal so groß. Durch eine Veränderung der Versuchsführung sollte auch eine Eingrenzung zu großen Werten von k möglich werden. So sollte eine Verbesserung der Temperierung dazu führen, daß der Diffusionskoeffizient kein anpaßbarer Parameter mehr ist, da keine zusätzliche Dynamik die Beschreibung erschwert. Außerdem führt eine Verkürzung der Diffusionsstrecke auf der wässrigen Seite dazu, mehr Gewicht auf den Stoffübergang in der Phasengrenzfläche legen zu können.

<i>fallende/steigende Tropfen</i>					
disperse Phase		kont. Phase	Extrakt	$k/10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	Literatur
Tetrachlorkohlenstoff	→	Wasser	Aceton	7 – 10	Maheshwari et al. [57]
Wasser	→	Toluol	Aceton	3 – 5	Maheshwari et al. [57]
Nitrobenzol	→	Wasser	Essigsäure	5 – 30	Garner, Skelland [24]
Wasser	←	Toluol	Diacetonalkohol	10 – 30	Batey, Thornton [5]
<i>hängender Tropfen</i>					
Wasser	←	Toluol	Aceton	0,5 – 4	Javed et al. [44]
Wasser	→	Kohlendioxid	Phenol	≥ 3	eigene Arbeit
<i>gerührte, ebene Phasen</i>					
Benzol	←	Wasser	Propionsäure	0,5	Sawistowski, Austin [74]
<i>unbewegte, ebene Phasen (Küvetten)</i>					
Wasser	←	Chlorbenzol	Essigsäure	1 – 4	Berg, Haselberger [7]
Wasser	→	Chlorbenzol	Essigsäure	0,1–0,8	Berg, Haselberger [7]

Tabelle 4.3: Zusammenfassung einiger Literaturdaten für den Stoffdurchgangskoeffizienten verschiedener ternärer Stoffsysteme zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln

4.5 Fehlerdiskussion

Im folgenden Abschnitt sollen die Fehler der Meßwerte dargestellt werden. Die beiden über das Modell interpretierten Parameter Diffusions- und Stoffdurchgangskoeffizient sollen nicht betrachtet werden. Dafür sind im obigen Kapitel die Grenzen für diese Parameter angegeben.

Die Phenolkonzentration nach Ablauf der Kontaktzeit setzt sich durch eine Reihe verschiedener Meßgrößen zusammen und wird durch Gleichung 4.6 beschrieben:

$$c_h = \frac{c_K V_K - c_0 (V_p - V_h)}{V_h}.$$

Dabei setzt sich der Gesamtfehler aus den Meßgrößen c_K , V_K , V_h , V_p und c_0 zusammen.

- Der Gesamtfehler wird als Fehlerfortpflanzung aus den Einzelmeßfehlern angenommen.
- Die Einzelfehler werden als Maximalfehler durch Fehleraddition berechnet.

Aus Gleichung 4.6 ergibt sich:

$$\Delta c_h^2 = \left(\frac{\partial c_h}{\partial c_K} \Delta c_K \right)^2 + \left(\frac{\partial c_h}{\partial V_K} \Delta V_K \right)^2 + \left(\frac{\partial c_h}{\partial c_0} \Delta c_0 \right)^2 + \left(\frac{\partial c_h}{\partial V_p} \Delta V_p \right)^2 + \left(\frac{\partial c_h}{\partial V_h} \Delta V_h \right)^2 \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} \implies \Delta c_h^2 = & \left(\frac{V_K}{V_h} \Delta c_K \right)^2 + \left(\frac{c_K}{V_h} \Delta V_K \right)^2 + \left(\frac{V_p - V_h}{V_h} \Delta c_0 \right)^2 + \\ & + \left(\frac{c_0}{V_h} \Delta V_p \right)^2 + \left(\frac{c_K V_K}{V_h^2} \Delta V_h \right)^2 + \left(\frac{c_0 V_p}{V_h^2} \Delta V_h \right)^2. \end{aligned} \quad (4.26)$$

An dieser Stelle soll nur der Gesamtfehler betrachtet werden, während die Herleitung der Einzelfehler in Anhang 7.1.1 ausführlich besprochen ist. In nachfolgender Tabelle sind die zur Fehlerrechnung verwendeten Werte und Fehler zusammengefaßt. Die Werte stammen aus der Meßreihe bei 314,5 K und 14 MPa (siehe Anhang Tabelle 7.7).

Meßgröße	Meßwert	Fehler
V_h	42,7 mm ³	±1,2 mm ³
c_K	$2 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$	±0,08 $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$
c_0	$320 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$	±4,1 $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$
V_K	5 ml	±100 mm ³
V_p	54 mm ³	±5 mm ³

Setzt man die angegebenen Werte ein, so erhält man für den Fehler in der Phenolkonzentration im hängenden Tropfen nach Ablauf der Kontaktzeit:

$$\begin{aligned} \Delta c_h &= \pm \sqrt{\left(8,4 \frac{\text{mg}}{\text{l}}\right)^2 + \left(4,2 \frac{\text{mg}}{\text{l}}\right)^2 + \left(0,4 \frac{\text{mg}}{\text{l}}\right)^2 + \left(33,5 \frac{\text{mg}}{\text{l}}\right)^2 + \left(5,3 \frac{\text{mg}}{\text{l}}\right)^2 + \left(8,9 \frac{\text{mg}}{\text{l}}\right)^2} \\ &= \pm 36 \frac{\text{mg}}{\text{l}}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Gleichung 4.27 macht deutlich, daß der Fehler, der durch die Bestimmung des Abreißvolumens hervorgerufen wird (vierter Summand), alle anderen Fehler bei weitem überwiegt. Die Verwendung einer Handspindelpresse zum Fördern der Ausgangslösung führt für jeden Tropfen zu verschiedenen Abreißbedingungen, wodurch das Abreißvolumen nicht identisch ist. Durch Einsatz einer Hochgeschwindigkeitskamera könnte man den Abreißvorgang jedes einzelnen Tropfens verfolgen, so daß keine Verallgemeinerung mehr nötig wäre. Rechnet man den Gesamtfehler mit dem dann zu erwartenden Relativfehler der Bildauswertung von $\Delta V_p = \pm 0,05 \text{ mm}^3$, so überwiegt der Fehler in der Konzentrationsmessung durch UV-Spektroskopie und der Gesamtfehler beträgt nur noch $\pm 9,4 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$. Mit Hilfe dieser Betrachtung wird die große Streubreite bei einer Kontaktzeit erklärbar.

5 Stofftransport von Kohlendioxid in Wasser

5.1 Meßprogramm

Für das binäre System wird eine Meßreihe durchgeführt, wobei die Dichte des Kohlendioxids konstant gehalten und die Temperatur variiert wird. Es ergeben sich also drei Versuche, je einer bei 297, 313 und 335 K bei einer mittleren Kohlendioxiddichte von $760 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Das Kohlendioxid ist mit Wasser gesättigt, damit nur der Transport des Kohlendioxids in Wasser beobachtet wird. Zur Kontrolle werden mehrere (ungefähr 10) Tropfen bei ansonsten gleichen Bedingungen untersucht. Der Vorgang wird mindestens bis zum Erreichen des Gleichgewichts (10 min) mit Hilfe einer Videokamera verfolgt. Der gesättigte Tropfen wird von der Kapillare entfernt und der nächste Tropfen gebildet.

5.2 Auswertung

Für die Bestimmung des Stofftransports von Kohlendioxid in den Wassertropfen wird das Kohlendioxidkontinuum mit Wasser gesättigt. Man beobachtet die Vergrößerung des Tropfenvolumens durch das Eindringen des Kohlendioxids in Abhängigkeit von der Kontaktzeit, bis sich keine Veränderung der Tropfengröße mehr feststellen läßt. Zu diesem Zeitpunkt ist das Sättigungsgleichgewicht erreicht. Das gemessene Tropfenvolumen wird von der Dichte des Tropfens bestimmt. Da die Dichte der wäßrigen Lösung von der Konzentration des gelösten Kohlendioxids abhängig ist, verändert sich die Dichte des Wassertropfens mit der Kontaktzeit. Der funktionale Zusammenhang zwischen der Gemischdichte ρ_M'' ¹ und der Kohlendioxidkonzentration im Wasser ist aber nicht bekannt, sondern nur der Ausgangszustand (reines Wasser) [82] und der Endzustand (mit Kohlendioxid gesättigtes Wasser) [86]. Da darüber keine Daten vorhanden sind, wird zwischen der Reinstoffdichte ρ_{H_2O} und der Sättigungsdichte ρ_{GG}'' , und dem entsprechenden Konzentrationsbereich von $c_{CO_2}'' = 0$ bis $c_{CO_2}'' = c_{CO_2,GG}''$ linearisiert

$$\rho_M'' = \rho_{H_2O} + \frac{\rho_{GG}'' - \rho_{H_2O}}{c_{CO_2,GG}''} c_{CO_2}'', \quad (5.1)$$

wobei alle Dichteangaben als Massedichten vorliegen und die Konzentrationen Stoffmengen Größen sind. Da sich die Stoffmenge n_{H_2O} an vorgelegtem Wasser nach der Beendigung der Tropfenbildung nicht mehr ändert, kann diese aus dem Volumen V_∞ für $t \rightarrow \infty$ und der Gleichgewichtskonzentration $c_{H_2O,GG}''$ von Wasser in der Wasserphase beschrieben werden. Letztere wird aus dem Molenbruch $x_{H_2O,GG}''$ von Wasser in der Wasserphase (Daten von Wiebe et al. [99]) ermittelt:

$$n_{H_2O} = c_{H_2O,GG}'' V_\infty = \frac{\rho_{GG}'' V_\infty}{M_{H_2O} + M_{CO_2} \frac{1-x_{H_2O,GG}''}{x_{H_2O,GG}''}}. \quad (5.2)$$

¹Es bedeutet: ' = weniger dichte Kohlendioxidphase und '' = dichtere Wasserphase.

Aus der Definition der Dichte und der Linearisierungsgleichung ergibt sich für die vom Tropfenvolumen $V_{Tr}(t)$ abhängige Kohlendioxidkonzentration im Wasser $c''_{CO_2}(t)$

$$c''_{CO_2}(t) = \frac{\rho_{H_2O} - \frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}(t)} M_{H_2O}}{M_{CO_2} - \frac{\rho'_{GG} - \rho_{H_2O}}{c''_{CO_2,GG}}}. \quad (5.3)$$

Diese aus der Meßgröße $V_{Tr}(t)$ ermittelte Konzentrations-Zeit-Abhängigkeit dient als Grundlage zur Modellierung.

5.3 Modell

Der Stofftransport in unbewegten Systemen erfolgt durch drei Einzelschritte: Transport durch Diffusion an die Phasengrenze, Übergang in der Phasengrenzfläche und Transport von der Phasengrenze weg. Die größte Vereinfachung dieses Systems ist, den Gesamtwiderstand in den Stofftransport in der Phasengrenzfläche zu legen. Daraus erhält man mit Hilfe einer einfachen Massenbilanz eine Aussage über den Wert des kleinsten Stoffübergangskoeffizienten in der Phasengrenzfläche, der die experimentellen Ergebnisse noch beschreiben kann

$$\frac{dc''_{CO_2}(t)}{dt} = k_a \frac{A(t)}{V(t)} c'_{CO_2,GG} - k_i \frac{A(t)}{V(t)} c''_{CO_2}(t), \quad (5.4)$$

wobei k_a der Stoffübergangskoeffizient für den Transport von CO_2 von außen in den Tropfen und k_i der Koeffizient für den Transport von CO_2 aus dem Tropfen in das Kontinuum darstellt. $A(t)$ und $V(t)$ sind Oberfläche und Volumen des Tropfens in Abhängigkeit von der Zeit, $c'_{CO_2,GG}$ ist die Sättigungskonzentration von Kohlendioxid in der Kohlendioxidphase und $c''_{CO_2}(t)$ ist die aktuelle Kohlendioxidkonzentration in der Wasserphase. Für die Randbedingung $t \rightarrow \infty$ ist $c''_{CO_2} = c''_{CO_2,GG}$ und $\frac{dc}{dt} = 0$. Durch Einsetzen dieser Randbedingung in Gleichung 5.4 ergibt sich:

$$\Rightarrow c'_{CO_2,GG} = c''_{CO_2,GG} \frac{k_i}{k_a}. \quad (5.5)$$

Die beiden Stoffübergangskoeffizienten in der Phasengrenzfläche sind über den Verteilungskoeffizienten miteinander verbunden. Die Übertragung der Verhältnisse am Gleichgewicht auf die Verhältnisse während des Extraktionsvorgangs schließt Grenzflächeninstabilitäten [89], die durch den Stofftransport auftreten können, aus. Gleichung 5.5 gilt also nur dann, wenn die Grenzfläche beim Stofftransport ebenso stabil ist wie am Gleichgewicht. Geordnete Grenzflächeninstabilitäten wie Rollzellen sind an eine Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Konzentration gebunden, weshalb sie nur in ternären Systemen auftreten. Ungeordnete Grenzflächeninstabilitäten sind spontan und entstehen vorzugsweise bei großen Konzentrationsdifferenzen zwischen Abgeber- und Aufnehmerphase. Im vorliegenden Experiment ist zum Zeitpunkt des ersten Meßpunkts bereits etwa 20% des Gesamtvorgangs abgeschlossen. Man kann also davon ausgehen, daß keine Instabilitäten mehr vorliegen, womit Gleichung 5.5 in dieser Betrachtung einsetzbar ist. Verknüpft man die beiden letzten Gleichungen, erhält man:

$$\frac{dc''_{CO_2}(t)}{dt} = k_i \frac{A(t)}{V(t)} (c''_{CO_2,GG} - c''_{CO_2}(t)). \quad (5.6)$$

Durch Annahme von Kugelsymmetrie kann man diese Gleichung vereinfachen, so daß aus $\frac{A(t)}{V(t)} = \frac{3}{r}$ wird. Obwohl das Volumen mit der Zeit kleiner wird, ändert sich der Radius r kaum, weshalb ein

mittleres r angenommen werden kann. Integriert man Gleichung 5.6, erhält man einen zeitabhängigen Konzentrationsverlauf:

$$c''_{CO_2}(t) = c''_{CO_2,GG}(1 - \exp(-\frac{3}{r}k_i t)). \quad (5.7)$$

Auch in diesem Fall kann k_i mit Hilfe einer Regression im Statistikprogramm SAS (Programm im Anhang 7.11 aufgelistet) erhalten werden, da für jedes k_i eine große Anzahl Meßpunkte ($t, c''_{CO_2}(t)$) vorhanden sind. Der gesuchte Wert k_a kann dann nach Gleichung 5.5 über den Verteilungskoeffizienten ermittelt werden.

Weitere Aussagen über den Stofftransport sind nur dann möglich, wenn man Stofftransport durch die Phasengrenze und Diffusion in den Bulkphasen miteinander verbindet. Diese Betrachtung ist besonders dann wichtig, wenn alle beteiligten Prozesse etwa gleich schnell ablaufen. Ein solches Modell für den Gesamtprozeß des Kohlendioxidtransports in den Tropfen basiert auf denselben Grundlagen wie das zur Beschreibung des Stofftransports im ternären Systems. Da die Herleitung bereits in Kapitel 4.3 (ab Seite 47) ausführlich beschrieben ist, sollen hier nur noch die Unterschiede aufgeführt werden:

1. Die Stofftransportrichtung ändert sich. Das Phenol im ternären System tritt aus dem Tropfen in die kontinuierliche Phase über. Das Kohlendioxid dagegen tritt in den Tropfen ein.
2. Die Messung im ternären System mit Phenol wird weit weg vom Verteilungsgleichgewicht durchgeführt. Im binären System ist die kontinuierliche Kohlendioxidphase mit Wasser gesättigt, während der Wassertropfen sich während der Messung mit Kohlendioxid sättigt, weshalb auch der Rücktransport betrachtet werden muß.

Teilt man einen kugelförmigen Tropfen wieder in n Kugelschalen, so ändert sich die Massenbilanz der äußersten, d. h. der n -ten Kugelschale. Es muß der Kohlendioxidtransport durch die Phasengrenze in beide Richtungen berücksichtigt werden.:

$$\frac{dc_n}{dt} = -\frac{D_{n-1} O_{n-1}}{\Delta r V_n} c_n + \frac{D_{n-1} O_{n-1}}{\Delta r V_n} c_{n-1} + \frac{k_a O_n}{V_n} c_{CO_2,GG} - \frac{k_i O_n}{V_n} c_n. \quad (5.8)$$

k_a ist der Stoffübergangskoeffizient von außen in den Tropfen und k_i der Stofftransportkoeffizient von innen nach außen. Liegt in beiden Stofftransportrichtungen keine Grenzflächeninstabilität vor, so sind die kinetischen Koeffizienten über den Verteilungskoeffizienten nach Gleichung 5.5 miteinander verbunden. Verwendet man im Modell Gleichung 5.8, so erhält man den Konzentrations-Zeit-Verlauf für den Kohlendioxidtransport in den Tropfen. Auch im vorliegenden Fall wird der abschließende Vergleich von experimentell bestimmtem und berechnetem Kohlendioxidkonzentrations-Zeit-Verlauf visuell ermittelt. Das verwendete Delphi-Programm ist im Anhang 7.9 aufgelistet.

5.4 Ergebnisse

Abbildungen 5.1, 5.2 und 5.3 zeigen Tropfenvolumenverläufe in Abhängigkeit von der Zeit für die drei gemessenen Temperaturen 297, 313 und 335 K. Vergleicht man die drei Volumenverläufe, so zeigt sich eine große Volumenzunahme bei 297 K und eine kleine bei 335 K. Auch die Dauer des Kohlendioxideinstroms bis zur Sättigung des Tropfens nimmt mit der Temperatur ab. Außerdem schwanken die Meßwerte bei 335 K stärker. Letzteres begründet sich wahrscheinlich auf der Abnahme der Viskosität und der Grenzflächenspannung des Wassers mit steigender Temperatur, so daß eine Bewegung des Tropfens im Sinne einer schwachen Verformung oder Oszillation erleichtert wird.

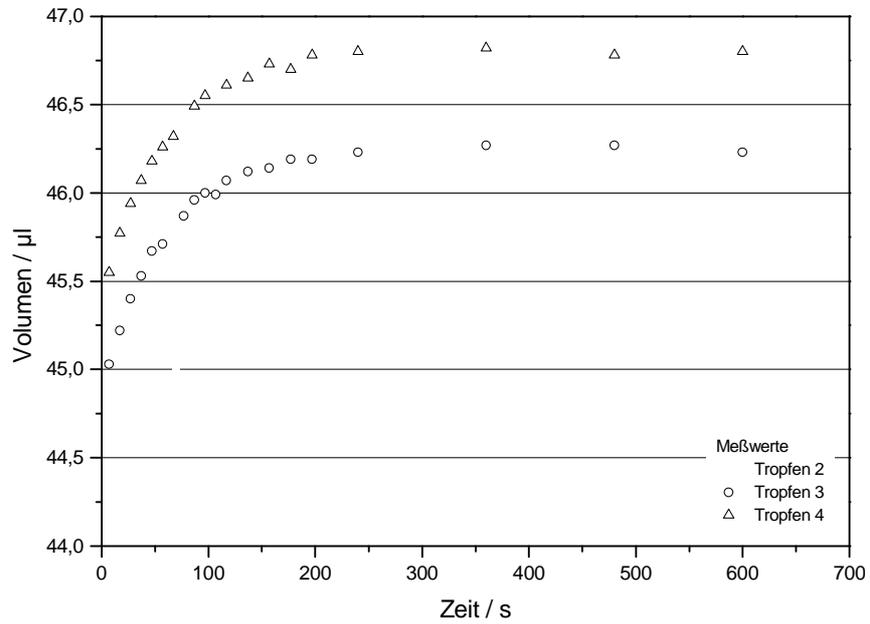


Abbildung 5.1: Volumenverlauf in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für 297 K und 6,2 MPa für drei verschiedene Wassertropfen

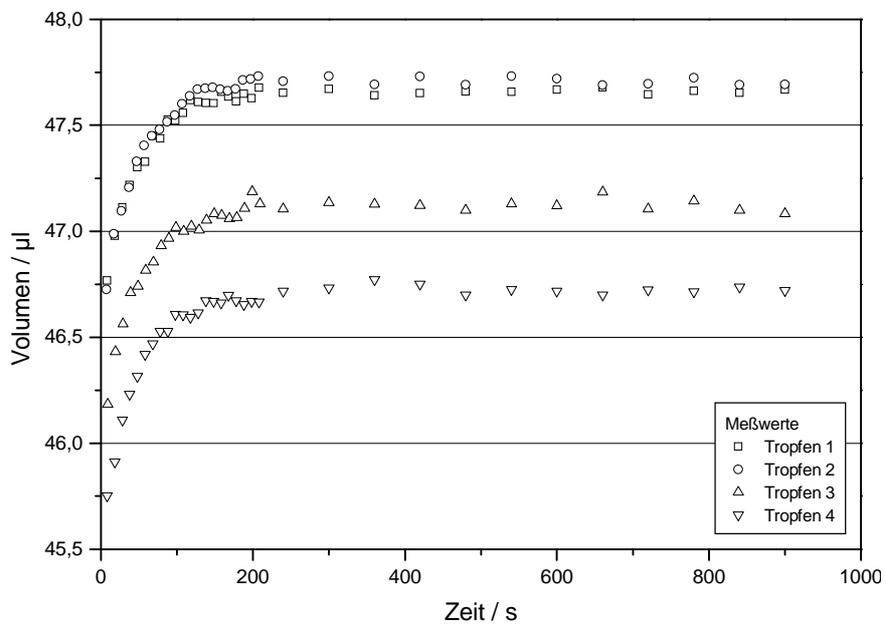


Abbildung 5.2: Volumenverlauf in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für 313 K und 14,3 MPa für vier verschiedene Wassertropfen

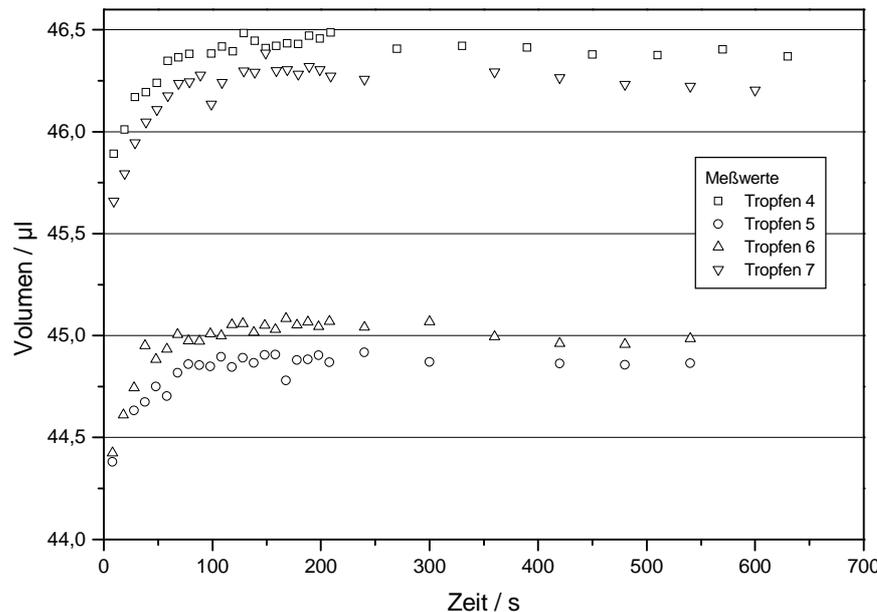


Abbildung 5.3: Volumenverlauf in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für 335 K und 23 MPa für vier verschiedene Wassertropfen

Dadurch kann die Annahme der Rotationssymmetrie schlechter werden und das aus der Projektion des Tropfens ermittelte Volumen wird zu groß oder zu klein bestimmt.

Aus dem Meßwert Volumen wird die Kohlendioxidkonzentration im Tropfen ermittelt, was in Kapitel 5.2 (Auswertung) ausführlich dargestellt ist. Abbildung 5.4 zeigt die Auftragung der Kohlendioxidkonzentration mit der Zeit an einem Beispiel für 297 K. Da der prinzipielle Verlauf für alle Tropfen und Temperaturen gleich ist, werden die weiteren Meßergebnisse in Tabellenform im Anhang 7.4 (ab Seite 116) aufgeführt. Zum Zeitpunkt des ersten Meßpunkts (= erstes Bild zur Volumenbestimmung) sind bereits zwischen 15 und 20% des Kohlendioxids eingeströmt. Dasselbe Verhalten findet man auch 313 K. Dieser Anteil kann auf bis zu 35% bei der Messung bei 335 K ansteigen. An dieser Stelle soll kurz auf die Wahl des Nullpunktes der Zeit eingegangen werden. Die Zeitskala wurde so gewählt, daß mit dem Starten der Stoppuhr die Tropfenbildung beginnt. Sobald die Wasserzufuhr gestoppt ist, wird das erste Bild aufgenommen, so daß die ersten 7 bis 10 s nur das Tropfenwachstum beinhalten. Wie aus dem Experiment ersichtlich, wird bereits bei der Tropfenbildung etwa ein Viertel der Gesamtmenge durch die Phasengrenze transportiert. Der Zeitbedarf für die übrigen drei Viertel des Stoffübertritts ist etwa um den Faktor 10 bis 20 (je nach Temperatur) höher.

Der Konzentrationsverlauf wird durch drei Prozesse bestimmt, zum einen durch den Transport über die Phasengrenze und zum anderen durch den Transport zur Phasengrenze bzw. davon weg. Für den ersten Fall der Auswertung wird der Gesamtwiderstand in den Stofftransport durch die Phasengrenze gelegt, so daß für die beiden Stoffübergangskoeffizienten in der Phasengrenzfläche k_i und k_a die kleinstmöglichen Werte erhalten werden. Nach Gleichung 5.5 sind die beiden Koeffizienten über den Verteilungskoeffizienten miteinander verknüpft, d. h. nicht unabhängig. In nachfolgender Abbildung 5.5 sind zum Vergleich beide Stoffübergangskoeffizienten aufgetragen. In Tabelle 5.1 sind die Verteilungskoeffizienten $\frac{c'_{CO_2,GG}}{c''_{CO_2,GG}}$ für die drei verwendeten Temperaturen aufgeführt. Da der Verteilungskoeffizient für alle drei Temperaturen ungefähr einen Wert von 15 aufweist,

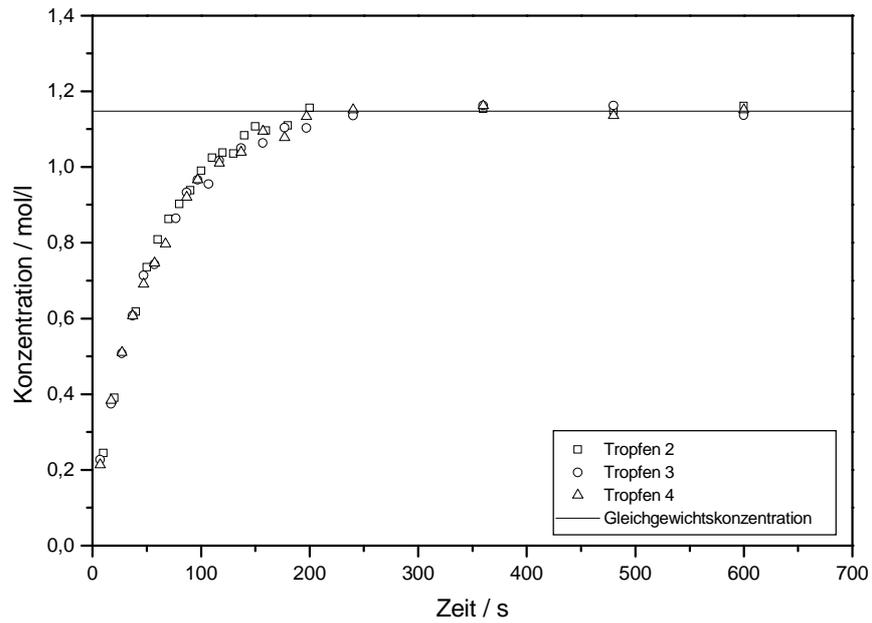


Abbildung 5.4: Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit von der Kontaktzeit bei 297 K und 6,2 MPa derselben drei Tropfen, deren Rohdaten in Abbildung 5.1 dargestellt sind

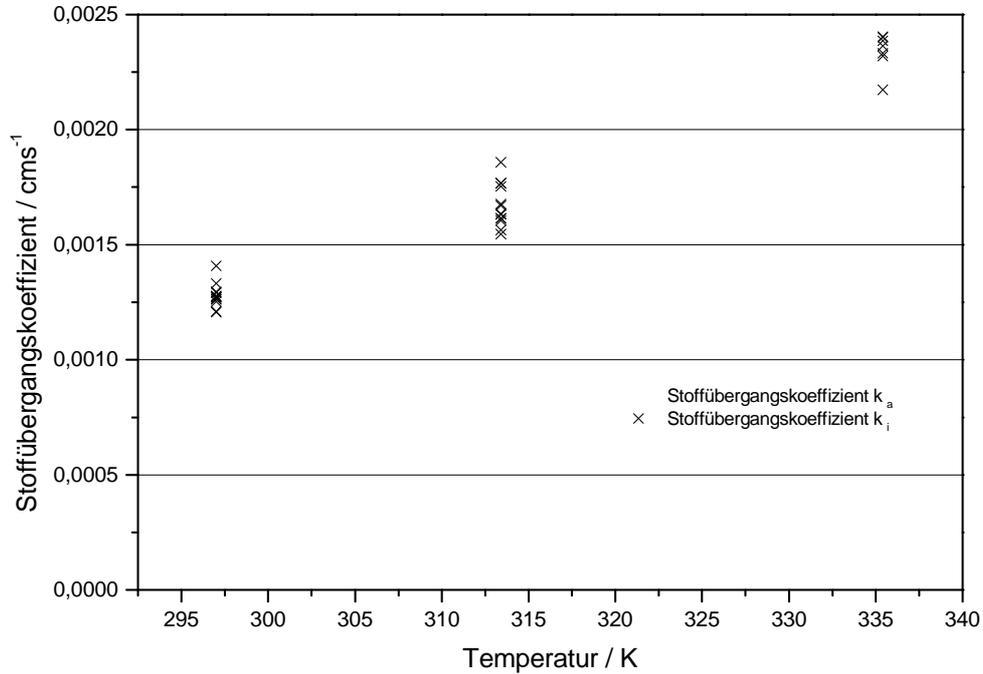


Abbildung 5.5: Stoffübergangskoeffizienten in der Phasengrenzfläche k_a und k_i in Abhängigkeit von der Temperatur; bestimmt mit der Annahme, daß der Gesamttransportwiderstand im Stofftransport durch die Phasengrenze liegt (Werte im Anhang in Tabelle 7.50 aufgeführt)

Temperatur / K	297	313	335
Gleichgewichtskonzentration $c''_{CO_2,GG} / \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	1,137	1,154	1,126
Gleichgewichtskonzentration $c'_{CO_2,GG} / \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	16,448	17,051	17,333
Verteilungskoeffizient $K_c = \frac{c'_{CO_2,GG}}{c''_{CO_2,GG}}$	14,47	14,77	15,39

Tabelle 5.1: Verteilungskoeffizient von Kohlendioxid im binären System Kohlendioxid/Wasser für die drei verwendeten Temperaturen bei einer Kohlendioxiddichte von 760 kg/m^3

ist k_a deutlich kleiner als k_i . Um die Temperaturabhängigkeit des Stofftransports abzuschätzen, wurde ein Arrhenius-Ansatz $k = k^* e^{-\frac{E_A}{RT}}$ gewählt. Aus der Steigung der Auftragung von $\ln k$ gegen $\frac{1}{T}$ erhält man die formale Aktivierungsenergie E_A . Für beide Richtungen ergibt sich ein ähnlicher Wert für die Aktivierungsenergie von $13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (Tropfen \rightarrow Kontinuum) und $11,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (Kontinuum \rightarrow Tropfen). Die Aktivierungsenergie des Diffusionskoeffizienten von Kohlendioxid in Wasser liegt in derselben Größenordnung von $17,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [103], woraus man möglicherweise auf einen ähnlichen Transportmechanismus durch die Phasengrenze hindurch schließen kann.

Wird das System nicht bis zur Annahme vereinfacht, daß der Gesamtwiderstand im Stofftransport durch die Phasengrenze liegt, so muß neben dem Stoffübertritt auch die Diffusion im Wassertropfen berücksichtigt werden. Dabei sind der Diffusionskoeffizient D des Kohlendioxids in Wasser und der Stoffübergangskoeffizient k_a des Kohlendioxidtransports in den Wassertropfen anpaßbare Parameter für den gemessenen Volumenverlauf in Abhängigkeit von der Zeit jeweils für einen Tropfen. Für weitere Details bezüglich des verwendeten Modells sei auf Kapitel 5.3 verwiesen, so daß hier nur noch die Ergebnisse dargestellt werden. Wie Abbildung ?? zeigt, unterscheiden sich sowohl der Verlauf der Kurven wie auch die Absolutwerte für jeden einzelnen Tropfen innerhalb einer Meßreihe bei gleichem Druck und Temperatur nur geringfügig. Die durchgezogene Linie beschreibt den oben ermittelten Randwert unter Annahme unendlich schneller Diffusion im Tropfen und stellt somit die untere Grenze für den Stoffübergangskoeffizienten in der Phasengrenzfläche dar. Die gestrichelte Linie erhält man für die Annahme, einen durch Diffusion bestimmten Transportprozeß vorliegen zu haben. Setzt man für den Stoffübergangskoeffizienten einen sehr hohen Wert an, z. B. $0,03 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$, so wird der Gesamtwiderstand in die Diffusion gelegt. Aus Abbildung ?? erkennt man, daß der erhaltene Diffusionskoeffizient mit etwa $7 \text{ bis } 8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ trotzdem noch das Vierfache im Vergleich zu den Literaturdaten von $1,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [30] beträgt. Diese Beschleunigung der Diffusion im Wasser kann von der Dichteänderung des Wassers mit dem einströmenden Kohlendioxid herühren, wodurch die örtliche Dichte schwankt, so daß Ausgleichsströmungen entstehen. Die beiden Randwerte für den Stoffübergangskoeffizienten k_a bei unendlich schneller Diffusion und den Diffusionskoeffizienten D bei unendlich schnellem Stoffübergang sind in Abbildung 5.6 als Asymptoten eingezeichnet. Genauso können aber auch bestimmte Kombinationen der beiden Koeffizienten sich dazu eignen, die Meßwerte zu beschreiben (für alle Tropfen sind im Anhang 7.52 ab Seite 130 die Kombinationen aufgeführt).

Die Anpassung im Ast mit kleinem Diffusionskoeffizienten bereitet Schwierigkeiten. So kann der Konzentrationsverlauf nur dann nachempfunden werden, wenn im Modell ein kleines Zeitintervall, beginnend bei $t = 0$, von 7 bis 15s angenommen wird, in dem kein Stofftransport stattfinden soll. Im Experiment startet zum Zeitpunkt $t = 0$ die Tropfenbildung und erst nach Ablauf von 7 bis 10s erreicht er seine Ausgangsgestalt, von der aus das Tropfenvolumen weiter beobachtet wird. Während des Tropfenbildungsprozesses ist die Konvektion im und um den Tropfen durch die von außen aufgeprägte Konvektion und die Konzentrationsdifferenz zwischen den beiden Phasen

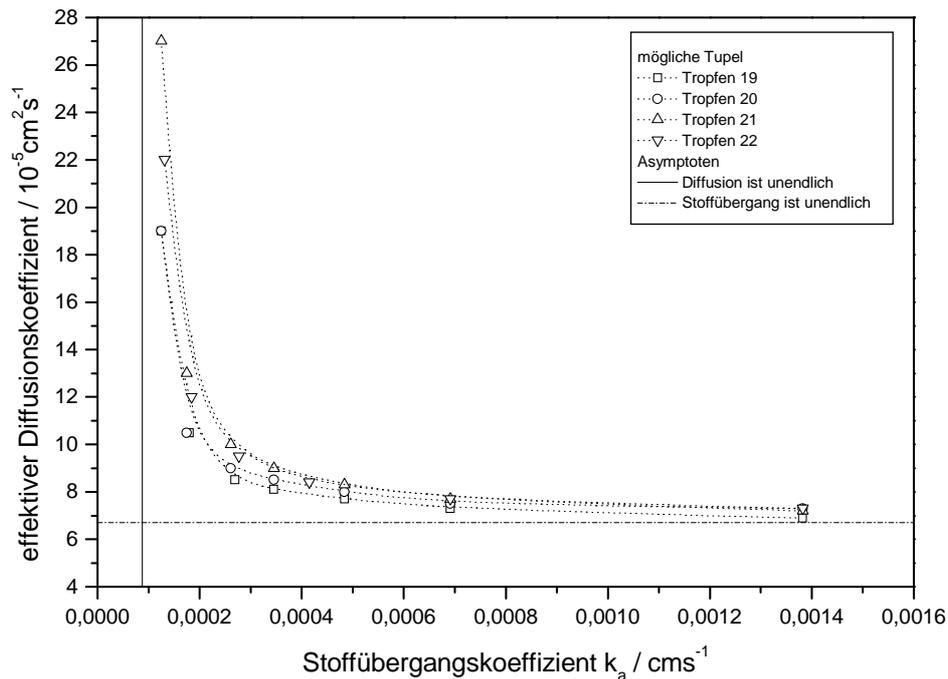


Abbildung 5.6: Darstellung der Extremwerte für den Diffusionskoeffizienten und den Stoffübergangskoeffizienten und möglicher Tupel zur Anpassung eines Kohlendioxidkonzentrationsverlaufs in Abhängigkeit von der Zeit bei 297 K am Beispiel von vier Tropfen

groß, woraus sich ein hoher Massenfluß ergibt. Aus diesem Verhalten läßt sich das zur Anpassung nötige Zeitintervall ohne Stofftransport bei kleinen Diffusionskoeffizienten nicht erklären, so daß die Annäherung an die Asymptote mit großem Diffusions- und niedrigerem Stoffübergangskoeffizienten in der Phasengrenzfläche wahrscheinlicher erscheint.

Um den Temperatureinfluß erkennen zu können, wird für jede Temperatur ein Tropfen ausgewählt und in einem Diagramm effektiver Diffusionskoeffizient gegen den Stoffübergangskoeffizienten aufgetragen. In Abbildung 5.7 erkennt man, daß mit steigender Temperatur aber gleichbleibender Kohlendioxidichte der Stoffübergang und die Diffusion im Wasser schneller werden. Beide Koeffizienten für die Asymptotenwerte (für unendlich schnelle Diffusion bzw. für unendlich schnellem Stofftransport) verdoppeln sich ungefähr bei einer Erhöhung der Temperatur von 297 auf 335 K. Im Unterschied dazu liefert die Untersuchung des ternären Stoffsystems keine Temperaturabhängigkeit des Phenoltransports durch die Phasengrenze.

In der Literatur sind einige Experimente zur Gasabsorption von Kohlendioxid in Wasser durchgeführt worden, unter anderem auch die in Tabelle 5.2 aufgeführten Arbeiten. Bei der Absorption wird in den überwiegenden Fällen kein gaseitiger Transportwiderstand angenommen, so daß hier häufig der Stoffdurchgangskoeffizient dem flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten entspricht. Altwicker und Lindhjem [3] und Garner und Lane [22] haben durch eine Kohlendioxidatmosphäre (Normaldruck) fallende Tropfen untersucht, wobei sie verschieden große Tropfen eingesetzt haben. Altwicker und Lindhjem verwenden Tropfen mit 0,6 und 1,2 mm Durchmesser, während die Tropfen der anderen Autorengruppe 4,2 und 5,9 mm groß sind. Da mit der Tropfengröße nicht nur das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche sich verändert, sondern auch die Fallgeschwindigkeit und vor allem die Hydrodynamik im Tropfen, sind diese Werte schwer miteinander zu vergleichen. Beide finden übereinstimmend, daß der kleinere Tropfen den höheren Stoffübergang zeigt und auch

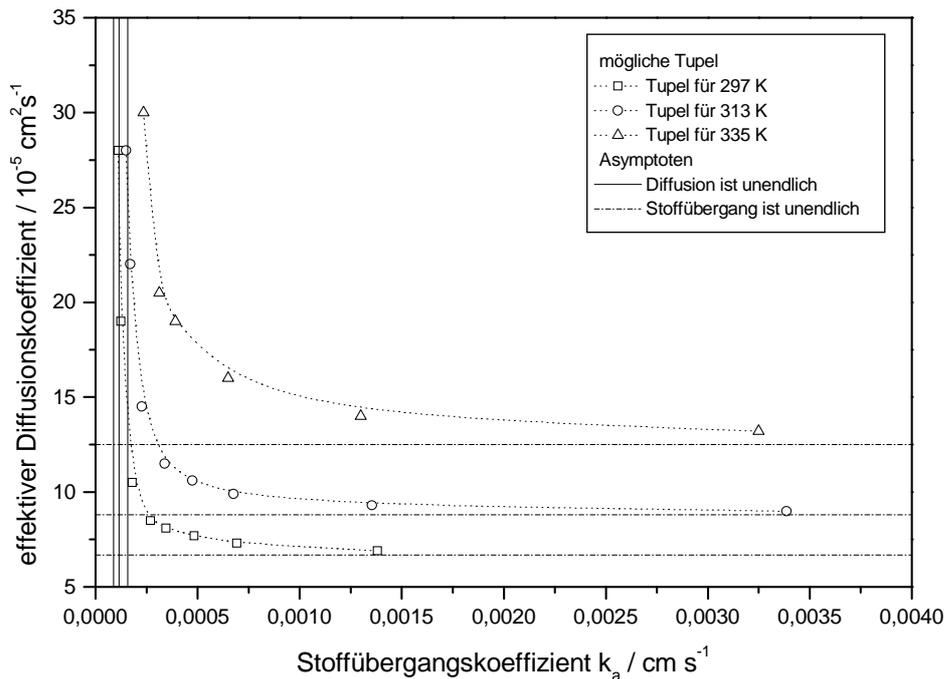


Abbildung 5.7: Ausgewählte, mögliche Tupel aus Diffusions- und Stoffübergangskoeffizienten für die drei Temperaturen bei gleichbleibender Kohlendioxidichte

die Reihenfolge von 0,6 bis 5,9 mm stimmt überein. Ähnliche Werte wie Garner und Lane finden auch Zappe et al. [104]. Sie haben die Leitfähigkeit im Wassertropfen durch ein Elektrodenpaar gemessen und das Eindringen des Kohlendioxids (Druck bis 30 MPa) bis zur Gleichgewichtseinstellung verfolgt. Da die Diffusion der Ionen als vergleichsweise schnell angenommen wird, läßt sich der Anstieg in der Leitfähigkeit ausschließlich aus dem Stoffübergang an der Phasengrenze erklären. Mit einem Durchmesser von 2,5 und 4,6 mm sind die Tropfen zwar etwas kleiner als bei Garner und Lane, aber ohne aufgeprägte Konvektion, da die hängenden Tropfen in einer ruhenden Kohlendioxidumgebung beobachtet werden. Auch Jäger [43] hat überkritisches Kohlendioxid als Lösungsmittel verwendet. Durch Wägung mit einer Magnetschwebewaage, an die eine Kapillare angekoppelt ist, kann das Gewicht des hängenden Maiskeimöltropfens bestimmt werden. Aus der Zeitabhängigkeit wird der Stoffübergangskoeffizient berechnet. Die allgemeine Beziehung für die dimensionslose Kennzahl des Stoffübergangs, Sherwoodzahl Sh lautet:

$$Sh = \frac{k d_{Tr}}{D}. \quad (5.9)$$

Der Stoffübergangskoeffizient k und der Tropfendurchmesser d_{Tr} sind aus den von Jäger durchgeführten Experimenten bekannt. Nimmt man molekulare Diffusion für den Transport in der Kernphase an, so ergibt sich $Sh = 2$, der kleinstmögliche Wert für die Sherwoodzahl. Mit diesen Annahmen kann ein Diffusionskoeffizient abgeschätzt werden. Der so von Jäger erhaltene Wert entspricht in etwa demjenigen Wert für den molekularen Diffusionskoeffizienten langkettiger Kohlenwasserstoffe. Daraus kann gefolgert werden, daß im Öltropfen keine Beschleunigung des diffusiven Kohlendioxidtransports vorliegt.

Ein Blick auf Abbildung ?? zeigt, daß der Stoffübergangskoeffizient in der Phasengrenzfläche k_a für den Transport von Kohlendioxid in den Tropfen, für deren Berechnung der Gesamtwiderstand in die Phasengrenze gelegt ist, um den Faktor 10 kleiner ist als die Werte von Zappe et

Tropfen/Blasen				
disperse Phase	kontin. Phase	Richtung	$k/10^{-2} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	Literatur
Kohlendioxid	Wasser	→	3,3	Bowman, Johnson [10]
Wasser	Kohlendioxid	←	0,6 bzw. 1	Altwicker, Lindhjem [3]
Wasser	Kohlendioxid	←	0,1-0,3	Garner, Lane [22]
Wasser	Kohlendioxid	←	0,1-0,2	Zappe, Wesch, Ebert [104]
Maiskeimöl	Kohlendioxid	←	$8,6 \cdot 10^{-3}$	Jäger [43]
Wasser	Kohlendioxid	←	0,01-0,03	eigene Arbeit
ebene Grenzfläche				
Kohlendioxid	Wasser	→	0,1	Teramoto et al. [87]

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der aufgeführten Literaturdaten zum Stoffübergang in binären Systemen mit Kohlendioxid und Wasser bzw. Maiskeimöl

al.. Vergleicht man den Verlauf der jeweiligen Meßgröße Volumen (vorliegende Arbeit) und Leitfähigkeit (Zappe et al.), so kann man eine gute Übereinstimmung in diesen Rohdaten finden. Die verschiedenen Meßmethoden liefern also ganz ähnliche Ergebnisse, nur die Interpretation der Ergebnisse über das jeweils verwendete Modell ist unterschiedlich. Im Modell von Zappe et al. wird nur der Stofftransport aus dem Kontinuum in den Tropfen berücksichtigt. In der vorliegenden Arbeit wird ein Modell vorgestellt, welches aufgrund der Beobachtung bis zum Gleichgewicht beide Stofftransportrichtungen als "Hin- und Rückreaktion" über den Verteilungskoeffizienten verknüpft. Überraschenderweise unterscheidet sich Gleichung 5.6 aus dieser Arbeit von der entsprechenden aus der Arbeit von Zappe et al. nur in der Bedeutung der jeweiligen Stoffübergangskoeffizienten. Der in Gleichung 5.6 auftretende Stoffübergangskoeffizient k_i (Kohlendioxidtransport aus dem Tropfen in das Kontinuum) weist sehr ähnliche Werte wie der Stoffübergangskoeffizient aus der Arbeit von Zappe et al. auf.

Ein weiteres Modell läßt zur Anpassung der gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufe sowohl den Stoffübergangskoeffizienten als auch den Diffusionskoeffizienten zur Berücksichtigung des Kernphasentransports des Kohlendioxids im Wassertropfen zu. Es ergeben sich verschiedene Kombinationen dieser beiden Parameter, d. h. sie sind nicht unabhängig voneinander, was in Abbildung ?? für 297 K dargestellt ist. In dieser Abbildung sind die beiden alternativen Vorstellungen dargestellt:

1. Der Tropfen ist turbulent und damit homogen durchmischt. Der Widerstand liegt nur im Stofftransport durch die Phasengrenze.
2. Die Diffusion ist geschwindigkeitsbestimmend. Trotzdem findet man eine mäßige Beschleunigung der Diffusion im Tropfen. Aufgrund der Dichteänderung des Wassers durch das Einlösen des Kohlendioxids sind Verstärkungen dieser Größenordnung vorstellbar.

Ob diese turbulenzartigen Konvektionsströmungen zu einer homogenen Durchmischung führen oder nur zu einer Beschleunigung des Kernphasentransports ist nicht klar, weshalb auch alle Zwischenzustände möglich sind. Auch das System von Jäger zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Dichte und Viskosität während des Einlösens von Kohlendioxid, trotzdem findet er keine Verstärkung des

Transports im Maiskeimöl. Dabei ist der Absolutwert der Viskosität um den Faktor 50 größer als der von Wasser, so daß die Entstehung von Turbulenzen deutlich erschwert ist. Auch der von Jäger gemessene Stoffübergangskoeffizient entspricht nur etwa einem Zehntel der in dieser Arbeit vorgestellten Werte. Es scheint, daß auch der Transport über die Phasengrenze aufgrund der hohen Viskosität keine Beschleunigung erfährt.

5.5 Fehlerdiskussion

Als Grundlage für die Fehlerdiskussion wird Gleichung 5.3 verwendet. Sie beschreibt die Zeitabhängigkeit der Kohlendioxidkonzentration im Tropfen mit Hilfe des gemessenen Tropfenvolumens:

$$c''_{CO_2}(t) = \frac{\rho_{H_2O} - \frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}(t)} M_{H_2O}}{M_{CO_2} - \frac{\rho''_{GG} - \rho_{H_2O}}{c''_{CO_2,GG}}}.$$

Diese Gleichung enthält als Meßgröße neben dem von der Zeit abhängigen Volumen $V_{Tr}(t)$ noch das Tropfenvolumen V_∞ im gesättigten Zustand, da sich daraus die Stoffmenge n_{H_2O} an vorgelegtem Wasser berechnet. Größen wie die Reinstoffdichte des Wassers ρ_{H_2O} [82] und die Sättigungsdichte ρ''_{GG} [86] sind Literaturdaten. Die Gleichgewichtskonzentration $c''_{CO_2,GG}$ des Kohlendioxids in Wasser und die Stoffmenge n_{H_2O} müssen mittels Löslichkeitsdaten [99] aus der Literatur berechnet werden. Diese Daten sind temperaturabhängig, so daß der auftretende Temperaturgradient in der Kolonne zur Fehlerabschätzung berücksichtigt werden muß.

Der Gesamtfehler wird durch Fehlerfortpflanzung aus den Einzelfehlern angenommen, während die Einzelfehler durch Fehleraddition der Maximalfehler bestimmt werden. Die beiden Größen $V_{Tr}(t)$ und n_{H_2O} sind nicht unabhängig voneinander, da n_{H_2O} aus $V_{Tr}(t)$ und V_∞ berechnet wird. n_{H_2O} verändert sich in die gleiche Richtung wie $V_{Tr}(t)$, so daß der Quotient $\frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}(t)}$ in die Fehlerbetrachtung eingeht. Wendet man die Methode der Fehlerfortpflanzung auf Gleichung 5.3 an, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$(\Delta c''_{CO_2})^2 = \left(\frac{\partial c''_{CO_2}}{\partial \rho_{GG}} \Delta \rho''_{GG} \right)^2 + \left(\frac{\partial c''_{CO_2}}{\partial \rho_{H_2O}} \Delta \rho_{H_2O} \right)^2 + \left(\frac{\partial c''_{CO_2}}{\partial c''_{CO_2,GG}} \Delta c''_{CO_2,GG} \right)^2 + \left(\frac{\partial c''_{CO_2}}{\partial \left(\frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}} \right)} \Delta \left(\frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}} \right) \right)^2. \quad (5.10)$$

Die partiellen Ableitungen in obiger Gleichung sind komplizierter als im ternären Fall und werden deshalb im Anhang 7.1.2 (Seite 90) aufgeführt. Die zur Berechnung des Gesamtfehlers nötigen Werte und Einzelfehler werden in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

Meßgröße	Meßwert	Fehler
ρ''_{GG}	1024 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\pm 5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
ρ_{H_2O}	998,3 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\pm 1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$c''_{CO_2,GG}$	1,154 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$\pm 0,027 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
V_{Tr}	47,66 mm ³	$\pm 1,2 \text{ mm}^3$
n_{H_2O}	0,00258 mol	$\pm 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Einsetzen liefert folgende Werte:

$$(\Delta c''_{CO_2})^2 = \left(0,222 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2 + \left(0,0022 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2 + \left(-0,026 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2 + \left(0,57 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2 \quad (5.11)$$

$$\Rightarrow \Delta c''_{CO_2} = \pm 0,73 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Der Gesamtfehler liegt in derselben Größenordnung wie der Wert für $c''_{CO_2}(t)$ selbst. Den größten Einzelfehler stellt der Fehler im Quotienten $\frac{n_{H_2O}}{V_{T_r}}$ dar, der über den systematischen Fehler der Volumenbestimmung ermittelt wird. Entscheidend innerhalb einer Messung ist aber nur der relative Fehler von $\Delta V = 0,05 \text{ mm}^3$. Wird nur dieser relative Fehler berücksichtigt, erhält man

$$(\Delta c''_{CO_2})^2 = \left(0,222 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2 + \left(0,0022 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2 + \left(-0,026 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2 + \left(0,025 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2 \quad (5.12)$$

$$\Delta c''_{CO_2} = 0,225 \frac{\text{mol}}{\text{l}}.$$

Der Fehler im Meßwert ist dann deutlich kleiner als die Unsicherheit in den Gleichgewichtswerten.

6 Stofftransport von Wasser in Kohlendioxid

6.1 Meßprogramm

Es wird die Verkleinerung des Wassertropfens bei nichtgesättigtem Kohlendioxid und damit der Wassertransport untersucht. Da die Löslichkeit des Wassers in Kohlendioxid gering ist, wird eine Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Vorsättigung bereits bei geringer Wasserkonzentration erwartet. Deshalb soll jeweils nach einer Serie von drei Tropfen (je etwa 50 mm^3) das Kohlendioxidinventar (circa 160 ml) ausgetauscht werden. Nach Beendigung einer Messung eines Tropfens wird das Kohlendioxid des Zellvolumens mit Hilfe einer Zahnradschleuse homogenisiert. Es werden dieselben äußeren Bedingungen wie bei der Messung des Stofftransports von Kohlendioxid in Wasser bei gesättigtem Kohlendioxid gewählt, d. h. insgesamt drei Versuche je einer bei 297, 313 und 335 K, wobei eine Kohlendioxiddichte von $760 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ eingestellt wird.

6.2 Auswertung

Die durchgeführten Versuche sollen Aufschluß über die Auflösungsgeschwindigkeit von Wassertropfen in nichtgesättigtem Kohlendioxid geben. Dabei wird keine der beiden Phasen vorgesättigt, man bringt also einen reinen Wassertropfen in eine reine Kohlendioxidphase. Während der Tropfenbildung setzen folglich zwei Transportprozesse ein, zum einen der Transport von Kohlendioxid in den Wassertropfen, und zum andern wird Wasser in die umgebende Kohlendioxidphase transportiert. Da das Volumenverhältnis sehr ungleich ist, ist trotz der geringen Löslichkeit von Wasser in Kohlendioxid ein Tropfen nicht ausreichend, um die Sättigung zu erreichen, so daß der Tropfen sich ganz auflösen würde. Aufgrund des Volumenverhältnisses von 1000 : 1 für CO_2 : H_2O werden zum einen nur geringe Mengen an Kohlendioxid benötigt, um den Tropfen zu sättigen, und zum anderen ist die Diffusionsstrecke von Kohlendioxid im Wasser deutlich kleiner als die von Wasser im Kohlendioxid, so daß die Wassersättigung zuerst abgeschlossen ist. Nachdem der Tropfen gesättigt ist, beobachtet man den Transport von Wasser in die Kohlendioxidphase. Dieser Prozeß setzt sich aus zwei Teilschritten zusammen: der Stoffübergang in der Phasengrenzfläche und die Diffusion des Wassers in das umgebende Medium. Da zu diesem Zeitpunkt die anfängliche Strömung, die durch die Tropfenbildung verursacht wird, bereits gedämpft ist, liegt keine von außen aufgezwungene Konvektion mehr vor. Vernachlässigt man die Diffusion des Wassers im Kohlendioxid aufgrund des Volumenverhältnisses, so wird der Stoffübergangskoeffizient in der Phasengrenzfläche $k(t)$ als Proportionalitätskonstante zwischen dem Stoffmengenstrom $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ aus dem Wasser ins Kohlendioxid, der Phasengrenzfläche $A(t)$ zum Zeitpunkt t und der treibenden Konzentrationsdifferenz $(c''_{\text{H}_2\text{O}}(t) - c'_{\text{H}_2\text{O}}(t))^1$ definiert:

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = k(t) A(t) (c''_{\text{H}_2\text{O}}(t) - c'_{\text{H}_2\text{O}}(t)) \quad (6.1)$$

¹Es bedeutet: ' = weniger dichte CO_2 -Phase und '' = dichtere H_2O -Phase.

mit $c''_{H_2O}(t)$ als Wasserkonzentration im Wassertropfen und mit $c'_{H_2O}(t)$ als Wasserkonzentration in der Kohlendioxidphase. Der übergehende Stoffmengenstrom \dot{n}_{H_2O} entspricht der zeitlichen Änderung der Stoffmenge n an Wasser im Tropfen und wird mit Hilfe der Volumenabnahme beobachtet:

$$\dot{n}_{H_2O} = -\frac{dn}{dt} = -\frac{d(V(t) c''_{H_2O}(t))}{dt}. \quad (6.2)$$

Weiterhin werden die beiden folgenden Annahmen gemacht:

- Nachdem der Kohlendioxideintrag in den Tropfen beendet ist, ändert sich die Konzentration von Wasser im Tropfen nicht mehr und entspricht der Gleichgewichtslöslichkeit, so daß $c''_{H_2O}(t) = c''_{H_2O,GG}$ (GG=Gleichgewicht) wird.
- Aufgrund des Volumenverhältnisses von 1 : 1000 für Wasser : Kohlendioxid ist die Konzentration $c'_{H_2O}(t)$ von Wasser im Kohlendioxid zu allen Zeiten vernachlässigbar und wird deshalb mit Null angenommen.

Damit kann der Stofftransport folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{dV(t)}{dt} = -k(t) A(t). \quad (6.3)$$

Für eine Lösung der Gleichung 6.3 muß ein funktioneller Zusammenhang zwischen dem Tropfenvolumen und der Austauschfläche ermittelt werden. Abbildung 6.1 zeigt beispielhaft eine Auftragung der Oberfläche $A(t)$ gegen das Tropfenvolumen $V(t)$ aus experimentellen Daten dieser Arbeit. Die Meßwerte lassen sich im verwendeten Zeitintervall über einen linearen Zusammenhang

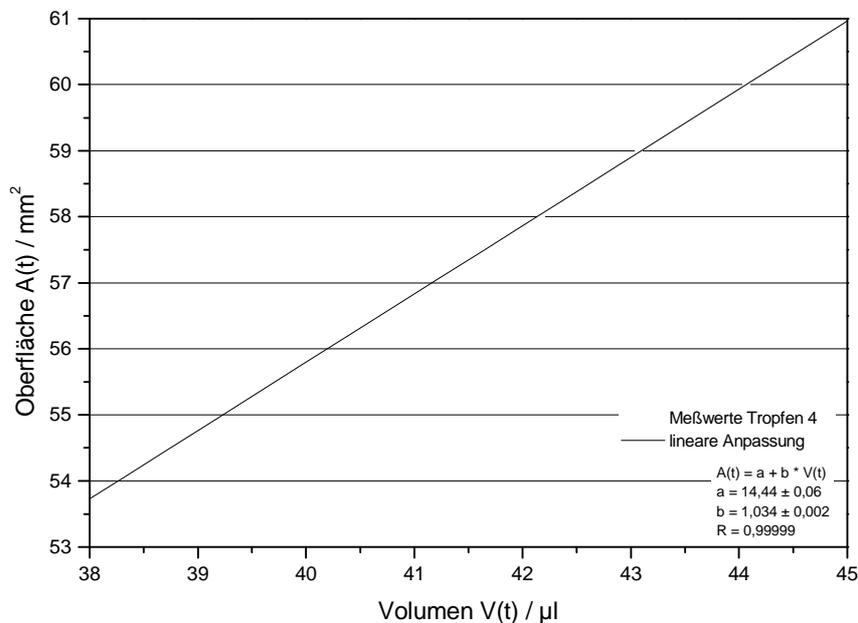


Abbildung 6.1: Auftragung der Tropfenoberfläche gegen das Volumen bei 297 K und MPa. Die Regressionsparameter sind: $a = (14,44 \pm 0,06) \text{ mm}^3$ und $b = (1,034 \pm 0,002) \text{ mm}^{-1}$.

$A(t) = a + bV(t)$ beschreiben. Daß diese Auftragung keine Potenzabhängigkeit mit $V^{\frac{2}{3}}$ aufweist,

könnte an der Größe der Tropfen liegen, da große Tropfen nicht mehr kugelsymmetrisch wachsen. Das Tropfenwachstum ist in Kapitel 2.3 näher erläutert worden. Für alle Tropfen ergeben sich ähnliche Werte für die Ordinatenabschnitte und Steigungen, die im Anhang Tabelle 7.90 (Seite 163) tabelliert sind. Auch in der Literatur ist von Nordberg [67] ein linearer Zusammenhang zwischen Volumen und Oberfläche gefunden worden. Nach Einsetzen der Geradengleichung in Gleichung 6.3 ergibt sich

$$\frac{dV(t)}{(a + bV(t))} = -k(t) dt. \quad (6.4)$$

Die linke Seite von Gleichung 6.4 kann leicht integriert werden, wobei für $t = 0$ das Volumen mit $V = V_0$ angenommen wird. Auf der rechten Seite steht ein Term $k(t)$, dessen Zeitabhängigkeit nicht bekannt ist. Deshalb wird $k(t)$ zunächst als unabhängig von t angenommen und die Gleichung von $t = 0$ bis t integriert:

$$\frac{1}{b} (\ln(a + bV(t)) - \ln(a + bV_0)) = -kt. \quad (6.5)$$

Anschließend formt man Gleichung 6.5 nach dem Volumen um und erhält

$$V(t) = \frac{a + bV_0}{b} \exp(-bkt) - \frac{a}{b}. \quad (6.6)$$

Ist der Stoffübergangskoeffizient in der Phasengrenzfläche keine Konstante, so kann als erste Näherung eine lineare Abhängigkeit von $k(t)$ mit t angenommen werden. Mit $k(t) = k_0 + zt$ wird Gleichung 6.6 zu:

$$V(t) = \frac{a + bV_0}{b} \exp\left(-bk_0t - b\frac{z}{2}t^2\right) - \frac{a}{b}. \quad (6.7)$$

Gleichung 6.6 und 6.7 enthalten zwei (k und V_0) bzw. drei (V_0 , k_0 und z) unbekannte Parameter. Da für jede Temperatur zwischen 10 und 20 Tropfen vermessen wurden, ist dieses System bei zwei bzw. drei zu bestimmenden Parametern mit Regression lösbar. Um Werte für die Parameter zu erhalten, die möglichst alle Meßpunkte gut beschreiben, wird eine nichtlineare Regressionsprozedur im Statistikprogramm SAS (Institute Germany, Heidelberg) durchgeführt (Anhang 7.10). Der Formalismus einer nichtlinearen Regression wird im Anhang Kapitel 7.2 kurz beschrieben.

6.3 Ergebnisse

Der Transport von Wasser ins Kohlendioxid kann über die Volumenabnahme des Tropfens mit der Zeit untersucht werden. Diese Prozedur wird für drei Temperaturen bei einer Kohlendioxidichte von $\rho_{CO_2} = 760 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ durchgeführt. Abbildungen 6.2 und 6.3 zeigen den typischen Verlauf für 297 und 313 K (alle nicht aufgeführten Tropfen sind im Anhang 7.5 tabelliert). Eine Serie besteht aus drei Tropfen, die hintereinander gebildet und vermessen werden, ohne das Kohlendioxidinventar auszutauschen. Man erkennt in der Abbildung das anfängliche Einströmen des Kohlendioxids, da es zu einer kurzzeitigen Volumenzunahme führt, bevor das Volumen des Tropfens deutlich kleiner wird. Wie erwartet, ist das Verhalten der drei Tropfen innerhalb einer Serie nicht identisch. In den beiden Meßreihen bei 297 und bei 313 K findet man eine Verringerung der Auflösungsgeschwindigkeit mit steigender Vorsättigung, wobei die Unterschiede für die Messung bei 297 K deutlicher sind. Dagegen zeigt Abbildung 6.4 eine Serie bei 335 K. Im Unterschied zu den niedrigen Temperaturen ist die Eindiffusion des Kohlendioxids kaum sichtbar, da die Volumenverkleinerung bereits von

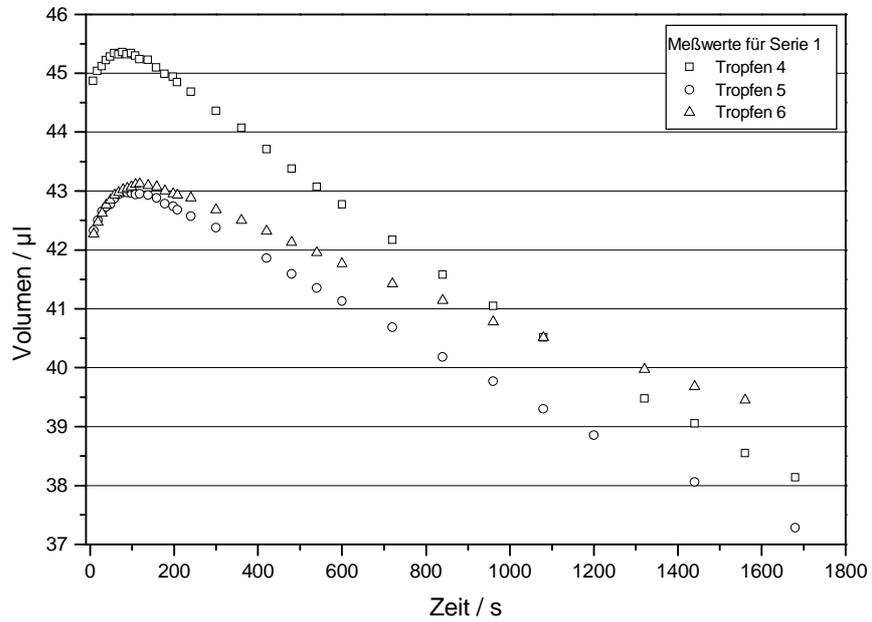


Abbildung 6.2: Abhängigkeit des Wassertropfenvolumens von der Zeit bei 297 K für drei verschiedene Tropfen in der Meßreihenfolge Tropfen 4, 5 und 6

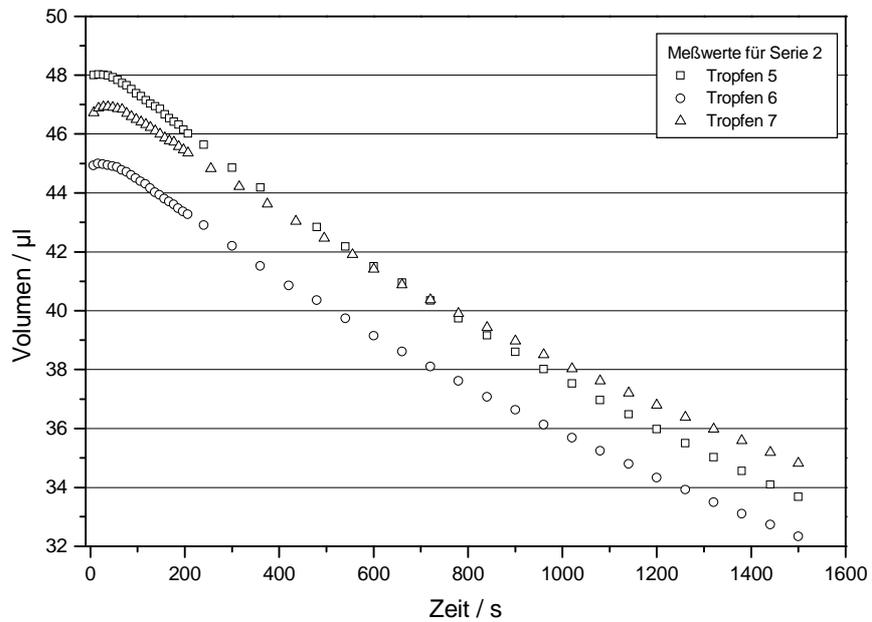


Abbildung 6.3: Abhängigkeit des Wassertropfenvolumens von der Zeit bei 313 K für drei verschiedene Tropfen in der Meßreihenfolge 5, 6 und 7

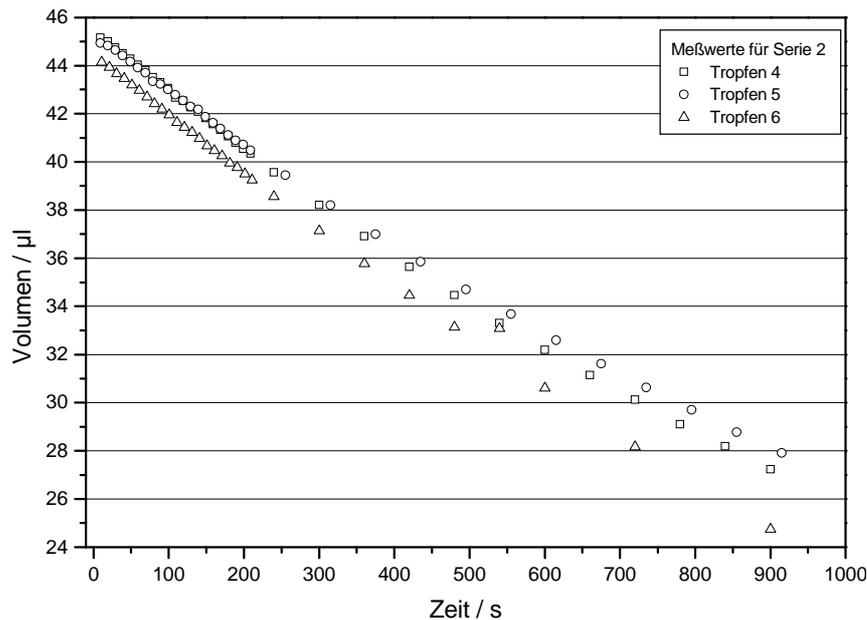


Abbildung 6.4: Abhängigkeit des Wassertropfenvolumens von der Zeit bei 335 K für drei verschiedenen Tropfen in der Meßreihenfolge 4, 5 und 6

Anfang an einsetzt. Außerdem ist hier die Reihenfolge verändert. Der dritte Tropfen dieser Serie zeigt trotz der bereits vorliegenden Vorsättigung die schnellste Auflösungsgeschwindigkeit und zwar nicht nur am Anfang, sondern auch nach längeren Kontaktzeiten. Die Löslichkeit des Wassers in Kohlendioxid ist gering, aber deutlich abhängig von der Temperatur. So steigt der Molenbruch von Wasser im Kohlendioxid $x'_{H_2O} = 0,0020$ bei 297 K auf $x'_{H_2O} = 0,0053$ bzw. $x'_{H_2O} = 0,0080$ bei 313 K bzw. 335 K an. Rechnet man aus diesen Werten die Zahl der Tropfen, die komplett aufgelöst werden müssen, um die Sättigung zu erreichen, so benötigt man 4 bei 297 K, 11 bei 313 K bzw. 16 Tropfen bei 335 K. Bei der Messung bei 297 K nähert man sich mit jeder Tropfenauflösung merklich dem Sättigungsgleichgewicht. Der vorherige Tropfen wirkt wie eine Vorsättigung des Kohlendioxids mit Wasser, wodurch die Auflösungsgeschwindigkeit zwischen den drei Tropfen erklärbar ist. Dieser Effekt ist auch noch bei der Messung bei 313 K sichtbar, wenn auch nicht mehr so deutlich. Umgekehrt ist die Messung bei 335 K so weit vom Sättigungsgleichgewicht entfernt, daß in dieser Meßreihe keine Systematik bezüglich der Vorsättigung zu erkennen ist. Die Unterschiede zwischen dem Verhalten einzelner Tropfen könnte hier durch die Dynamik im Tropfen zustande kommen, da durch die Erniedrigung der Viskosität des Wassers um ein Drittel bei Temperaturerhöhung von 313 nach 335 K Konvektionen durch Temperatur- und Dichtegradienten unterstützt werden.

Mit Hilfe der Werte aus der linearen Regression aus der Auftragung von $A(t)$ gegen $V(t)$ (siehe Tabelle 7.90 im Anhang) können die Meßwerte für jeden individuellen Tropfen mit zwei Parametern V_0 und k nach Gleichung 6.6 angepaßt werden. Es handelt sich hierbei um das hypothetische Ausgangsvolumen V_0 , das angibt, wie groß der Tropfen wäre, wenn er zum Zeitpunkt $t = 0$ schon vollständig gesättigt wäre, und der zeitlich konstante Stoffübergangskoeffizient in der Phasengrenzfläche k . Wird eine lineare Zeitabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten angenommen, so benötigt man zu seiner Beschreibung zwei Parameter, wobei k_0 der konstante Term und z der Faktor im zeitabhängigen Term ist, so daß, wie in Gleichung 6.7 zu erkennen ist, insgesamt drei Parameter zur Anpassung der Meßwerte nötig sind. In Abbildung 6.5 sind Meßwerte (Symbole) und daran angepaßte Kurven (Linien) aufgetragen. Die Anpassung der Kurven beginnt nicht zum

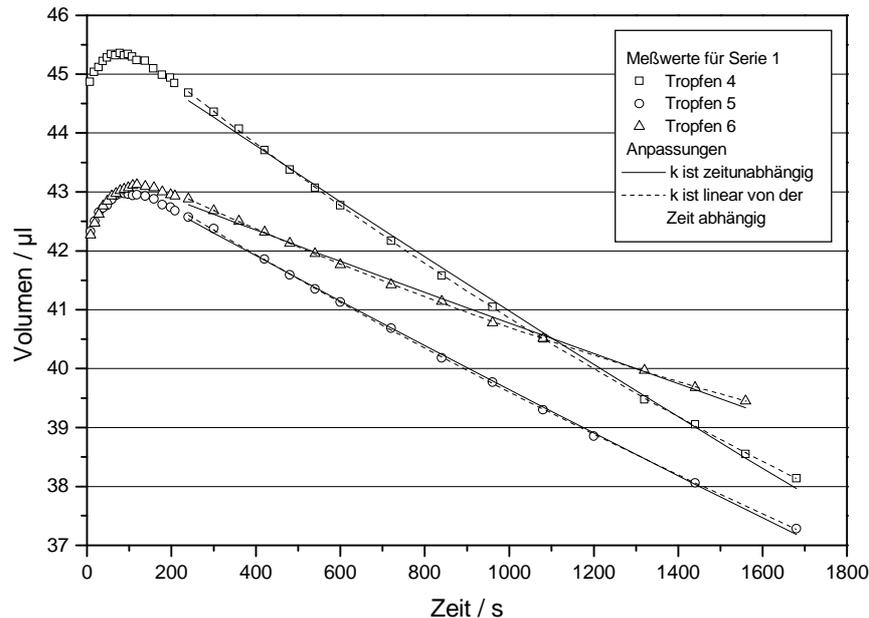


Abbildung 6.5: Vergleich des gemessenen (Symbole) und modellierten (durchgezogene Linie = konstanter Stoffübergangskoeffizient; gestrichelte Linie = zeitabhängiger Stoffübergangskoeffizient) Volumenverlaufs in Abhängigkeit von der Zeit bei 297 K und 6,2 MPa für drei Tropfen einer Serie

Zeitpunkt $t = 0$, da am Anfang das Einlösen des Kohlendioxids in den Tropfen dem Stofftransport von Wasser ins Kohlendioxid überlagert ist. Diese Konkurrenz der beiden Vorgänge wird aber im Modell nicht berücksichtigt.

Man findet für beide Modelle eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Meßwert und den modellierten Volumenwerten, unabhängig davon, ob der Stoffübergangskoeffizient zeitunabhängig oder zeitabhängig angenommen wird. Dabei ist der Faktor z im zeitabhängigen Term für alle vermessenen Tropfen negativ, d. h. der Stoffübergangskoeffizient $k(t)$ wird mit der Zeit kleiner. Bei näherer Betrachtung zeigt die Anpassung mit konstantem k eine systematische Abweichung, die bei allen Tropfen auftritt. Dagegen liefert die Anpassung mit zeitabhängigem Stoffübergangskoeffizienten $k(t)$ eher zufällige Abweichungen, was in Abbildung 6.6 verdeutlicht wird. Ursache für dieses Verhalten kann sein:

- Der Stofftransportkoeffizient ist selbst von der Kontaktzeit abhängig.
- Als geschwindigkeitsbestimmend wird im Modell nur der Stofftransport durch die Phasengrenzfläche betrachtet und die Diffusion des Wassers im Kohlendioxid wird nicht berücksichtigt. Wenn diese Vereinfachung nicht zulässig ist, dann bleibt die Konzentration des Wassers um den Tropfen nicht ungefähr Null und es bildet sich ein Konzentrationsgradient um den Tropfen aus. Folglich tritt Rücktransport ein und der Stoffübergangskoeffizient wird scheinbar erniedrigt.
- Mit der Kontaktzeit ändert sich das Tropfenvolumen und die Tropfenform, was sich in dem linearen Zusammenhang zwischen Tropfenoberfläche und Tropfenvolumen dokumentiert. Damit ist der Krümmungsradius nicht nur örtlich verschieden, sondern auch zeitabhängig. Nimmt man an, daß der Stoffübergangskoeffizient vom Krümmungsradius abhängt, dann

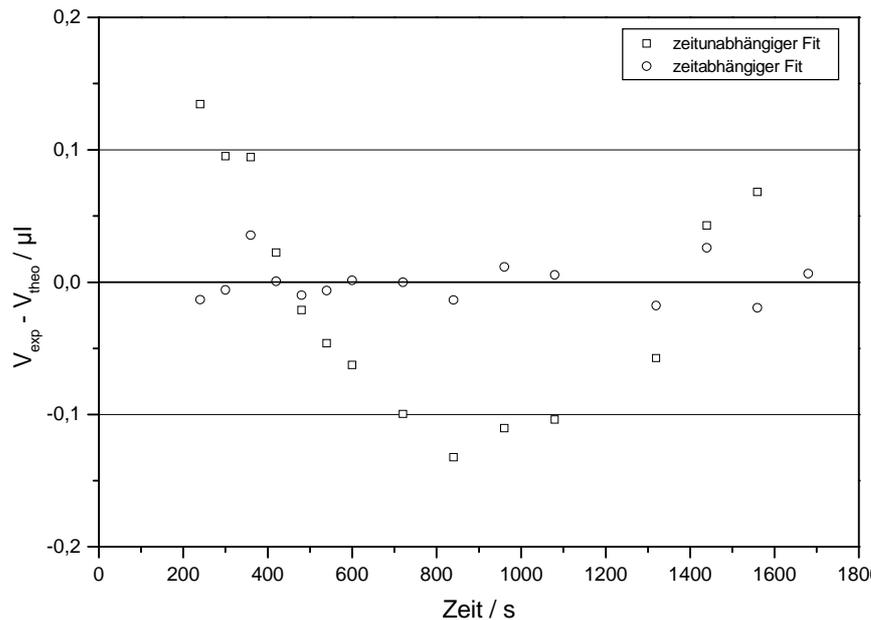


Abbildung 6.6: Differenz von gemessenem Volumen zu berechnetem Volumen für den Tropfen 4 aus Serie 1 bei 297 K und 6,2 MPa

könnte man eine Zeitabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten erwarten. Die linearen Zusammenhänge von $V(t)$ gegen $A(t)$ und von $k(t)$ gegen t können sich auch aufgrund des engen Meßbereichs ergeben.

- Es können andere Größen sein, die selbst direkt von der Zeit abhängen.

Die Differenz zwischen Meßwert und mit konstantem Stoffdurchgangskoeffizienten angepaßten Volumen beträgt in vielen Fällen nicht mehr als $\pm 0,1 \text{ mm}^3$; es wird hier ein Effekt diskutiert, der sich in der Größendordnung von 0,2 % des Meßwertes bewegt.

In Tabelle 6.1 sind die Werte für k bzw. k_0 und z zusammengetragen. Wie man sowohl in Abbildung 6.5 wie auch in der Tabelle 6.1 erkennen kann, ist k_0 immer größer als k , wenn auch nur geringfügig. Dies ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß $k_0 = k(t=0)$ für die zeitabhängige Modellierung ist. Ebenso unterscheiden sich die Absolutwerte für die Messungen von 297 und 313 K nicht, bei 335 K sind die Werte etwas höher.

In Abbildung 6.7 ist der zeitabhängige Stoffübergangskoeffizient aus der Modellierung gegen die Zeit aufgetragen. Der Einfluß der Vorsättigung ist deutlich erkennbar, wie sie die Auftragung des Volumens von der Zeit (Abbildung 6.5) bereits vermuten läßt. So ist k des ersten Tropfens der Serie am größten und der für den dritten Tropfen am kleinsten. Aber nicht nur der Wert ist unterschiedlich, sondern auch die Steigung. Tropfen 4 und 6 haben eine ähnliche Steigung, während für Tropfen 5 eine deutlich kleinere Steigung auftritt. Da die Zeitabhängigkeit des modellierten Stoffübergangskoeffizienten den Konzentrationsverlauf sehr gut wiedergibt, scheint der Rücktransport des Wassers den Prozeß zu beeinflussen. Im Modell wird gleichzeitig eine vollständig homogenisierte Kohlendioxidphase angenommen, so daß man mit steigender Vorsättigung durch die vorhergehenden Wassertropfen den Betrag der Steigung immer kleiner werden lassen sollte. Die Modellergebnisse lassen aber keine solche Reihenfolge zu, so daß offensichtlich diese Annahme während der Messung nicht erfüllt wird.

	Serie	Tropfen	$k/10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$k_0/10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$z/10^{-9} \frac{\text{cm}}{\text{s}^2}$
297 K und 6,2 MPa	1	4	$0,805 \pm 0,020$	$0,984 \pm 0,016$	$-1,91 \pm 0,19$
		5	$0,667 \pm 0,012$	$0,745 \pm 0,026$	$-0,85 \pm 0,26$
		6	$0,452 \pm 0,015$	$0,580 \pm 0,015$	$-1,14 \pm 0,18$
	2	8	$0,922 \pm 0,017$	$1,07 \pm 0,020$	$-1,68 \pm 0,22$
		9	$0,818 \pm 0,011$	$0,914 \pm 0,008$	$-1,15 \pm 0,09$
313,4 K und 14,3 MPa	1	1	$1,70 \pm 0,018$	$1,91 \pm 0,026$	$-4,03 \pm 0,48$
		2	$1,65 \pm 0,030$	$1,92 \pm 0,016$	$-4,47 \pm 0,25$
		3	$1,39 \pm 0,032$	$1,78 \pm 0,032$	$-5,52 \pm 0,05$
		4	$1,79 \pm 0,026$	$2,09 \pm 0,013$	$-4,18 \pm 0,19$
	2	5	$1,66 \pm 0,029$	$2,00 \pm 0,016$	$-4,95 \pm 0,22$
		6	$1,50 \pm 0,026$	$1,80 \pm 0,015$	$-4,16 \pm 0,20$
		7	$1,60 \pm 0,026$	$1,89 \pm 0,017$	$-4,22 \pm 0,24$
	3	8	$1,77 \pm 0,020$	$1,98 \pm 0,017$	$-3,12 \pm 0,26$
		9	$1,66 \pm 0,022$	$1,91 \pm 0,015$	$-3,43 \pm 0,20$
		10	$1,53 \pm 0,033$	$1,88 \pm 0,027$	$-4,52 \pm 0,35$
335,4 K und 23 MPa	1	1	$2,90 \pm 0,030$	$3,13 \pm 0,030$	$-5,18 \pm 0,60$
		2	$3,14 \pm 0,048$	$3,58 \pm 0,024$	$-7,24 \pm 0,40$
		3	$2,90 \pm 0,034$	$3,21 \pm 0,017$	$-4,94 \pm 0,27$
	2	4	$2,07 \pm 0,120$	$2,18 \pm 0,021$	$-1,91 \pm 0,37$
		5	$4,00 \pm 0,044$	$4,46 \pm 0,014$	$-10,62 \pm 0,77$
		6	$3,72 \pm 0,038$	$4,09 \pm 0,025$	$-8,65 \pm 0,56$
	3	8	$3,93 \pm 0,028$	$4,20 \pm 0,018$	$-7,08 \pm 0,68$
		9	$3,95 \pm 0,016$	$4,08 \pm 0,034$	$-3,08 \pm 0,80$
		10	$3,77 \pm 0,044$	$4,17 \pm 0,034$	$-9,59 \pm 0,80$

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der Modellierungsergebnisse. Es bedeuten: k ist der Stoffübergangskoeffizient im zeitunabhängigen Modell; k_0 und z beschreiben die Zeitabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten, wobei k_0 den konstanten Term und z den Faktor im zeitabhängigen Term darstellt

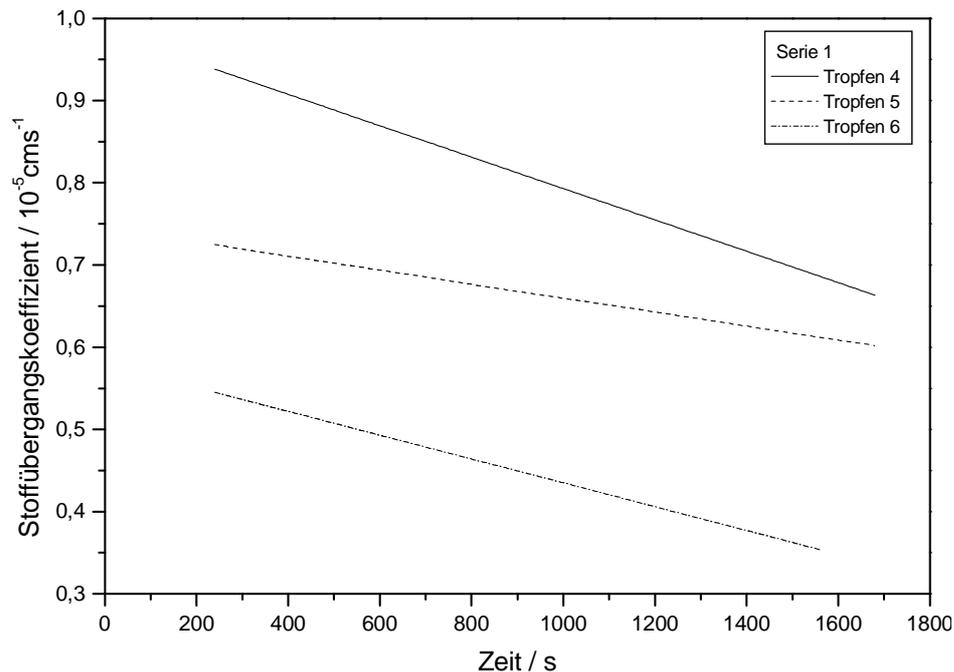


Abbildung 6.7: Zeitlicher Verlauf des modellierten Stoffübergangskoeffizienten für 297 K und 6,2 MPa für eine in sich geschlossene Serie (Serie 1), wobei Tropfen 4 den ersten Tropfen bei trockenem Kohlendioxid darstellt

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der zeitunabhängig modellierten Stoffübergangskoeffizienten in der Phasengrenzfläche, so erhält man Abbildung 6.8. Wertet man diese Abhängigkeit mit Hilfe eines Arrheniusansatzes $k = k^* e^{-\frac{E_A}{RT}}$ (vgl. Seite 69) aus, so erhält man für die formale Aktivierungsenergie E_A einen Wert von $34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Der Durchtritt des Wassers durch die Phasengrenze ist mit einer deutlich höheren Temperaturabhängigkeit verbunden als der Durchtritt von Kohlendioxid, was sich im Wert für die Aktivierungsenergie widerspiegelt. Man findet für den Wasserübertritt etwa den dreifachen Wert wie für den des Kohlendioxids. Da auch die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion von Wasser mit $17,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (berechnet aus Werten von Harris und Woolf [33]) deutlich kleiner als der gefundene Wert ist, müssen weitere Prozesse an diesem Vorgang beteiligt sein. Die Sättigung des Kohlendioxids mit Wasser durch den Transport von Wassermolekülen aus der Tropfenoberfläche könnte auch als Verdampfung verstanden werden, wobei die intermolekularen Wechselwirkungen im Dampf wegen der niedrigeren Dichte geringer sind als in der Kohlendioxidphase. Die Verdampfungsenthalpie für Wasser bei Normaldruck gegenüber Luft beträgt bei Raumtemperatur $43,98 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [30] und am Siedepunkt $40,65 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [30]. Diese Werte geben ein Maß für den Energieaufwand zum Lösen der starken Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen in der Flüssigkeit an. Die gefundene Temperaturabhängigkeit des Phasendurchtritts von Wassermolekülen ist etwas geringer als die Verdampfungsenthalpie, aber sie schließt auch den Energiegewinn durch die Solvatisierung mit Kohlendioxid ein.

Nach Gleichung 5.5 auf Seite 64 stehen die beiden Stoffübergangskoeffizienten in der Phasengrenzfläche über den Verteilungskoeffizienten im Verhältnis. Auf den Durchgang des Wassers

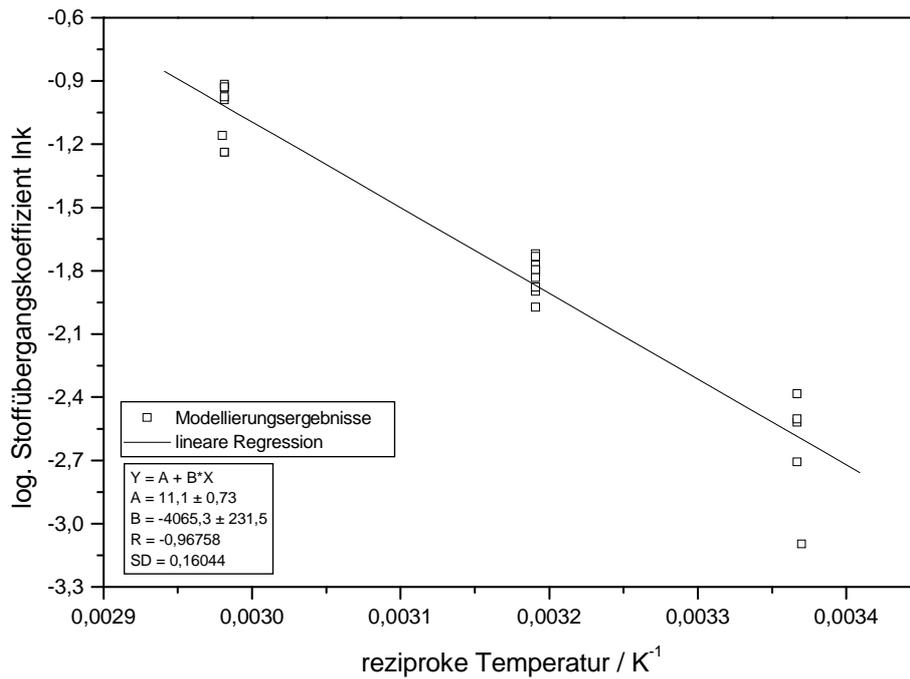


Abbildung 6.8: Temperaturabhängigkeit des zeitunabhängig modellierten Stoffübergangskoeffizienten.

übertragen gilt

$$k_a^{H_2O} = \frac{c_{H_2O,GG}''}{c_{H_2O,GG}' } k_i^{H_2O},$$

wobei $k_a^{H_2O}$ der Stofftransport des Wassers aus dem Kohlendioxidkontinuum in den Wassertropfen und $k_i^{H_2O}$ aus dem Wassertropfen in das Kontinuum bedeutet. Der oben bezeichnete Stoffübergangskoeffizient k entspricht $k_i^{H_2O}$ der Systematik dieser Gleichung. In nachfolgender Tabelle sind die Gleichgewichtsdaten kurz zusammengefaßt:

Temperatur / K	297	313	335
Gleichgewichtskonzentration $c_{H_2O,GG}'' / \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	53,78	54,07	54,08
Gleichgewichtskonzentration $c_{H_2O,GG}' / \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	0,045	0,124	0,187
Verteilungskoeffizient $K_c = \frac{c_{H_2O,GG}''}{c_{H_2O,GG}'}$	1195,1	436,0	289,2

Die starke Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten führt dazu, daß man für den Stoffübergangskoeffizient $k_a^{H_2O}$ für Wasser in den Tropfen fast keine Temperaturabhängigkeit mehr findet. Außerdem ist der Wert mit $10^{-2} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ sehr hoch.

Abschließend sollen die Ergebnisse mit Literaturdaten verglichen werden. Prinzipiell liegt ein Flüssig-Flüssig-System vor wie z. B. auch die beiden Autorenguppen Garner et al. [22] und Sawistowski und Austin [74] untersucht haben und deren Ergebnisse in Tabelle 6.2 zusammengefaßt sind. Garner et al. messen den Auflösungsprozeß von Wassertropfen in einer organischen Phase bei zwei verschiedenen Kolonnenlängen von 15 bzw. 65 cm, was bei den Fallgeschwindigkeiten von

<i>fallender, gesättigter Tropfen; Garner, Foord, Tayeban [22]</i>				
disperse Phase	kontinuierliche Phase	Richtung	$k/\frac{\text{cm}}{\text{s}}$	
Wasser	<i>i</i> -Butanol	→	$1,1 \cdot 10^{-2}$	
Wasser	Furfural	→	$1,1 - 1,7 \cdot 10^{-2}$	
Wasser	Benzylalkohol	→	$5,6 - 8,3 \cdot 10^{-3}$	
Wasser	Ethylacetat	→	$2,2 - 3,1 \cdot 10^{-2}$	
<i>ebene Grenzfläche, Lösungsmittel gerührt; Sawistowski, Austin [74]</i>				
Anilin	Wasser	→	$0,7 - 2,5 \cdot 10^{-3}$	
Wasser	Anilin	→	$0,25 - 2 \cdot 10^{-3}$	
<i>i</i> -Butanol	Wasser	→	$0,45 - 1 \cdot 10^{-3}$	
Wasser	<i>i</i> -Butanol	→	$0,45 - 2 \cdot 10^{-3}$	
Ethylacetat	Wasser	→	$1,2 - 5 \cdot 10^{-3}$	
Wasser	Ethylacetat	→	$0,5 - 2,5 \cdot 10^{-3}$	
<i>mit Kohlendioxid als Lösungsmittel</i>				
α -Tocopherol	Kohlendioxid	→	$1 - 4 \cdot 10^{-3}$	Zehnder [105]
Maiskeimöl	Kohlendioxid	→	$4 - 5 \cdot 10^{-4}$	Jäger [43]
<i>n</i> -Nonansäure	Kohlendioxid	→	1 - 2	Ganswindt [21]
Squalan	Kohlendioxid	→	$0,4 - 1 \cdot 10^{-2}$	Müller-Hagedorn [62]
Wasser	Kohlendioxid	→	$0,4 - 4 \cdot 10^{-5}$	eigene Arbeit

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der Meßdaten aus den Experimenten von [74] und [22] und einigen Arbeiten mit verdichtetem Kohlendioxid

geschätzten $10\frac{\text{cm}}{\text{s}}$ (wird nicht angegeben) zu Kontaktzeiten von 1 bis 10 s führt. Dagegen messen Sawistowski und Austin in einer Rührzelle mit ebener Grenzfläche, wobei die Lösungsmittelphase mit der zweiten Phase gesättigt und in Ruhe ist, während die Extraktphase gerührt wird, um den Kernphasentransport zu beschleunigen. Die Ergebnisse werden aus der Zeit berechnet, die benötigt wird, bis das System das Gleichgewicht erreicht hat. Außerdem sind nur diejenigen Stoffsysteme von den Autoren verwendet worden, die in Vorversuchen eine stabile Grenzfläche vorweisen. Beide Autorengruppen messen den Stoffübergangskoeffizienten bezogen auf die lösende Phase (= kontinuierliche Phase in Tabelle 6.2). Sawistowski und Austin finden mit ihrer Meßmethode deutlich niedrigere Werte für den Stoffdurchgang als Garner et al.. Anhand der beiden Stoffsysteme Wasser/*i*-Butanol und Wasser/Ethylacetat ist gut zu erkennen, daß es sich dabei um einen Faktor 10 handelt. Da es sich nach Sawistowski und Austin um stabile Systeme handelt, muß der Unterschied in der Meßmethode begründet sein. In beiden Fällen wird die lösende Phase bewegt, um den Kernphasentransport zu beschleunigen. Während Sawistowski und Austin bis zum Erreichen des Gleichgewichts messen, bleiben Garner et al. weit davon entfernt. Obwohl die eigenen Messungen nicht bis zum Erreichen des Gleichgewichts durchgeführt wurden, könnten die Ergebnisse auch

auf einen Einfluß des Rücktransports auf die Meßwerte hinweisen, so wie es der Literaturvergleich vermuten läßt.

Im unteren Teil der Tabelle sind Arbeiten mit überkritischem Kohlendioxid als Lösungsmitelphase aufgeführt. Man erkennt deutliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen. Prinzipiell unterscheiden sich die fünf Arbeiten bei der Durchführung und Auswertung der Messungen. Jäger [43] beobachtet die Auflösung eines Maiskeimöltropfens in Kohlendioxid. Der Öltropfen wird an einer Kapillare aufgehängt, die mit einer Magnetschwebewaage gekoppelt ist, so daß die Änderung des Tropfengewichts mit der Kontaktzeit gemessen wird. Zur Auswertung seiner Messungen nimmt er an, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Diffusion im Kohlendioxid, d. h. der Transport im Wasser und der Übertritt durch die Phasengrenze ist unendlich schnell. Setzt man den Stoffübergangskoeffizienten in die Definitionsgleichung der Sherwoodzahl Sh

$$Sh = \frac{k d}{D}$$

ein und nimmt man mit $Sh = 2$ als Transportmechanismus in der Maiskeimölphase molekulare Diffusion an, so kann man den Diffusionskoeffizienten D abschätzen. Jäger findet mit dieser Methode auch Werte für den Diffusionskoeffizienten, die mit den in der Literatur angegebenen Werten für die Diffusionskoeffizienten von Maiskeimöl in Kohlendioxid gut übereinstimmen. Die Annahme, den Maiskeimöltransport im Kohlendioxid mit Hilfe der molekularen Diffusion zu beschreiben, scheint also der Realität nahe zu kommen. Ganswindt [21] beobachtet die zeitliche Veränderung des Tropfenvolumens mit Hilfe einer Videokamera, womit die Auflösungsgeschwindigkeit eines hängenden n -Nonansäuretropfens in komprimiertes Kohlendioxid bestimmt wird. Es wird eine Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Zeit gemessen. Man findet einen anfänglichen instationären Abschnitt, der in einen stationären Prozeß übergeht, was durch die bei der Tropfenbildung auftretenden starken Turbulenzen erklärt wird. Im Gegensatz zu allen anderen Arbeiten weist der Stoffübergangskoeffizient in Abhängigkeit vom Druck mehrere Extrema auf. Das entwickelte Modell basiert auf der Addition der Transportwiderstände in der Flüssigkeits- und Fluidphase, und dem Widerstand in der Grenzfläche. Letzterer wird über den Gibbsschen Grenzflächenexzess ausgedrückt, der die Überschußkonzentration der Fluidmoleküle in der Phasengrenzfläche beschreibt. Die Autorin findet die beste Anpassung des gemessenen Gesamtprozeß, wenn man wie Jäger vollständige Durchmischung auf der Seite der Flüssigkeit annimmt und auf der Fluidseite den Diffusionsmechanismus einer Flüssigkeit zugrunde legt. Obwohl Jäger und Ganswindt dieselbe Idee zugrunde legen, ergeben die Messungen sehr verschiedene Werte für den Stoffübergangskoeffizienten, wobei die Werte von Ganswindt auch in konventionellen Systemen mit deutlich sichtbarer Grenzflächeninstabilität nicht gefunden werden und deshalb als zu groß erscheinen. Zehnder [105] hat den Stoffübergang eines ruhenden, ebenen Vitamin E-Films in darüber hinwegströmendes Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Reynoldszahl untersucht. Wie Jäger beschreibt auch Zehnder seinen gemessenen Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit mit einem Stoffübergangskoeffizienten, dem der Konzentrationsgradient im Kohlendioxid zugrunde gelegt ist. Seine Meßergebnisse hat er folgendermaßen zusammengefaßt:

1. Stoffübergangs- und Diffusionskoeffizient von Vitamin E in Kohlendioxid zeigen die gleiche Temperatur- und Druckabhängigkeit.
2. Bei gleicher Kohlendioxidichte findet man für den Stoffübergangskoeffizienten keine Unterschiede aufgrund verschiedener Temperatur.
3. Bei gleicher Temperatur aber steigender Kohlendioxidichte (von 650 auf $850 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$) nimmt der Stoffübergangskoeffizient um den Faktor 2 ab.

disperse Phase	kontinuierliche Phase	Extrakt	Richtung	$k/\frac{\text{cm}}{\text{s}}$
Wasser	Kohlendioxid	Kohlendioxid	←	$1 - 3 \cdot 10^{-4}$
Wasser	Kohlendioxid	Kohlendioxid	→	$1 - 2,5 \cdot 10^{-3}$
Wasser	Kohlendioxid	Wasser	→	$0,4 - 1 \cdot 10^{-5}$
Wasser	Kohlendioxid	Wasser	←	$1 \cdot 10^{-2}$
Wasser	Kohlendioxid	Phenol	→	$3 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 6.3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Stoffübergangsuntersuchungen für alle in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme

Daraus schließt der Autor, daß der Stoffaustausch vom Diffusionswiderstand in der Fluidphase bestimmt wird. Auch hier wird die Diffusion in der Kohlendioxidphase als geschwindigkeitsbestimmend gemessen. Wie Abbildung ?? zeigt, können die eigenen Messungen die ersten beiden Aussagen nicht bestätigen. Die Temperaturabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten ist deutlich höher als die des Diffusionskoeffizienten, folglich findet man Unterschiede im Stoffübergangskoeffizienten für verschiedene Temperaturen bei gleicher Kohlendioxidichte. Ähnliche Ergebnisse wie Zehnder hat auch Müller-Hagedorn [62] an liegenden Squalantropfen in einem ruhenden Kohlendioxidkontinuum erhalten. Auch die Auswertung der Rohdaten beruht auf der gleichen Annahme. Betrachtet man nicht den Stofftransport im Kohlendioxid, sondern den Stoffdurchtritt durch die Phasengrenze als geschwindigkeitsbestimmend, so ergeben sich deutlich kleinere Werte für den Stoffübergangskoeffizienten.

Zusammenfassend sollen die Einzelergebnisse der drei Stofftransportuntersuchungen, Wasser ins Kohlendioxid (Kapitel 6), Kohlendioxid ins Wasser (Kapitel 5) und Phenol aus dem Wasser ins Kohlendioxid (Kapitel 4), untereinander verglichen werden. Tabelle 6.3 enthält für alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Stoffsysteme die Stoffübergangskoeffizienten. Je nach übergehendem Stoff spannen sich die Werte über drei Zehnerpotenzen. Im binären System sind die Unterschiede je nach Molekül und Richtung besonders groß. Auch die Temperaturabhängigkeit der Stoffübergangskoeffizienten in der Phasengrenzfläche ist sehr verschieden. Überlegt man sich spekulativ, wie denn die Phasengrenzfläche aussehen könnte, die die beiden Phasen voneinander trennt, so könnte man sich auf der wasserzugewandten Seite einen allmählichen Übergang und auf der kohlendioxidzugewandten Seite einen schnellen Übergang vorstellen, da die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen deutlich größer ist als zwischen Kohlendioxidmolekülen. So ist zwar das Kohlendioxid in der Lage, Wasserstoffbrücken über den Wasserstoff des Wassers auszubilden, aber untereinander sind nur temporäre Dipol-Dipol-Wechselwirkungen möglich. Entsprechend ist der Übergang des Wassers aus dem Wasserverband stark temperaturabhängig, da wie bei der Verdampfung die Wasserstoffbrücken aufgebrochen werden müssen. Eine denkbare Stabilisierung durch Solvation mit Kohlendioxid könnte die formale Aktivierungsenergie des Durchtritts von 43 auf $34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ erniedrigen. Weiterhin scheint die Temperaturabhängigkeit des Kohlendioxiddurchtritts nahezu unabhängig von der Richtung und ähnlich zur Aktivierungsenergie der Kohlendioxiddiffusion in Wasser. Dieses Ergebnis stützt die Vorstellung einer Phasengrenzschicht, die vom Wasser geprägt ist. Unter dieser Prämisse ist allerdings nicht zu verstehen, warum man keine Temperaturunabhängigkeit für den Wasserübergang in die Wasserphase findet. Man könnte hier die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion erwarten. Die Grundlage dieser Diskussion stellen allerdings die den Auswertungen zugrunde liegende Modelle dar, so daß die Ergebnisse von den verwendeten Modellen geprägt

sind, wie man dies auch anhand des Literaturvergleichs erkennen kann. In Tabelle 6.3 erscheint auf den ersten Blick überraschend der vergleichsweise große Wert für den Stoffübergang des Phenols in der Phasengrenzfläche, das gleichzeitig das größte und am wenigsten flexible Molekül ist. Auch die Temperatur- und Druckunabhängigkeit des Werts, die man aufgrund der Auswertung findet, ist überraschend. Die Struktur des Wassers ändert sich im gewählten Druck- und Temperaturfenster kaum, so daß die Solvatstruktur um das Molekül für alle Temperaturen ähnlich sein sollte. Was sich ändert, ist die Solvatisierung durch Kohlendioxidmoleküle, da die Dichte des Kohlendioxids von 500 bis $900 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ variiert wird. Da aber keine Druckabhängigkeit gefunden wurde, scheinen die Eigenschaften des Wassers zu überwiegen. Weiterhin bleiben bei der Diskussion dieses Ergebnisses noch die Möglichkeit, daß die Effekte sehr klein sein mögen und daher experimentell schwer zugänglich sind oder mehrerer Effekte sich gerade aufheben, so daß man die eigentlichen Einflußgrößen nicht erkennen kann.

6.4 Fehlerdiskussion

Um den Stoffdurchgang von Wasser ins Kohlendioxid untersuchen zu können, wird der Wassertropfen in nicht gesättigtem Kohlendioxid gebildet. Da auch der Tropfen noch nicht gesättigt ist, überlagern sich die beiden Prozesse des Kohlendioxideintrags in den Tropfen und die Auflösung des Tropfens. Nach einer kurzen Zeitspanne ist die Sättigung des Tropfens abgeschlossen, so daß nur noch der Wassertransport beobachtet werden kann. Ab diesem Zeitpunkt wird zur Auswertung Gleichung 6.6 bzw. 6.7 verwendet:

$$V(t) = \frac{a + bV_0}{b} \exp(-bkt) - \frac{a}{b} \text{ oder}$$

$$V(t) = \frac{a + bV_0}{b} \exp\left(-bk_0t - b\frac{z}{2}t^2\right) - \frac{a}{b}.$$

In diesen Gleichungen ist das Volumen $V(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit die Meßgröße mit einem Fehler von $0,05 \text{ mm}^3$. Die Parameter a und b stammen aus der Auftragung Tropfenoberfläche $A(t)$ gegen Tropfenvolumen $V(t)$, die linear miteinander verknüpft sind. Für jeden gemessenen Tropfen wird diese Auftragung durchgeführt. Der mittlere Fehler (doppelte Standardabweichung) in a entspricht etwa 0,5 bis 1% und in b etwa 0,5% des Regressionswertes. Die genauen Werte und Fehler sind in Tabelle 7.90 im Anhang 7.5 aufgeführt.

V_0 und k bzw. V_0, k_0 und z sind anpaßbare Parameter. V_0 beschreibt das Tropfenvolumen, das der Tropfen zum Zeitpunkt $t = 0$ hätte, wenn er bereits gesättigt wäre. k bzw. k_0 und z stellen die Stoffdurchgangskoeffizienten bzw. dessen Zeitabhängigkeit dar. Die obigen Gleichungen sind mit Hilfe nichtlinearer Regression (siehe Anhang 7.2) angepaßt worden, die für die Parameter V_0 und k bzw. V_0, k_0 und z eine Standardabweichung als statistischen Fehler liefert, die in Tabelle 6.1 bereits aufgeführt wurden.

7 Anhang

7.1 Diskussion der Einzelfehler

7.1.1 Ternäres System

Der Fehler in der Ausgangskonzentration Δc_0 setzt sich aus dem Einwaage- und dem Auffüllfehler zusammen:

$$c_0 = \frac{\text{Einwaage}}{\text{Meßkolbenvolumen}} = \frac{m_E}{V_M}$$
$$\Rightarrow \Delta c_0 = \left| \frac{\partial c_0}{\partial m_E} \Delta m_E \right| + \left| \frac{\partial c_0}{\partial V_M} \Delta V_M \right| = \frac{\Delta m_E}{V_M} + \frac{m_E}{V_M^2} \Delta V_M. \quad (7.1)$$

Bei einer Einwaage von $m_E = 80 \pm 0,001$ mg und einem Volumen von $V_M = 250 \pm 0,1$ ml ergibt sich zu $\Delta c_0 = 4,1 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$.

Der Fehler in der gemessenen Phenolkonzentration Δc_K setzt sich aus dem Auffüll- und dem Kalibrierfehler zusammen. Der Auffüllfehler wird beschrieben durch:

$$c = \frac{m_K}{V_K}$$
$$\Rightarrow \Delta c = \left| \frac{\partial c_K}{\partial V_K} \Delta V_K \right| = \frac{m_K}{V_K^2} \Delta V_K = \frac{c_K}{V_K} \Delta V_K. \quad (7.2)$$

Mit den Werten für $c_K \approx 2 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$, $V_K = 5$ ml und einem geschätzten Wert für den Fehler im Kolbenvolumen von $\Delta V_K = \pm 100 \text{ mm}^3$ wird der Auffüllfehler $0,04 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$.

Der Kalibrierfehler der Extinktion E ergibt sich aus dem Fehler in der Geradensteigung B und dem Ordinatenabschnitt A der linearen Regression, die durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$E = A + Bc \Rightarrow c = \frac{E - A}{B} \quad (7.3)$$

Aus

$$\Delta c = \left| \frac{\partial c}{\partial E} \Delta E \right| + \left| \frac{\partial c}{\partial A} \Delta A \right| + \left| \frac{\partial c}{\partial B} \Delta B \right| \quad (7.4)$$

$$\Rightarrow \Delta c = \frac{\Delta E}{B} + \frac{\Delta A}{B} + \frac{E - A}{B^2} \Delta B \quad (7.5)$$

und den Einzelfehlern für $E = 0,1 \pm 0,002$ und $A = 0,0032 \pm 9,7 \cdot 10^{-4}$ und $B = 0,0743 \pm 2,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{l}}{\text{mg}}$ errechnet sich der Kalibrierfehler zu $0,04 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$. Als Summe für den Meßfehler in der Konzentration wird $\Delta c_K = \pm 0,08 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$.

Die Bestimmung *des Fehlers im Volumen des hängenden Tropfens* ΔV_h läßt sich am einfachsten über das Volumen V_h^* des Tropfens in Pixel ermitteln:

$$V_h = V_h^* f M^3, \quad (7.6)$$

so daß der Fehler im Volumen

$$\Delta V_h = \left| \frac{\partial V_h}{\partial V_h^*} \Delta V_h^* \right| + \left| \frac{\partial V_h}{\partial f} \Delta f \right| + \left| \frac{\partial V_h}{\partial M} \Delta M \right| = f M^3 \Delta V_h^* + V_h^* M^3 \Delta f + 2M^2 V_h^* f \Delta M \quad (7.7)$$

wird, wobei die Fehler im Maßstab M und der Stauchung der Ordinate f ebenfalls berücksichtigt werden müssen. Für den Maßstab gilt

$$\begin{aligned} \text{Maßstab } M &= \frac{\text{Kapillardurchmesser in mm}}{\text{Kapillardurchmesser in Pixel}} = \frac{l}{z} \\ \Rightarrow \Delta M &= \left| \frac{\partial M}{\partial l} \Delta l \right| + \left| \frac{\partial M}{\partial z} \Delta z \right| = \frac{\Delta l}{z} + \frac{l}{z^2} \Delta z, \end{aligned} \quad (7.8)$$

so daß mit $l = 6,260 \pm 0,001 \text{ mm}$ und $z = 532 \pm 1 \text{ Pixel}$ der Fehler im Maßstab $M = 0,01177 \pm 0,00002 \frac{\text{mm}}{\text{Pixel}}$ wird. Die Stauchung der Ordinate wird mit Hilfe eines Lineals für die Mikroskopie bestimmt. Dazu werden die Koordinaten von $4 \mu\text{m}$ -Abständen jeweils in x- wie in y-Richtung abgetragen. Mit $f = \frac{\Delta y}{\Delta x}$ gilt:

$$\Delta f = \left| \frac{\partial f}{\partial y} \Delta \Delta y \right| + \left| \frac{\partial f}{\partial x} \Delta \Delta x \right| = \frac{\Delta \Delta y}{\Delta x} + \frac{\Delta y}{(\Delta x)^2} \Delta \Delta x. \quad (7.9)$$

Setzt man für $\Delta y = 6,653 \pm 0,017$ und $\Delta x = 6,933 \pm 0,026$, so erhält man $f = 0,960 \pm 0,006$. Um den Fehler im Volumen $V_h^* = 32.024.863 \text{ Pixel}^3$ abzuschätzen wird das Volumen als Kugel angenommen $V_h^* = \frac{4}{3} \pi r^3$. Mit einem Radius von $r = 197 \pm 1 \text{ Pixel}$ wird $\Delta V_h^* = 4\pi r^2 \Delta r = 487.688 \text{ Pixel}^3$. Faßt man die obigen Gleichungen zusammen, berechnet man als Fehler für das Volumen des hängenden Tropfens $\Delta V_h = 0,763 \text{ mm}^3 + 0,313 \text{ mm}^3 + 0,170 \text{ mm}^3 \approx 1,2 \text{ mm}^3$. Diese Prozedur beschreibt die absolute Abweichung vom wahren Wert, der hier aber nicht überprüft werden kann. Der relative Fehler ergibt sich durch Auswerten mehrerer Fotos eines Tropfens, wobei man auf diesem Weg eine Fehlerbreite von $\pm \Delta V_h = 0,05 \text{ mm}^3$ erhält.

Der Fehler im Abreißvolumen ΔV_p kann nur abgeschätzt werden. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe eines mittleren Abreißvolumens, das aus den Meßwerten ermittelt wird. Dieses kann für den einzelnen Tropfen um $\Delta V_p = \pm 5 \text{ mm}^3$ schwanken, da die Abreißgeschwindigkeit nicht reproduzierbar ist.

7.1.2 Binäres System

Für Literaturdaten ist eine Fehlerabschätzung schwierig, da häufig keine Meßfehler angegeben sind. Außerdem müssen die Daten in Temperatur und Druck linear interpoliert werden, um die entsprechenden Werte für die verwendeten Bedingungen zu erhalten. So wird *der Fehler in der Sättigungsdichte* $\Delta \rho'_{GG}$ durch einen Ablese- und Interpolationsfehler zu $\Delta \rho'_{GG} = \pm 5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ geschätzt. Dagegen wird *der Fehler in der Reinstoffdichte* $\Delta \rho_{H_2O}$ durch Temperaturschwankungen bzw. -gradienten bestimmt. Innerhalb der Meßzeit für einen Tropfen liegen diese Schwankungen bei $\pm 0,2 \text{ K}$, wohingegen der Gradient von oben nach unten in der Kolonne etwa 1 K beträgt. Als Bezugstemperatur ist nur die obere Temperaturmeßstelle verwendet worden, da die Kapillare, an der der Tropfen

gebildet wird, auf deren Höhe endet, so daß keine Mittelung der Meßwerte erfolgt. Nimmt man den größeren Fehler an, so wird $\Delta\rho_{H_2O} = \pm 1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

Der Fehler in der Sättigungskonzentration $\Delta c''_{CO_2,GG}$ beruht auf nachstehendem Zusammenhang:

$$c''_{CO_2,GG} = \frac{\rho''_{GG}}{M_{CO_2} + M_{H_2O} \frac{1-x''_{CO_2}}{x''_{CO_2}}},$$

die zwei fehlerbehaftete Größen enthält

$$\begin{aligned} \Delta c''_{CO_2,GG} &= \sqrt{\left(\left(\frac{\partial c''_{CO_2,GG}}{\partial \rho''_{GG}}\right) \Delta \rho''_{GG}\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial c''_{CO_2,GG}}{\partial x''_{CO_2}}\right) \Delta x''_{CO_2}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{\Delta \rho''_{GG}}{M_{CO_2} + M_{H_2O} \frac{1-x''_{CO_2}}{x''_{CO_2}}}\right)^2 + \left(\frac{\rho''_{GG} M_{H_2O} \Delta x''_{CO_2}}{\left((M_{CO_2} - M_{H_2O}) x''_{CO_2} + M_{H_2O}\right)^2}\right)^2}. \end{aligned}$$

Die Angabe eines Fehlers für den Sättigungsmolenbruch kann nur geschätzt werden und wird mit 2% des Meßwertes angenommen. Anhand eines Beispiels (V35 mit $p = 14,3$ MPa und $T = 313,4$ K) soll der Fehler ermittelt werden. Setzt man $\rho''_{GG} = 1024 \pm 3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ und $x''_{CO_2} = 0,0209 \pm 0,0005$ so ergibt sich für $\Delta c''_{CO_2,GG} = \mathbf{0,027} \frac{\text{mol}}{1}$.

Wie im obigen Kapitel bereits dargestellt, ist der Fehler im ΔV_{Tr} aus der Bildauswertung mit $\pm 1,2 \text{ mm}^3$ ein Absolutfehler. Da hier der Volumenverlauf innerhalb eines Tropfens untersucht wird, erscheint der relative Fehler $\pm 0,05 \text{ mm}^3$ sinnvoller.

Der Fehler im Quotienten $\Delta \frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}}$ setzt sich aus der Bestimmung der Stoffmenge n_{H_2O} und der Tropfenvolumen zusammen. n_{H_2O} wird aus dem Volumen des Tropfens V_∞ bei erfolgter Sättigung und der Gleichgewichtskonzentration von Wasser im Tropfen bestimmt:

$$\frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}} = \frac{c''_{H_2O,GG} V_\infty}{V_{Tr}}.$$

Folglich wird der Fehler im Quotienten $\Delta \frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}}$ durch

$$\begin{aligned} \Delta \left(\frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}} \right) &= \left| \frac{\partial \left(\frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}} \right)}{\partial c''_{H_2O,GG}} \right| \Delta c''_{H_2O,GG} + \left| \frac{\partial \left(\frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}} \right)}{\partial V_\infty} \right| \Delta V_\infty + \left| \frac{\partial \left(\frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}} \right)}{\partial V_{Tr}} \right| \Delta V_{Tr} \\ &= \frac{V_\infty}{V_{Tr}} \Delta c''_{H_2O,GG} + \frac{c''_{H_2O,GG}}{V_{Tr}} \Delta V_\infty + \frac{c''_{H_2O,GG} V_\infty}{V_{Tr}^2} \Delta V_{Tr} \end{aligned}$$

beschrieben. Entsprechend wie oben, wird der Fehler in der Gleichgewichtskonzentration $\Delta c''_{H_2O,GG}$ des Wassers im Wasser ausgerechnet. Mit $V_\infty = 47,66 \pm 1,2 \text{ mm}^3$, $c''_{H_2O,GG} = 1,154 \pm 0,027 \frac{\text{mol}}{1}$ und $V_{Tr} = 46,77 \pm 1,2 \text{ mm}^3$ (Meßwerte aus V35, Tropfen 11) ergibt sich für $\Delta \left(\frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}} \right) = 0,0275 \frac{\text{mol}}{1} + 0,626 \frac{\text{mol}}{1} + 0,0403 \frac{\text{mol}}{1} = \mathbf{0,694} \frac{\text{mol}}{1}$. Berücksichtigt man nur den relativen Fehler in V_∞ und V_{Tr} , so wird $\Delta \left(\frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}} \right) = 0,0275 \frac{\text{mol}}{1} + 1,23 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{1} + 1,26 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{1} = \mathbf{0,03} \frac{\text{mol}}{1}$.

$$\frac{\partial c''_{CO_2}}{\partial \rho''_{GG}} \Delta \rho''_{GG} = \frac{\rho_{H_2O} - \frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}} M_{H_2O}}{c''_{CO_2,GG} \left(M_{CO_2} - \frac{\rho''_{GG} - \rho_{H_2O}}{c''_{CO_2,GG}} \right)^2} \Delta \rho''_{GG} = 0,222 \frac{\text{mol}}{1}$$

$$\frac{\partial c''_{CO_2}}{\partial \rho_{H_2O}} \Delta \rho_{H_2O} = \frac{M_{CO_2} c''_{CO_2,GG} - \rho''_{GG} + \frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}} M_{H_2O}}{c''_{CO_2,GG} \left(M_{CO_2} - \frac{\rho''_{GG} - \rho_{H_2O}}{c''_{CO_2,GG}} \right)^2} \Delta \rho_{H_2O} = 0,0022 \frac{\text{mol}}{1}$$

$$\frac{\partial c''_{CO_2}}{\partial c''_{CO_2,GG}} \Delta c''_{CO_2,GG} = \frac{\frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}(t)} M_{H_2O} (\rho''_{GG} - \rho_{H_2O}) + \rho_{H_2O} (\rho_{H_2O} - \rho''_{GG})}{\left(M_{CO_2} c''_{CO_2,GG} + \rho_{H_2O} - \rho''_{GG} \right)^2} \Delta c''_{CO_2,GG} = -0,0264 \frac{\text{mol}}{1}$$

$$\frac{\partial c''_{CO_2}}{\partial \left(\frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}} \right)} \Delta \left(\frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}} \right) = \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_2} - \frac{\rho''_{GG} - \rho_{H_2O}}{c''_{CO_2,GG}}} \Delta \left(\frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}} \right) = 0,57 \frac{\text{mol}}{1} \text{ bzw. } 0,025 \frac{\text{mol}}{1}$$

Die Fehler im Quotienten $\left(\frac{n_{H_2O}}{V_{Tr}} \right)$ sind als Absolut- bzw. relativer Fehler berechnet.

7.2 Nichtlineare Regression

Eine nichtlineare Regression kann dann durchgeführt werden, wenn der Zusammenhang zweier Meßgrößen x und y analytisch bekannt ist, aber noch eine Reihe unbekannter Parameter k_1, k_2, \dots, k_n enthält:

$$y = f(x, k_1, k_2, \dots, k_n).$$

Außerdem muß die Serie von vorhandenen Meßpunkten aus x und y mindestens so groß wie die Zahl der unbekannt Parameter sein, wenn jedem Parameter ein Wert zugewiesen werden soll. Für jeden der m Meßpunkte wird mit Hilfe von Startwerten für k_1, k_2, \dots, k_n ein theoretischer Funktionswert $y_{i,\text{theo}}$ berechnet und die Differenz aus theoretischem $y_{i,\text{theo}}$ und experimentellem $y_{i,\text{exp}}$ Wert gebildet. Die Summe der quadrierten Differenzen wird S genannt:

$$S = \sum_{i=1}^m (y_{i,\text{theo}} - y_{i,\text{exp}})^2$$

Durch Iteration erhält man denjenigen Parametersatz, der die Meßpunkte am besten beschreibt, da dann S minimal wird. Das erreicht man, wenn alle n partiellen Ableitungen nach den Parametern k_1, k_2, \dots, k_n Null sind:

$$\frac{\partial S}{\partial k_1} = \frac{\partial S}{\partial k_2} = \dots = \frac{\partial S}{\partial k_n} = 0.$$

Dabei gibt es verschiedene Iterationsverfahren, wie man dieses Minimum ermitteln kann. Im kommerziell erhältlichen SAS, mit dessen Hilfe die nichtlineare Regression durchgeführt wurde, wird standardmäßig DUD verwendet.

7.3 Meßergebnisse für das ternäre System

Im folgenden wird kurz zusammengefaßt, welche Abkürzungen in den Tabellenüberschriften verwendet werden:

- Nr. Tropfen innerhalb eines Versuchs bei gleicher Temperatur und gleichem Druck
 Zeit Kontaktzeit des Tropfens im Kohlendioxidkontinuum
 V_{Tr} Tropfenvolumen
 O_{Tr} Tropfenoberfläche
 E Extinktion der Phenollösung im Meßkolben (=aus dem Autoklav herausgespülte Lösung)
 c_K Phenolkonzentration der Lösung im Meßkolben
 c_h Phenolkonzentration im hängenden Tropfen, bevor er aus dem Kontinuum entfernt wird
 σ Grenzflächenspannung zwischen Tropfenlösung und Kohlendioxidkonzentration, kurz bevor der Tropfen aus dem Kontinuum entfernt wird

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
1	30	47,54	63,23	0,175	2,15	119	30,7
2	60	47,05	62,68	0,156	1,91	92	30,8
4	180	47,78	63,41	0,130	1,58	61	30,6
5	240	47,75	63,37	0,112	1,36	37	30,7
6	300	49,49	64,79	0,103	1,25	35	31,8
7	450	48,31	63,92	0,095	1,15	19	31,1
8	450	48,13	63,73	0,090	1,08	11	31,3
9	600	48,20	63,83	0,079	0,95	-3	31,2
10	750	47,51	63,08	0,080	0,96	-6	31,7
11	900	48,36	63,94	0,089	1,07	11	32,1
12	1050	47,56	63,15	0,092	1,11	10	32,2
13	1200	47,72	63,58	0,065	0,77	-24	31,2
14	30	47,82	63,81	0,150	1,83	88	30,6
16	60	47,02	62,98	0,103	1,25	21	30,5
15	120	48,07	64,11	0,126	1,53	58	30,3

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 296 K und 6,7 MPa für die Tropfen t1 bis t15 (V28)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{mg}{l}$	$\frac{mg}{l}$	$\frac{mN}{m}$
17	180	47,01	63,04	0,11	1,35	32	30,7
18	240	48,26	64,28	0,108	1,31	35	31,2
19	300	48,15	64,17	0,102	1,23	27	30,5
20	450	47,57	63,72	0,123	1,50	51	30,9
21	600	46,80	62,84	0,077	0,92	-15	31,4
22	750	48,34	64,61	0,079	0,95	-2	30,8
23	900	46,03	62,02	0,066	0,78	-36	30,6
24	1050	47,19	63,48	0,071	0,85	-20	31,0
25	1200	47,90	64,31	0,071	0,85	-15	31,0
27	30	51,67	67,52	0,152	1,86	108	30,5
28	60	49,47	64,84	0,142	1,73	84	30,3
29	120	49,42	65,10	0,105	1,27	38	30,7
30	180	49,32	64,97	0,112	1,36	47	30,6
31	240	49,72	65,44	0,098	1,18	31	30,4
32	300	49,37	65,07	0,087	1,05	15	30,8
33	300	49,36	65,08	0,073	0,87	-2	30,9
34	450	50,83	66,68	0,093	1,12	32	30,8
35	600	49,14	64,84	0,069	0,82	-9	30,6
36	750	49,74	65,52	0,077	0,92	5	30,1
37	900	49,88	65,69	0,052	0,61	-25	30,2
38	1050	50,37	66,27	0,058	0,68	-14	30,9
39	1200	49,54	65,37	0,089	1,07	19	30,5
40	30	48,89	64,95	0,164	2,01	111	31,3
41	60	48,73	64,83	0,124	1,51	59	30,8
42	120	48,50	64,59	0,108	1,31	37	30,8
43	180	48,55	64,50	0,102	1,23	29	31,0
44	240	49,30	65,33	0,086	1,03	14	31,0
45	300	49,14	65,16	0,084	1,01	10	31,1
46	450	48,56	64,51	0,088	1,06	11	31,1

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 296 K und 6,7 MPa für die Tropfen t17 bis t46 (V28)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{mg}{l}$	$\frac{mg}{l}$	$\frac{mN}{m}$
47	600	48,86	64,86	0,074	0,88	-5	31,0
48	750	49,26	65,33	0,055	0,65	-26	31,2
49	900	47,81	63,74	0,060	0,71	-30	30,9
50	1050	48,79	64,87	0,065	0,77	-16	31,2
51	1200	48,88	65,02	0,058	0,68	-26	30,7
57	30	50,53	66,02	0,190	2,33	150	32,5
58	60	49,51	65,17	0,137	1,67	79	31,0
59	120	50,55	66,26	0,123	1,50	67	30,7
60	180	50,24	65,91	0,118	1,43	59	30,8
61	240	49,96	65,56	0,139	1,70	84	31,7
62	300	50,58	66,25	0,130	1,58	76	31,5
63	450	49,34	64,96	0,127	1,54	66	31,4
64	600	49,13	64,76	0,105	1,27	37	31,5
68	750	49,23	64,94	0,089	1,07	17	31,8
67	900	50,71	66,52	0,091	1,10	29	31,0
66	1050	49,32	64,98	0,104	1,26	37	31,6
65	1200	49,75	65,41	0,091	1,10	23	31,4
69	30	51,38	67,47	0,162	1,98	119	30,7
70	60	50,47	66,35	0,139	1,70	87	31,5
71	120	48,80	64,51	0,118	1,43	51	31,5
72	180	48,44	64,21	0,100	1,21	26	31,3
73	240	48,68	64,42	0,086	1,03	10	31,5
75	300	48,60	64,38	0,089	1,07	13	30,4
76	450	49,51	65,31	0,095	1,15	26	31,0
77	600	49,66	65,47	0,074	0,88	1	31,0
78	750	49,57	65,23	0,088	1,06	19	31,6
74	900	49,24	65,03	0,059	0,70	-21	31,5
79	1050	49,33	65,03	0,071	0,85	-5	31,8
80	1200	48,02	63,62	0,089	1,07	9	31,8

Tabelle 7.3: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 296 K und 6,7 MPa für die Tropfen t47 bis t80 (V28)

Abreißvolumen V_f / mm^3								
experimentell ermittelt	52,89	54,73	54,60	54,90	54,64	55,09	55,74	53,76
	53,35	54,68	54,52	53,81	54,72	54,23	55,67	55,45
	53,61	54,13	54,51	54,68	53,74	53,51	53,66	54,16
	55,64	54,83	55,79	54,78	52,70	55,01	55,43	53,63
	53,00	53,41	55,07	54,67	52,44			
Mittelwert der experimentell ermittelten Abreißvolumina							54,3	
aus Konzentrations-Zeit-Verlauf ermitteltes Abreißvolumen							63	

Tabelle 7.4: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Abreißvolumen bei sehr kleiner Bildungsgeschwindigkeit und aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf bestimmtem Abreißvolumen, das auch zur weiteren Auswertung und Modellierung verwendet wurde, bei 296 K und 6,7 MPa (V28)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m^3	m^2		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
1	30	43,50	59,35	0,155	2,04	156	30,5
25	30	44,34	58,61	0,157	2,06	162	31,0
23	60	46,06	59,39	0,12	1,56	114	30,4
21	120	46,34	58,48	0,098	1,27	117	30,5
19	180	45,21	58,24	0,089	1,15	64	30,3
17	240	41,71	59,87	0,098	1,27	57	30,1
15	300	43,33	59,92	0,082	1,05	42	30,0
13	450	43,01	59,46	0,075	0,96	29	30,1
11	600	42,37	58,03	0,059	0,74	-1	30,3
9	750	42,19	58,69	0,085	1,09	39	30,5
7	900	43,94	58,23	0,111	1,44	90	30,7
5	1050	42,40	57,89	0,057	0,71	-4	29,9
3	1200	43,52	58,92	0,055	0,69	1	30,1
27	30	42,48	58,27	0,162	2,13	163	31,6
29	60	40,91	56,63	0,117	1,52	83	31,0
31	120	43,70	59,57	0,095	1,23	64	30,9

Tabelle 7.5: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 314,5 K und 14,0 MPa

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m^3	m^2		$\frac{mg}{l}$	$\frac{mg}{l}$	$\frac{mN}{m}$
33	180	44,68	60,59	0,076	0,97	41	31,2
35	240	44,97	60,91	0,071	0,90	35	30,9
37	300	45,05	60,98	0,057	0,72	15	30,6
39	450	44,79	60,73	0,070	0,89	33	31,7
41	600	44,23	60,14	0,052	0,65	2	30,6
43	750	38,76	54,44	0,059	0,74	-32	29,7
45	900	39,24	54,82	0,072	0,92	-5	30,4
48	1050	40,52	56,28	0,057	0,72	-20	30,8
50	1200	40,23	56,01	0,053	0,66	-29	31,2
51	30	41,05	56,70	0,183	2,41	192	31,7
53	60	44,60	60,38	0,133	1,74	127	31,2
55	120	45,94	61,82	0,107	1,39	94	30,6
57	180	44,88	60,70	0,079	1,01	94	31,6
59	240	44,83	60,65	0,089	1,15	62	31,1
61	300	45,92	61,82	0,077	0,99	50	30,9
63	450	45,39	61,27	0,052	0,65	10	30,8
65	600	44,84	60,70	0,060	0,76	18	31,2
68	750	45,71	61,59	0,038	0,46	-8	30,7
70	900	46,69	62,69	0,046	0,57	10	30,9
72	1050	45,18	61,27	0,059	0,74	19	30,0
74	1200	46,03	62,10	0,047	0,58	7	29,8
100	30	43,09	58,86	0,180	2,40	196	30,6
98	60	43,45	59,26	0,148	1,94	145	30,7
96	120	44,67	60,58	0,153	2,01	157	31,1
94	180	44,48	60,38	0,117	1,52	141	31,0
92	240	44,24	60,16	0,093	1,20	64	30,0
90	300	46,04	62,06	0,070	0,89	41	31,0
88	450	44,67	60,62	0,063	0,80	21	30,7
86	600	47,00	63,24	0,059	0,74	31	30,1

Tabelle 7.6: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 314,5 K und 14,0 MPa (V23)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
84	750	46,67	62,91	0,035	0,42	-6	30,9
82	900	45,79	61,92	0,039	0,47	-6	30,4
80	1050	45,55	61,59	0,026	0,30	-27	30,7
78	1200	44,98	60,97	0,038	0,46	-14	31,1
76	1200	44,64	60,73	0,043	0,53	-9	29,9
2	30	42,72	58,61	0,152	2,00	148	29,4
26	30	43,24	59,17	0,146	1,92	141	30,8
24	60	43,78	59,78	0,120	1,57	103	29,8
22	120	45,88	62,11	0,093	1,20	74	30,6
20	180	44,62	60,69	0,081	1,04	96	31,2
18	240	44,08	60,09	0,078	1,00	40	30,2
16	300	44,18	60,20	0,092	1,19	62	30,6
14	450	46,89	63,32	0,053	0,66	21	30,2
12	600	42,01	57,89	0,058	0,73	-6	29,8
10	750	42,67	58,69	0,048	0,59	-16	29,9
8	900	43,48	59,46	0,096	1,24	64	30,3
6	1050	43,90	59,87	0,058	0,73	8	29,7
4	1200	42,60	58,48	0,075	0,96	26	30,2
28	30	38,85	54,53	0,138	1,81	106	31,2
30	60	43,36	59,28	0,113	1,47	90	31,0
32	120	43,35	59,24	0,092	1,19	57	31,7
34	180	44,45	60,39	0,084	1,08	52	31,3
36	240	44,95	60,95	0,110	1,43	94	31,2
38	300	45,37	61,40	0,058	0,73	19	30,7
40	450	44,89	60,90	0,054	0,68	9	30,7
42	600	44,00	59,94	0,065	0,82	76	30,5
44	750	39,12	54,82	0,119	1,55	75	30,4
46	900	39,67	55,43	0,112	1,46	67	30,9
47	1050	39,88	55,66	0,093	1,20	36	30,5

Tabelle 7.7: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 314,5 K und 14,0 MPa (V23)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
49	1200	41,05	56,86	0,074	0,95	13	31,2
52	30	43,89	59,70	0,156	2,05	159	30,5
54	60	44,70	60,60	0,128	1,67	120	31,1
56	120	45,02	60,94	0,184	2,43	205	30,6
58	180	45,31	61,28	0,061	0,77	23	31,1
60	240	44,78	60,71	0,062	0,78	21	30,8
62	300	46,01	62,04	0,050	0,62	11	30,3
64	450	44,68	60,57	0,054	0,68	8	30,6
66	600	45,81	61,89	0,46	0,57	4	30,9
69	750	46,26	62,30	0,040	0,49	-2	30,8
71	900	46,14	62,28	0,055	0,69	19	30,5
73	1050	44,17	60,36	0,064	0,81	20	30,0
75	1200	44,16	60,38	0,061	0,77	15	30,6
99	30	42,37	58,12	0,180	2,37	191	30,6
97	60	44,23	59,07	0,155	2,04	155	30,3
93	120	43,55	59,40	0,089	1,36	54	30,5
95	180	45,68	61,75	0,105	1,15	90	31,3
91	240	44,65	60,35	0,074	0,95	38	30,4
89	300	45,60	61,70	0,060	0,76	23	29,6
87	450	46,24	62,53	0,051	0,64	14	30,9
85	600	45,53	61,97	0,048	0,59	5	30,7
83	750	45,00	61,65	0,034	0,41	-20	29,0
81	900	44,88	61,18	0,038	0,46	-15	29,7
79	1050	43,94	60,12	0,041	0,50	-17	28,7
77	1200	45,50	62,21	0,035	0,42	-14	29,5

Tabelle 7.8: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 314,5 K und 14,0 MPa (V23)

Abreißvolumen V_f / mm^3								
experimentell ermittelt	50,29	50,56	50,59	50,26	50,46	50,14	50,49	50,59
	50,05	49,96	50,52	50,51	49,59	50,63	50,07	50,66
	50,12	50,71	50,48	50,66	50,61	49,86	50,52	
Mittelwert aus experimentell ermittelten Abreißvolumina								50,4
aus Konzentrations-Zeit-Verlauf ermitteltes Abreißvolumen								54

Tabelle 7.9: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Abreißvolumen bei sehr kleiner Bildungsgeschwindigkeit und aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf bestimmtem Abreißvolumen, das auch zur weiteren Auswertung und Modellierung verwendet wurde, bei 314,5 K und 14,0 MPa (V23)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m^3	m^2		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
1	30	45,95	61,84	0,141	1,72	138	29,3
2	60	45,18	61,08	0,144	1,76	139	29,6
3	120	44,38	60,32	0,163	2,00	163	29,5
4	180	44,55	60,59	0,113	1,37	93	29,2
5	240	46,11	62,33	0,098	1,18	81	29,5
6	300	47,84	64,37	0,101	1,22	93	29,5
7	450	47,69	64,12	0,067	0,80	48	29,3
8	600	47,68	64,31	0,062	0,73	41	29,4
10	750	47,47	63,93	0,040	0,56	0	28,9
9	900	45,76	62,00	0,048	0,6	22	29,3
11	1050	48,09	64,79	0,055	0,65	35	29,1
12	1200	48,62	65,14	0,029	0,32	4	29,5
13	30	47,85	64,24	0,091	1,10	80	29,4
14	60	47,82	64,12	0,087	1,05	75	30,0
15	120	47,79	64,05	0,066	0,78	47	30,0
16	180	46,92	63,05	0,053	0,62	25	29,5
17	240	47,72	63,97	0,046	0,53	21	29,8

Tabelle 7.10: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 236,5 K und 24 MPa für die Tropfen t1 bis t17 (V29)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m^3	m^2		$\frac{mg}{l}$	$\frac{mg}{l}$	$\frac{mN}{m}$
18	300	48,41	64,82	0,051	0,60	31	30,1
19	450	48,97	65,81	0,053	0,62	37	29,9
20	600	48,83	65,39	0,056	0,66	40	39,4
22	750	46,52	62,60	0,044	0,51	10	29,9
24	900	46,09	62,16	0,031	0,35	-10	29,6
25	1050	46,35	62,60	0,018	0,18	-26	29,5
23	1200	46,02	62,15	0,025	0,27	-19	29,5
26	30	45,89	61,91	0,117	1,42	105	30,1
27	60	45,49	61,52	0,094	1,13	72	30,0
28	120	46,92	63,13	0,079	0,95	59	29,9
29	180	45,42	61,54	0,059	0,70	23	29,9
30	240	45,66	61,70	0,059	0,70	25	29,7
31	300	46,34	62,51	0,058	0,68	28	29,3
32	450	45,93	62,05	0,037	0,42	-3	29,9
33	600	43,91	59,92	0,029	0,32	-30	29,3
34	750	45,39	61,44	0,039	0,45	-4	30,0
36	900	46,20	62,32	0,034	0,38	-5	29,8
35	1050	46,04	62,13	0,038	0,43	-1	29,7
37	1200	46,26	62,36	0,038	0,43	0	29,6
38	30	44,99	61,00	0,124	1,51	111	29,9
39	60	45,64	61,65	0,102	1,23	84	29,9
40	120	46,23	62,36	0,069	0,82	42	29,5
41	180	46,06	62,17	0,082	0,98	59	29,2
42	240	45,99	62,10	0,068	0,81	39	29,1
43	300	46,24	62,35	0,039	0,45	2	29,5
44	450	47,01	63,24	0,048	0,56	19	29,6

Tabelle 7.11: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 236,5 K und 24 MPa für die Tropfen t18 bis t44 (V29)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
45	600	46,60	62,73	0,050	0,58	19	29,4
46	750	46,97	63,17	0,045	0,52	14	29,9
47	900	44,55	60,54	0,030	0,33	-23	29,7
50	30	43,46	59,41	0,094	1,13	60	29,5
51	60	43,57	59,53	0,090	1,08	55	28,4
53	120	44,18	60,15	0,086	1,03	53	30,14
52	180	42,45	58,32	0,071	0,85	20	29,6
54	240	44,02	59,97	0,080	0,96	44	30,4
55	300	43,68	59,63	0,071	0,85	29	60,5
56	450	43,30	59,23	0,039	0,45	-20	30,0
57	600	43,94	59,90	0,057	0,67	11	30,1
59	750	44,56	60,53	0,046	0,53	-1	30,0
60	900	43,32	59,25	0,049	0,57	-5	29,8
61	1050	44,20	60,17	0,054	0,63	8	30,0
62	1200	44,95	60,97	0,050	0,58	8	29,4
63	30	44,07	60,01	0,118	1,43	98	30,0
65	60	43,39	59,33	0,10	1,22	70	29,7
64	120	45,94	62,01	0,083	1,00	59	29,9
66	180	45,35	61,38	0,074	0,88	44	30,4
67	240	43,88	59,82	0,066	0,78	23	29,8
68	300	43,79	59,73	0,072	0,86	31	28,9
69	450	43,47	59,41	0,065	0,77	19	30,1
70	600	44,06	59,99	0,056	0,66	10	29,9
71	750	43,54	59,47	0,050	0,58	-2	30,1
72	900	44,11	60,04	0,049	0,57	0	29,8
74	1200	44,18	60,18	0,05	0,58	2	28,9

Tabelle 7.12: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 236,5 K und 24 MPa für die Tropfen t 45 bis t74 (V29)

Abreißvolumen V_f / mm^3							
experimentell ermittelt	49,41	49,10	49,14	49,46	49,25	49,58	48,49
	49,05	48,81	49,38	49,94	49,88	49,30	48,79
	49,53	49,16	49,64	49,21	49,03	49,93	49,79
Mittelwert aus experimentell ermittelten Abreißvolumina						49,35	
aus Konzentrations-Zeit-Verlauf ermitteltes Abreißvolumen						53	

Tabelle 7.13: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Abreißvolumen bei sehr kleiner Bildungsgeschwindigkeit und aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf bestimmtem Abreißvolumen, das auch zur weiteren Auswertung und Modellierung verwendet wurde, bei 236,5 K und 24 MPa (V29)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m^3	m^2		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
2	30	28,65	45,22	0,138	1,81	227	33,1
3	60	28,62	45,33	0,099	1,28	135	33,3
4	120	28,52	45,13	0,082	1,05	94	33,1
5	180	27,64	43,96	0,060	0,76	34	32,6
6	240	27,62	43,91	0,061	0,77	36	32,9
7	300	28,96	45,84	0,056	0,70	37	33,3
8	450	28,45	45,06	0,050	0,62	18	32,9
9	600	28,17	44,69	0,045	0,55	3	32,2
10	600	29,10	46,03	0,037	0,45	-6	33,0
11	750	28,94	45,80	0,037	0,45	-8	32,9
13	900	28,75	45,58	0,031	0,37	-24	33,0
14	1050	29,12	46,28	0,029	0,34	-24	33,5
12	1200	29,88	46,97	0,030	0,35	-14	32,7
16	30	29,00	45,61	0,096	1,24	130	32,7
17	60	29,91	47,06	0,086	1,11	113	32,5
18	120	29,36	46,08	0,084	1,08	105	32,0
19	180	30,08	47,33	0,060	0,76	56	32,7

Tabelle 7.14: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,4 K und 9,5 MPa (V25)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
20	240	29,06	45,67	0,057	0,72	40	33,3
21	300	29,80	46,71	0,077	0,99	92	32,3
22	450	29,43	46,16	0,045	0,55	16	33,5
25	600	29,97	47,05	0,072	0,92	82	32,5
26	750	29,82	46,76	0,045	0,55	20	33,3
27	900	29,40	46,11	0,029	0,34	-21	32,8
23	1050	29,60	46,35	0,033	0,39	-10	32,9
28	1200	29,70	46,20	0,039	0,47	5	33,1
29	30	30,06	46,78	0,098	1,27	141	33,9
30	60	30,01	46,81	0,093	1,20	129	33,1
31	120	30,11	47,00	0,074	0,95	87	33,8
32	180	29,39	46,07	0,073	0,93	80	33,6
33	240	29,39	46,14	0,056	0,70	41	33,0
34	300	29,52	46,38	0,063	0,80	58	32,9
35	450	29,67	46,56	0,043	0,53	14	33,0
36	600	30,02	46,98	0,050	0,62	33	33,3
37	750	29,77	46,67	0,039	0,47	6	33,1
38	900	30,04	47,06	0,042	0,51	15	33,5
39	1050	29,48	46,18	0,044	0,54	14	33,3
40	1200	28,48	44,81	0,035	0,42	-17	33,2
43	30	29,39	45,83	0,097	1,26	135	33,7
44	60	29,83	46,49	0,093	1,20	128	32,9
45	120	29,71	46,35	0,073	0,93	82	33,4
46	180	29,47	45,97	0,069	0,88	71	33,2
47	240	29,90	46,52	0,068	0,86	72	33,1
48	300	29,10	45,51	0,060	0,76	47	33,5
49	450	29,76	46,45	0,045	0,55	19	33,3

Tabelle 7.15: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,4 K und 9,5 MPa (V25)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
43	30	29,39	45,83	0,097	1,26	135	33,7
44	60	29,83	46,49	0,093	1,20	128	32,9
45	120	29,71	46,35	0,073	0,93	82	33,4
46	180	29,47	45,97	0,069	0,88	71	33,2
47	240	29,90	46,52	0,068	0,86	72	33,1
48	300	29,10	45,51	0,060	0,76	47	33,5
49	450	29,76	46,45	0,045	0,55	19	33,3
51	600	29,60	46,28	0,056	0,70	43	32,7
52	750	30,27	47,37	0,053	0,66	42	32,5
50	900	30,16	47,12	0,030	0,35	-11	33,0
53	1050	30,12	47,09	0,031	0,37	-9	33,5
54	1200	29,94	46,77	0,040	0,49	10	32,4
55	30	29,86	46,64	0,090	1,16	122	33,4
56	60	29,72	46,47	0,086	1,11	112	33,4
57	120	29,78	46,63	0,083	1,07	105	32,7
58	180	29,78	46,58	0,076	0,97	90	32,6
60	240	29,44	46,08	0,055	0,69	39	33,5
59	300	29,16	45,65	0,079	1,01	92	33,3
61	450	29,83	46,65	0,047	0,58	24	32,3
62	600	29,91	46,72	0,058	0,73	50	33,1
63	750	30,01	46,86	0,030	0,35	-12	32,8
64	900	30,22	47,07	0,045	0,55	24	33,4
66	1050	30,47	47,48	0,048	0,59	32	34,4
67	1200	30,28	47,13	0,041	0,50	15	33,0

Tabelle 7.16: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,4 K und 9,5 MPa (V25)

Abreißvolumen V_f / mm^3									
experimentell ermittelt	31,35	31,26	32,23	31,19	31,41	31,25	31,61	31,38	31,41
	31,28	31,26	31,17	31,21	31,39	31,05	30,73	31,36	30,21
	31,34	31,38	30,27	31,38	31,32	31,52	31,52	31,34	31,49
	30,80	31,13	30,79	31,33	31,42	31,36	31,28	31,39	31,34
	31,63	31,68	31,14	31,40	31,31	31,26	31,18	31,26	31,18
	31,41	31,39	31,34	31,35	30,27	31,24	31,42	31,24	31,01
Mittelwert aus experimentell ermittelten Abreißvolumina						31,30			
aus Konzentrations-Zeit-Verlauf ermitteltes Abreißvolumen						37			

Tabelle 7.17: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Abreißvolumen bei sehr kleiner Bildungsgeschwindigkeit und aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf bestimmtem Abreißvolumen, das auch zur weiteren Auswertung und Modellierung verwendet wurde, bei 313,4 K und 9,5 MPa (V25)

t14		t23		t39	
Zeit	σ	Zeit	σ	Zeit	σ
s	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$	s	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$	s	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
13	33,2	8	34,0	11	33,8
30	33,0	30	33,2	30	33,7
60	33,1	60	33,0	60	32,6
150	33,0	150	33,0	150	33,2
300	32,9	300	33,1	300	33,5
450	33,4	450	32,9	450	32,8
600	33,2	600	33,6	600	32,8
750	32,9	750	33,4	750	33,6
900	33,3	890	33,1	900	33,7
1040	33,2			1040	32,9

Tabelle 7.18: Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Zeit beispielhaft für drei Tropfen t14, t23 und t39 bei 313,4 K und 9,5 MPa (V25)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
4	30	95,54	100,97	0,302	4,02	136	27,1
2	60	98,51	103,24	0,290	3,86	134	27,9
1	90	101,07	105,23	0,224	2,97	95	27,9
6	120	98,02	102,88	0,253	3,36	107	27,6
8	180	96,02	101,,41	0,254	3,37	103	27,6
10	240	95,73	101,24	0,179	2,36	50	27,0
12	300	101,91	106,09	0,137	1,79	39	27,3
14	450	93,96	99,90	0,290	3,86	124	27,0
16	600	98,36	103,50	0,102	1,32	5	26,6
18	750	87,24	94,67	0,115	1,50	-27	27,1
20	900	90,45	97,21	0,121	1,58	-10	26,7
21	1050	96,76	102,07	0,156	2,05	37	26,9
22	1200	98,12	103,25	0,160	2,10	44	26,5
5	30	94,88	100,48	0,277	3,68	117	27,4
3	60	99,26	103,82	0,249	3,30	107	27,5
7	120	89,71	96,58	0,204	2,70	50	27,1
9	180	91,57	98,17	0,166	2,19	28	27,3
11	240	104,84	108,80	0,114	1,48	33	26,2
13	300	96,86	102,27	0,136	1,78	23	27,7
15	450	90,97	97,76	0,143	1,88	9	26,7
17	600	95,69	101,22	0,083	1,07	-18	27,1
19	750	90,86	97,48	0,101	1,31	-23	26,9
23	30	101,94	105,09	0,310	4,13	152	27,9
24	60	99,32	103,82	0,237	3,14	99	28,1
25	120	100,67	104,91	0,224	2,97	94	27,5
26	180	101,41	105,,48	0,205	2,71	83	27,8
27	240	100,86	105,05	0,185	2,44	68	27,8

Tabelle 7.19: Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 314,4 K und 30,2 MPa für die Tropfen t1 bis t27 (V24)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
28	300	98,70	103,36	0,187	2,47	64	27,3
29	450	95,19	100,89	0,227	3,01	82	26,2
30	600	103,38	107,11	0,099	1,28	19	27,5
31	750	94,54	100,24	0,146	1,92	23	26,7
32	900	99,63	104,24	0,087	1,12	-1	27,0
33	1050	94,14	99,93	0,161	2,12	32	27,0
34	1200	100,36	104,92	0,073	0,93	-8	26,5
35	30	100,01	104,24	0,318	4,23	156	28,1
36	60	100,60	104,82	0,248	3,29	110	27,9
37	120	101,48	105,60	0,210	2,78	86	27,6
38	180	101,46	105,61	0,209	2,76	86	27,3
39	240	102,34	106,27	0,194	2,56	78	27,8
40	300	101,02	105,29	0,191	2,52	73	27,8
41	450	101,31	105,48	0,147	1,93	44	27,6
42	600	96,43	101,71	0,142	1,86	26	28,3
43	750	95,12	100,70	0,095	1,23	-11	27,0
44	900	93,92	99,78	0,150	1,97	24	27,6
45	1050	94,28	100,00	0,074	0,95	-29	27,1
46	1200	96,68	101,92	0,108	1,40	3	27,9
47	30	95,62	100,84	0,450	6,0	241	28,2
48	60	99,81	104,21	0,337	4,49	192	28,2
49	120	99,24	103,90	0,125	1,63	23	27,3
50	180	95,70	101,12	0,215	2,85	75	27,2
51	240	101,30	105,43	0,168	2,21	58	27,9
52	300	101,04	105,48	0,145	1,90	42	26,2
53	450	97,24	102,28	0,151	1,98	35	27,5
54	600	98,94	103,59	0,115	1,50	15	27,9
55	750	95,20	100,74	0,125	1,63	10	27,5

Tabelle 7.20: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 314,4 K und 30,2 MPa für die Tropfen t28 bis t55 (V24)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
58	900	97,51	102,56	0,115	1,50	11	27,6
57	1050	92,29	98,67	0,085	1,09	-29	25,6
56	1200	98,92	103,68	0,063	0,79	-20	27,7
59	30	95,11	100,52	0,315	4,19	144	28,7
60	60	96,30	101,48	0,256	3,40	106	27,6
61	120	94,84	100,40	0,214	2,83	72	27,7
62	180	97,08	102,14	0,226	2,99	86	27,8
63	240	99,36	103,92	0,194	2,56	70	27,6
65	300	93,64	99,46	0,126	1,65	6	27,7
64	450	99,28	103,86	0,137	1,79	31	27,3
66	600	96,73	101,90	0,163	2,14	42	27,6
67	750	93,59	99,48	0,115	1,50	-3	26,9
68	900	96,54	101,80	0,150	1,97	32	27,4
69	1050	93,94	99,77	0,130	1,70	9	27,8
70	1200	95,61	101,06	0,098	1,27	-7	27,5

Tabelle 7.21: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 314,4 K und 30,2 MPa für die Tropfen t58 bis t70 (V24)

Abreißvolumen V_f / mm ³							
experimentell ermittelt	111,90	111,79	114,44	114,15	113,55	111,81	114,59
	112,77	113,95	113,15	112,91	111,68	114,64	114,29
	110,65	110,76	115,89	115,07	115,26	113,92	115,58
	112,79	113,09	109,65	114,17	113,82	112,53	114,66
	115,74	112,62					
Mittelwert aus experimentell ermittelten Abreißvolumina						113,7	
aus Konzentrations-Zeit-Verlauf ermitteltem Abreißvolumen						117	

Tabelle 7.22: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Abreißvolumen bei sehr kleiner Bildungsgeschwindigkeit und aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf bestimmtem Abreißvolumen, das auch zur weiteren Auswertung und Modellierung verwendet wurde, bei 314,4 K und 30,2 MPa (V24)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
1	30	40,41	56,01	0,054	0,63	41	31,8
3	60	43,76	59,44	0,050	0,58	41	31,7
5	120	45,65	61,47	0,035	0,40	23	31,4
7	180	45,25	61,06	0,031	0,35	17	31,6
9	240	46,01	62,18	0,028	0,31	15	31,5
11	300	46,05	61,93	0,030	0,33	17	31,4
13	450	46,11	61,98	0,029	0,32	16	31,8
15	600	46,90	62,88	0,020	0,21	5	31,3
17	750	46,75	62,66	0,023	0,25	9	31,8
19	900	45,71	61,60	0,029	0,32	15	31,6
21	1050	45,63	61,47	0,027	0,30	12	31,7
23	1200	45,92	91,82	0,032	0,36	19	31,1
29	30	38,86	54,43	0,056	0,66	41	32,2
31	60	42,17	57,83	0,047	0,55	33	32,1
33	120	43,00	58,69	0,035	0,40	17	30,9
35	180	42,88	58,57	0,026	0,28	4	31,6
37	240	42,66	58,31	0,035	0,40	17	31,3
39	300	43,86	59,56	0,025	0,27	5	31,4
41	450	44,44	60,18	0,022	0,23	2	31,6
43	600	43,50	59,23	0,022	0,23	0	31,0
45	750	43,56	59,27	0,018	0,18	-6	31,4
47	900	43,00	58,68	0,017	0,17	-9	31,6
49	1050	43,19	58,91	0,022	0,23	-1	31,6
51	1200	42,64	58,33	0,034	0,38	15	31,7
53	30	42,96	58,60	0,055	0,65	46	31,3
55	60	42,98	58,63	0,049	0,57	38	31,6
57	120	43,59	59,30	0,042	0,48	29	31,6
61	240	44,25	59,98	0,023	0,25	3	31,8

Tabelle 7.23: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,5 K und 13,7 MPa (V26)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
63	300	43,54	59,26	0,029	0,32	10	31,5
65	450	43,35	59,03	0,029	0,32	10	31,9
69	600	44,30	60,04	0,021	0,22	0	31,4
67	750	43,76	59,46	0,023	0,25	2	31,9
71	900	42,14	57,80	0,025	0,27	1	32,0
27	1050	45,26	61,39	0,023	0,25	6	30,1
25	1200	46,23	62,17	0,023	0,25	8	30,8
2	30	40,81	56,48	0,060	0,71	51	30,7
4	60	45,29	61,10	0,043	0,50	33	30,9
6	120	44,64	60,43	0,031	0,35	15	31,6
8	180	45,92	61,76	0,026	0,28	11	31,9
10	240	45,59	61,41	0,026	0,28	10	31,9
12	300	45,32	61,13	0,026	0,28	10	31,4
14	450	46,04	61,90	0,026	0,28	11	31,8
16	600	46,08	61,96	0,020	0,21	3	31,8
20	900	46,61	62,51	0,025	0,27	11	31,6
22	1050	45,37	61,22	0,027	0,30	11	31,5
24	1200	45,86	61,75	0,029	0,32	15	31,2
30	30	40,56	56,20	0,059	0,70	49	30,9
32	60	42,97	58,69	0,042	0,48	28	30,9
34	120	43,00	58,69	0,030	0,33	10	31,5
36	180	42,95	58,65	0,022	0,23	-1	31,0
38	240	42,91	58,64	0,023	0,25	0	30,8
40	300	43,54	59,28	0,026	0,28	4	31,4
42	450	43,21	58,90	0,022	0,23	0	32,0
44	600	43,43	59,08	0,018	0,18	-7	31,4
46	750	42,94	58,64	0,023	0,25	1	31,5
48	900	43,71	59,43	0,025	0,27	3	31,9

Tabelle 7.24: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,5 K und 13,7 MPa (V26)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
50	1050	42,74	58,39	0,034	0,038	18	31,4
52	1200	43,26	58,96	0,039	0,45	23	31,4
54	30	40,09	55,66	0,055	0,65	47	32,0
56	60	43,41	59,09	0,044	0,51	25	31,8
58	120	43,45	59,17	0,034	0,38	17	31,7
60	180	42,87	58,53	0,024	0,26	3	31,4
62	240	43,08	58,77	0,029	0,32	8	31,1
64	300	43,13	58,87	0,022	0,23	-1	31,5
66	450	43,53	59,21	0,029	0,32	9	32,08
68	600	42,49	58,13	0,026	0,28	6	31,4
70	750	42,05	57,74	0,025	0,27	2	31,6
72	900	43,13	58,84	0,028	0,31	5	31,7
73	1050	42,74	58,44	0,032	0,36	13	31,4
26	1200	47,30	63,31	0,017	0,17	-9	31,7

Tabelle 7.25: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,5 K und 13,7 MPa (V26)

Abreißvolumen V_f / mm^3									
experimentell ermittelt	51,97	51,21	51,90	50,69	51,83	51,65	51,26	51,52	51,54
	51,73	50,67	52,24	52,17	51,81	52,09	51,66	51,60	51,43
	51,88	51,75	51,95	51,57	51,37	51,53	51,25	51,47	
Mittelwert aus experimentell ermittelten Abreißvolumina						51,7			
aus Konzentrations-Zeit-Verlauf ermitteltes Abreißvolumen						54			

Tabelle 7.26: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Abreißvolumen bei sehr kleiner Bildungsgeschwindigkeit und aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf bestimmtem Abreißvolumen, das auch zur weiteren Auswertung und Modellierung verwendet wurde, bei 313,5 K und 13,7 MPa (V26)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{mg}{l}$	$\frac{mg}{l}$	$\frac{mN}{m}$
1	30	47,87	63,99	0,083	1,00	81	31,1
2	60	49,01	65,53	0,059	0,70	57	31,0
3	120	48,31	64,85	0,037	0,42	22	30,5
4	180	48,17	64,62	0,027	0,29	9	30,7
5	240	47,51	63,80	0,028	0,31	9	30,9
6	300	48,47	65,11	0,023	0,25	4	31,2
7	450	46,95	63,17	0,023	0,25	1	31,8
8	600	47,72	64,13	0,024	0,26	4	30,6
9	750	47,80	64,24	0,024	0,26	4	30,6
10	900	46,92	63,19	0,024	0,26	2	30,7
12	1050	47,24	63,58	0,016	0,16	-8	30,5
11	1200	46,80	63,09	0,059	0,70	49	31,2
13	30	46,90	63,00	0,054	0,63	42	31,9
14	60	48,10	64,50	0,046	0,53	33	30,9
15	120	47,62	63,97	0,037	0,42	21	31,0
16	180	48,08	64,59	0,037	0,42	22	31,4
17	240	47,99	64,51	0,024	0,26	4	31,2
18	300	47,50	63,86	0,020	0,21	-2	31,2
19	450	48,66	65,51	0,021	0,22	2	31,5
20	600	48,04	64,56	0,017	0,17	-5	30,8
21	750	47,64	64,00	0,020	0,21	-2	31,4
22	900	47,76	64,14	0,018	0,18	-4	30,9
23	1050	47,78	64,13	0,017	0,17	-5	30,9
24	1200	47,21	63,43	0,014	0,13	-11	31,2
26	30	46,89	62,79	0,061	0,72	51	31,7
27	60	46,21	62,12	0,047	0,55	32	31,4
28	120	48,21	64,44	0,034	0,38	18	30,9
29	180	48,52	64,82	0,054	0,63	44	31,2

Tabelle 7.27: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,5 K und 13,8 MPa für die Tropfen t1 bis t29 (V27)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
30	240	47,41	63,53	0,027	0,30	7	31,2
31	300	47,52	63,64	0,025	0,27	5	31,0
32	450	48,88	65,26	0,023	0,25	5	30,6
34	600	49,45	66,03	0,020	0,21	2	31,3
36	750	47,11	63,24	0,031	0,35	12	30,8
37	900	47,25	63,39	0,045	0,52	31	30,7
38	1050	46,88	62,98	0,025	0,27	3	31,2
35	1200	46,76	62,77	0,021	0,22	-2	31,4
39	30	46,34	62,24	0,063	0,75	55	32,0
41	60	48,07	64,20	0,048	0,56	36	30,9
40	120	47,91	64,13	0,034	0,38	17	31,1
42	180	48,66	65,06	0,028	0,31	11	30,7
43	240	47,96	64,20	0,031	0,35	13	30,8
44	300	47,49	63,67	0,031	0,35	13	31,4
45	450	47,84	64,09	0,027	0,30	8	31,0
46	600	47,27	63,41	0,021	0,22	-1	31,4
47	750	47,75	63,97	0,020	0,21	-1	30,8
48	900	47,69	63,91	0,023	0,25	2	31,1
49	1050	48,11	64,46	0,023	0,25	3	31,1
50	1200	48,09	64,39	0,017	0,17	-4	31,2
52	30	48,04	63,91	0,063	0,75	55	32,0
53	60	48,48	64,49	0,048	0,56	36	31,8
54	120	48,48	64,54	0,039	0,45	25	31,2
55	180	48,16	64,19	0,034	0,38	18	31,5
56	240	48,65	64,82	0,028	0,31	11	31,5
58	300	48,18	64,28	0,030	0,33	13	30,7
57	450	47,91	63,99	0,021	0,22	0	31,1
59	600	48,96	65,19	0,02	0,21	1	32,0
60	750	48,66	64,85	0,031	0,35	15	31,7

Tabelle 7.28: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,5 K und 13,8 MPa für die Tropfen t30 bis t59 (V27)

Nr.	Zeit	V_{Tr}	O_{Tr}	E	c_K	c_h	σ
	s	m ³	m ²		$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
61	900	48,69	64,91	0,027	0,30	10	31,6
62	1050	48,16	64,39	0,033	0,37	16	31,3
63	1200	47,75	63,93	0,030	0,33	12	31,3
64	30	46,46	62,30	0,063	0,75	54	32,0
65	60	47,35	63,37	0,048	0,56	35	31,6
67	120	47,68	63,82	0,045	0,52	31	31,8
66	180	47,53	63,66	0,038	0,43	22	31,5
68	240	47,50	63,65	0,036	0,41	19	31,5
69	300	46,82	62,90	0,031	0,35	11	31,6
70	450	47,96	64,21	0,032	0,36	15	31,5
71	600	47,33	63,48	0,025	0,27	4	31,1
72	750	47,85	64,10	0,023	0,25	3	31,2
73	900	47,53	63,72	0,027	0,30	7	31,5
74	1050	47,82	64,05	0,036	0,41	20	31,0
75	1200	47,18	63,32	0,032	0,36	13	31,7

Tabelle 7.29: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,5 K und 13,8 MPa für die Tropfen t60 bis t75 (V27)

Abreißvolumen V_f / mm^3								
experimentell ermittelt	51,20	51,62	51,51	51,42	51,34	50,97	50,20	51,62
	48,32	50,64	51,55	49,69	51,62	50,63	51,18	50,82
	51,09	50,78	51,24	50,61	51,23	50,82	51,36	51,01
	48,76	50,94	50,12	49,75	51,56	51,67	51,54	48,31
	50,70	51,54	50,90	49,04	51,38	51,48	51,22	50,70
Mittelwert aus experimentell ermittelten Abreißvolumina							50,8	
aus Konzentrations-Zeit-Verlauf ermitteltes Abreißvolumen							58	

Tabelle 7.30: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Abreißvolumen bei sehr kleiner Bildungsgeschwindigkeit und aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf bestimmtem Abreißvolumen, das auch zur weiteren Auswertung und Modellierung verwendet wurde, bei 313,5 K und 13,8 MPa (V27)

7.4 Meßergebnisse für das Eindringen von Kohlendioxid in den Wassertropfen

Im folgenden werden die verwendeten Abkürzungen in den Tabellentüberschriften zuzusammengefaßt:

- Nr. Tropfen innerhalb eines Versuchs bei gleicher Temperatur und gleichem Druck
- Zeit Kontaktzeit des Tropfens im Kohlendioxidkontinuum
- V_{Tr} Tropfenvolumen
- c''_{CO_2} CO₂-Konzentration im Tropfen, berechnet aus dem Tropfenvolumen mit der Gleichgewichtskonzentration $c''_{H_2O,GG}$ und der Sättigungsdichte des Wassers ρ_{GG}
- k_i Stoffübergangskoeffizient für Kohlendioxid aus dem Wassertropfen in das Kontinuum
- k_a Stoffübergangskoeffizient für Kohlendioxid aus dem Kontinuum in das Wassertropfen
- D effektiver Diffusionskoeffizient, aus Modellierung erhalten

Für die Umrechnung des Meßwerts Tropfenvolumen in die Größe c''_{CO_2} werden die beiden Stoffgrößen Gleichgewichtskonzentration $c''_{H_2O,GG}$ von Wasser in der wäßrigen Phase und Sättigungsdichte ρ_{GG} der wäßrigen Phase, die in der nachfolgenden Tabelle für die drei Versuche aufgeführt sind.

Temperatur / K	297	313,4	335,4
Gleichgewichtskonzentration $c''_{H_2O,GG}$ [99] / $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	53,75	54,07	54,05
Sättigungsdichte des Wassers ρ_{GG} [86] / $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	1018	1024	1023

7.4 Meßergebnisse für das Eindringen von Kohlendioxid in den Wassertropfen

297 K und 6,2 MPa											
t10			t11			t12			t13		
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
7	40,88	0,14	10	44,20	0,24	7	45,03	0,23	7	45,55	0,21
17	41,12	0,35	20	44,38	0,39	17	45,22	0,37	17	45,77	0,38
27	41,28	0,40	40	44,68	0,62	27	45,40	0,51	27	45,94	0,51
37	41,42	0,60	50	44,83	0,74	37	45,53	0,61	37	46,07	0,61
47	41,53	0,69	60	44,92	0,81	47	45,67	0,71	47	46,18	0,70
57	41,61	0,75	70	44,99	0,86	57	45,71	0,74	57	46,26	0,75
67	41,68	0,81	80	45,05	0,90	77	45,87	0,86	67	46,32	0,80
77	41,73	0,85	90	45,09	0,94	87	45,96	0,93	87	46,49	0,92
87	41,80	0,91	100	45,16	0,99	97	46,00	0,97	97	46,55	0,97
107	41,87	0,97	110	45,21	1,02	107	45,99	0,96	117	46,61	1,01
117	41,90	1,00	120	45,23	1,04	117	46,07	1,02	137	46,65	1,04
127	41,95	1,04	130	45,22	1,04	137	46,12	1,05	157	46,73	1,09
137	41,96	1,04	140	45,28	1,08	157	46,14	1,06	177	46,70	1,08
157	41,99	1,06	150	45,32	1,11	177	46,19	1,10	197	46,78	1,13
177	42,01	1,09	160	45,30	1,10	197	46,19	1,10	240	46,80	1,15
197	42,03	1,10	180	45,32	1,11	240	46,23	1,14	360	46,82	1,16
240	42,04	1,11	200	45,38	1,16	360	46,27	1,16	480	46,78	1,14
360	42,09	1,15	240	45,36	1,14	480	46,27	1,16	600	46,80	1,15
480	42,10	1,16	360	45,38	1,15	600	46,23	1,14			
600	42,12	1,17	480	45,37	1,15						
			600	45,39	1,16						

Tabelle 7.31: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 297 K und 6,2 MPa für die Tropfen t10 bis t13 (V33)

297 K und 6,2 MPa											
t14			t15			t16			t17		
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
10	45,69	0,17	8	45,06	0,20	7	45,89	0,22	8	45,98	0,19
20	45,90	0,33	18	45,28	0,36	17	46,05	0,34	18	46,17	0,34
30	46,06	0,45	28	45,40	0,46	27	46,23	0,48	28	46,34	0,46
40	46,18	0,54	38	45,55	0,57	47	46,52	0,69	48	46,57	0,64
50	46,32	0,65	48	45,63	0,64	57	46,52	0,76	58	46,73	0,75
80	46,59	0,85	58	45,77	0,74	67	46,69	0,82	68	46,82	0,82
90	46,67	0,90	68	45,88	0,82	77	46,74	0,86	78	46,88	0,87
100	46,70	0,93	78	45,96	0,88	87	46,81	0,91	88	46,95	0,82
120	46,79	0,99	88	46,01	0,92	97	46,83	0,92	98	46,99	0,95
140	46,82	1,01	98	46,05	0,95	107	46,93	1,00	118	47,06	1,00
160	46,88	1,06	108	46,05	0,95	117	46,98	1,03	13	47,13	1,05
180	46,91	1,08	118	46,11	0,99	137	47,03	1,07	158	47,18	1,08
200	46,93	1,09	128	46,11	0,99	157	47,03	1,06	178	47,21	1,10
240	46,96	1,12	138	46,16	1,03	177	47,06	1,09	198	47,20	1,10
360	47,02	1,16	158	46,19	1,05	197	47,09	1,11	240	47,24	1,13
480	46,98	1,13	178	46,20	1,06	240	47,11	1,13	360	47,27	1,14
600	47,02	1,16	198	46,25	1,10	360	47,13	1,14	480	47,27	1,15
			240	46,29	1,13	480	47,17	1,17	600	47,28	1,16
			360	46,30	1,13	600	47,14	1,15			
			480	46,36	1,18						
			600	46,32	1,14						

Tabelle 7.32: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 297 K und 6,2 MPa für die Tropfen t14 bis t17 (V33)

7.4 Meßergebnisse für das Eindringen von Kohlendioxid in den Wassertropfen

297 K und 6,2 MPa											
t18			t19			t20			t21		
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
9	45,19	0,19	9	46,08	0,18	8	45,86	0,19	9	44,81	0,25
19	45,39	0,35	19	46,30	0,35	18	46,04	0,32	19	45,04	0,43
29	45,56	0,48	29	46,50	0,50	28	46,26	0,49	29	45,20	0,55
39	45,69	0,57	39	46,65	0,61	38	46,38	0,58	39	45,31	0,64
49	45,82	0,67	49	46,75	0,68	48	46,47	0,65	49	45,40	0,71
59	45,94	0,76	59	46,82	0,73	58	46,58	0,73	59	45,49	0,77
69	46,01	0,81	79	47,01	0,87	68	46,69	0,81	69	45,59	0,85
79	46,07	0,86	89	47,09	0,93	78	46,75	0,86	79	45,63	0,88
89	46,14	0,91	99	47,09	0,93	88	46,78	0,88	89	45,70	0,93
99	46,18	0,94	109	47,19	1,00	98	46,86	0,94	99	45,77	0,98
119	46,24	0,98	119	47,22	1,02	108	46,92	0,98	109	45,79	1,00
139	46,31	1,04	139	47,26	1,05	118	46,98	1,02	119	45,78	0,99
159	46,37	1,08	159	47,26	1,06	138	47,04	1,07	139	45,85	1,05
179	46,37	1,08	179	47,30	1,08	158	47,05	1,07	159	45,87	1,06
199	46,37	1,08	199	47,30	1,08	178	47,11	1,11	179	45,93	1,10
240	46,44	1,13	240	47,40	1,15	198	47,09	1,11	189	45,96	1,13
360	46,48	1,16	360	47,39	1,14	240	47,15	1,15	199	45,97	1,13
480	46,50	1,17	480	47,36	1,12	360	47,12	1,13	209	45,97	1,13
600	46,46	1,14	600	47,41	1,16	480	47,18	1,17	240	45,97	1,13
						600	47,16	1,15	300	45,96	1,12
									360	45,99	1,15
									480	46,03	1,17
									600	46,01	1,16

Tabelle 7.33: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 297 K und 6,2 MPa für die Tropfen t18 bis t21 (V33)

297 K und 6,2 MPa								
t22								
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
9	44,51	0,23	89	45,41	0,93	199	45,66	1,11
19	44,68	0,36	99	45,46	0,96	209	45,70	1,14
29	44,9	0,53	119	45,52	1,00	240	45,71	1,15
39	45,00	0,61	139	45,56	1,04	300	45,70	1,14
49	45,15	0,73	159	45,65	1,10	360	45,70	1,14
59	45,20	0,77	179	45,64	1,10	480	45,71	1,15
69	45,27	0,82	189	45,67	1,12	600	45,73	1,16
79	45,41	0,92						

Tabelle 7.34: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 297 K und 6,2 MPa für den Tropfen t22 (V33)

313,4 K und 14,3 MPa / t11											
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
8	46,77	0,30	98	47,52	1,02	178	47,61	1,11	480	47,66	1,15
18	46,98	0,50	108	47,56	1,06	188	47,65	1,14	540	47,66	1,15
28	47,11	0,63	118	47,62	1,12	198	47,63	1,12	600	47,67	1,16
38	47,22	0,74	128	47,61	1,11	208	47,68	1,17	660	47,48	1,17
48	47,30	0,82	138	47,61	1,10	240	47,65	1,15	720	47,65	1,14
58	47,33	0,84	148	47,60	1,10	300	47,67	1,16	780	47,66	1,16
68	47,45	0,96	158	47,66	1,15	360	47,64	1,14	840	47,65	1,15
78	47,44	0,95	168	47,64	1,13	420	47,65	1,15	900	47,67	1,16

Tabelle 7.35: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t11 (V35)

7.4 Meßergebnisse für das Eindringen von Kohlendioxid in den Wassertropfen

313,4 K und 14,3 MPa / t12											
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$
7	46,73	0,21	97	47,55	1,00	177	47,67	1,12	480	47,69	1,14
17	46,99	0,46	107	47,60	1,05	187	47,71	1,16	540	47,73	1,17
27	47,10	0,57	117	47,64	1,09	197	47,72	1,16	600	47,72	1,16
37	47,21	0,68	127	47,67	1,12	207	47,32	1,17	660	47,69	1,14
47	47,33	0,79	137	47,67	1,12	240	47,71	1,15	720	47,70	1,14
57	47,41	0,87	147	47,68	1,13	300	47,73	1,17	780	47,72	1,17
67	47,45	0,91	157	47,67	1,12	360	47,70	1,14	840	47,69	1,14
77	47,48	0,94	167	47,66	1,11	420	47,73	1,17	900	47,69	1,14
87	47,52	0,97									

Tabelle 7.36: Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t12 (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t13											
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$
9	46,18	0,24	99	47,02	1,05	179	47,06	1,09	480	47,10	1,12
19	46,32	0,48	109	47,00	1,03	189	47,11	1,13	540	47,13	1,15
29	46,56	0,61	119	47,02	1,05	199	47,19	1,21	600	47,12	1,14
39	46,71	0,75	129	47,01	1,04	209	47,13	1,15	660	47,18	1,21
49	46,74	0,78	139	47,05	1,08	240	47,11	1,13	720	47,10	1,29
59	46,82	0,85	149	47,08	1,11	300	47,13	1,16	780	47,14	1,17
69	46,85	0,89	159	47,07	1,10	360	47,13	1,15	840	47,10	1,12
79	46,93	0,97	169	47,06	1,09	420	47,12	1,15	900	47,08	1,11
89	46,97	1,00									

Tabelle 7.37: Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t13 (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t14											
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$
8	45,75	0,21	98	46,61	1,05	178	46,67	1,11	480	46,70	1,13
18	45,91	0,36	108	46,61	1,04	188	46,65	1,10	540	46,72	1,16
28	46,11	0,56	118	46,60	1,03	198	46,67	1,11	600	46,72	1,15
38	46,23	0,68	128	46,62	1,05	208	46,67	1,10	660	46,70	1,13
48	46,32	0,76	138	46,67	1,11	240	46,72	1,15	720	46,72	1,16
58	46,42	0,86	148	46,67	1,11	300	46,73	1,17	780	46,71	1,15
68	46,47	0,91	158	46,66	1,10	360	46,77	1,20	840	46,74	1,17
78	46,53	0,97	168	46,70	1,13	420	46,75	1,18	900	46,72	1,15
88	46,53	0,97									

Tabelle 7.38: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t14 (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t15											
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$
8	45,82	0,21	88	46,65	1,02	178	46,76	1,13	480	46,79	1,15
18	46,03	0,41	98	46,62	0,99	188	46,78	1,14	540	46,82	1,18
28	46,20	0,58	108	46,66	1,03	198	46,80	1,16	600	46,77	1,14
38	46,34	0,72	118	46,71	1,08	208	46,83	1,19	660	46,80	1,16
48	46,42	0,79	138	46,72	1,09	240	46,80	1,16	720	46,78	1,14
58	46,51	0,89	148	46,76	1,12	300	46,78	1,15	780	46,81	1,18
68	46,58	0,95	158	46,76	1,12	360	46,76	1,13	840	46,81	1,18
78	46,61	0,98	168	46,74	1,10	420	46,80	1,17			

Tabelle 7.39: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t15 (V35)

7.4 Meßergebnisse für das Eindringen von Kohlendioxid in den Wassertropfen

313,4 K und 14,3 MPa / t16											
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$
8	46,16	0,16	98	47,03	1,00	188	47,15	1,12	540	47,23	1,19
18	46,36	0,35	108	47,05	1,02	198	47,19	1,15	600	47,18	1,14
28	46,50	0,49	118	47,06	1,03	208	47,18	1,15	660	47,20	1,16
38	46,64	0,62	128	47,09	1,06	240	47,21	1,17	720	47,17	1,14
48	46,75	0,73	138	47,11	1,08	300	47,21	1,17	780	47,19	1,15
58	46,85	0,82	148	47,17	1,13	360	47,20	1,16	900	47,15	1,12
68	46,96	0,93	168	47,15	1,12	420	47,17	1,13			
78	47,02	0,99	178	47,17	1,13	480	47,21	1,17			

Tabelle 7.40: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t16 (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t17											
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$
9	48,30	0,14	99	49,49	0,97	179	49,38	1,14	480	49,41	1,17
19	48,50	0,34	109	49,30	1,07	189	49,43	1,19	540	49,38	1,14
29	48,70	0,52	119	49,32	1,09	199	49,41	1,17	600	49,41	1,18
39	48,84	0,65	129	49,34	1,11	209	49,40	1,16	660	49,42	1,18
49	48,97	0,77	139	49,35	1,12	240	49,37	1,14	720	49,38	1,15
59	49,03	0,82	149	49,37	1,13	300	49,42	1,18	780	49,38	1,15
69	49,11	0,90	159	49,39	1,15	360	49,41	1,17	840	49,37	1,13
79	49,17	0,95	169	49,37	1,13	420	49,38	1,15	900	49,41	1,17
89	49,22	0,99									

Tabelle 7.41: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t17 (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t18											
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
10	45,61	0,20	90	46,44	1,02	180	46,54	1,12	480	46,57	1,15
20	45,82	0,41	100	46,41	0,99	190	46,51	1,09	540	46,57	1,14
30	45,93	0,52	110	46,49	1,07	200	46,57	1,14	600	46,57	1,14
40	46,11	0,70	120	46,46	1,04	210	46,56	1,13	660	46,58	1,16
50	46,19	0,78	130	46,49	1,06	240	46,57	1,14	720	46,60	1,17
60	46,26	0,84	140	46,54	1,12	300	46,57	1,14	840	46,62	1,19
70	46,29	0,88	160	46,53	1,11	360	46,60	1,17	900	46,55	1,13
80	46,39	0,97	170	46,55	1,13	420	46,56	1,14			

Tabelle 7.42: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t18 (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t19											
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
8	46,15	0,20	88	46,94	0,97	178	47,11	1,12	480	47,12	1,13
18	46,36	0,40	108	47,01	1,03	188	47,13	1,13	540	47,15	1,16
28	46,51	0,55	118	47,03	1,05	198	47,11	1,12	600	47,16	1,17
38	46,72	0,76	128	47,05	1,07	208	47,15	1,16	660	47,11	1,13
48	46,78	0,81	138	47,08	1,10	240	47,11	1,12	720	47,15	1,17
58	46,84	0,87	148	47,13	1,14	300	47,16	1,17	780	47,15	1,16
68	46,90	0,93	158	47,03	1,05	360	47,16	1,17	840	47,16	1,17
78	46,95	0,97	168	47,11	1,12	420	47,13	1,15	900	47,12	1,13

Tabelle 7.43: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t19 (V35)

7.4 Meßergebnisse für das Eindringen von Kohlendioxid in den Wassertropfen

313,4 K und 14,3 MPa / t20											
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
8	45,96	0,06	98	46,93	1,02	178	47,05	1,12	480	47,10	1,17
18	46,18	0,28	108	46,98	1,06	188	47,07	1,14	540	47,10	1,18
38	46,50	0,59	118	47,06	1,13	198	47,05	1,13	600	47,08	1,15
48	46,65	0,73	128	47,05	1,13	208	47,08	1,16	660	47,08	1,15
58	46,75	0,84	138	47,03	1,11	240	47,09	1,17	720	47,05	1,12
68	46,81	0,89	148	47,04	1,12	300	47,07	1,14	780	47,08	1,16
78	46,87	0,95	158	47,03	1,11	360	47,06	1,16	840	47,09	1,16
88	46,92	1,00	168	47,03	1,11	420	47,06	1,13	900	47,06	1,13

Tabelle 7.44: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t20 (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t21											
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	v
9	46,28	0,19	99	47,13	1,02	179	47,27	1,14	480	47,29	1,16
19	46,53	0,43	109	47,17	1,05	189	47,26	1,13	540	47,31	1,18
29	46,67	0,57	119	47,17	1,05	199	47,23	1,11	600	47,30	1,17
39	46,77	0,67	129	47,13	1,02	209	47,24	1,11	660	47,24	1,12
49	46,83	0,72	139	47,23	1,11	240	47,25	1,12	720	47,27	1,15
59	46,94	0,83	149	47,24	1,11	300	47,30	1,18	780	47,25	1,13
69	47,00	0,89	159	47,25	1,12	360	47,29	1,16	840	47,29	1,17
79	47,04	0,92	169	47,25	1,12	420	47,27	1,15	900	47,24	1,12
89	47,13	1,02									

Tabelle 7.45: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t21 (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t22											
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$
8	46,97	0,24	98	47,80	1,03	178	47,96	1,18	480	47,93	1,15
18	47,17	0,43	108	47,79	1,03	188	47,90	1,13	540	47,94	1,16
28	47,31	0,56	118	47,83	1,06	198	47,92	1,14	600	47,94	1,16
38	47,43	0,69	128	47,84	1,07	208	47,92	1,14	660	47,92	1,14
48	47,54	0,79	138	47,87	1,10	240	47,96	1,18	720	47,91	1,13
58	47,62	0,86	148	47,89	1,12	300	47,95	1,18	780	47,91	1,13
68	47,68	0,92	158	47,91	1,14	360	47,96	1,18	840	47,89	1,11
78	47,75	0,98	168	47,88	1,11	420	47,96	1,18	900	47,92	1,14
88	47,83	1,06									

Tabelle 7.46: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t22 (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t23											
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$	s	mm ³	$\frac{mol}{l}$
8	43,65	0,16	98	44,54	0,99	178	44,62	1,16	480	44,60	1,13
18	43,90	0,42	108	44,56	1,09	188	44,59	1,13	540	44,63	1,16
28	44,02	0,54	118	44,53	1,07	198	44,63	1,16	600	44,65	1,18
38	44,19	0,72	128	44,59	1,12	208	44,59	1,12	660	44,65	1,18
48	44,27	0,80	138	44,59	1,13	240	44,64	1,17	720	44,66	1,19
58	44,34	0,87	148	44,55	1,09	300	44,64	1,17	780	44,63	1,17
68	44,41	0,94	158	44,61	1,15	360	44,60	1,13	840	44,59	1,13
78	44,32	0,96	168	44,57	1,10	420	44,65	1,18	900	44,60	1,13
88	44,51	1,04									

Tabelle 7.47: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 313,4 K und 14,3 MPa für den Tropfen t23 (V35)

7.4 Meßergebnisse für das Eindringen von Kohlendioxid in den Wassertropfen

335,4 K und 23,0 MPa											
t14			t15			t16			t17		
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
9	45,89	0,45	8	44,38	0,46	8	44,43	0,38	9	45,66	0,31
19	46,01	0,60	28	44,63	0,80	18	44,61	0,62	19	45,79	0,49
29	46,17	0,80	38	44,67	0,85	28	44,74	0,80	29	45,95	0,68
39	46,19	0,84	48	44,75	0,95	38	44,95	1,07	39	46,05	0,81
49	46,24	0,90	58	44,70	0,89	48	44,88	0,98	49	46,11	0,89
59	46,35	1,03	68	44,82	1,04	58	44,93	1,05	59	46,18	0,98
69	46,37	1,05	78	44,86	1,10	68	45,01	1,14	69	46,24	1,06
79	46,38	1,08	88	44,86	1,09	78	44,97	1,10	79	46,24	1,07
99	46,38	1,08	98	44,85	1,08	88	44,97	1,10	89	46,28	1,11
109	46,42	1,12	108	44,90	1,14	98	45,01	1,15	99	46,13	0,92
119	46,39	1,09	118	44,85	1,08	108	45,00	1,13	109	46,24	1,06
129	46,48	1,20	128	44,89	1,14	118	45,05	1,21	129	46,30	1,13
139	46,45	1,16	138	44,87	1,10	128	45,06	1,21	139	46,29	1,13
149	46,41	1,11	148	44,90	1,16	138	45,02	1,16	149	46,39	1,24
159	46,42	1,12	158	44,91	1,16	148	45,05	1,20	159	46,30	1,14
169	46,43	1,14	168	44,78	0,99	158	45,03	1,17	169	46,30	1,14
179	46,43	1,14	178	44,88	1,12	168	45,08	1,25	179	46,28	1,11
189	46,47	1,19	188	44,88	1,13	178	45,05	1,20	189	46,32	1,16
199	46,46	1,17	198	44,90	1,15	188	45,07	1,22	199	46,30	1,14
209	46,49	1,21	208	44,87	1,11	198	45,04	1,19	209	46,27	1,10
270	46,41	1,11	240	44,92	1,17	208	45,07	1,23	240	46,26	1,08
330	46,42	1,12	300	44,87	1,11	240	45,04	1,19	360	46,29	1,13
390	46,41	1,12	420	44,86	1,10	300	45,07	1,23	420	46,27	1,09
450	46,38	1,07	480	44,86	1,09	360	44,99	1,13	480	46,23	1,05
510	46,38	1,07	540	44,86	1,10	420	44,96	1,08	540	46,22	1,04
570	46,40	1,10				480	44,96	1,08	600	46,20	1,01
630	46,37	1,06				540	44,98	1,12			

Tabelle 7.48: Zusammenfassung der Meß- und Auswertergebnisse für 335,4 K und 23,0 MPa für die Tropfen t14 bis t17 (V34)

335,4 K und 23,0 MPa								
t18			t19			t20		
Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}	Zeit	V_{Tr}	c''_{CO_2}
s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	s	mm ³	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
8	45,77	0,26	8	44,19	0,31	10	44,44	0,18
18	45,96	0,51	18	44,40	0,58	20	44,62	0,43
28	46,09	0,68	28	44,46	0,66	30	44,77	0,63
38	46,17	0,79	38	44,60	0,85	40	44,88	0,77
48	46,28	0,92	48	44,62	0,87	50	44,96	0,88
58	46,34	0,99	58	44,73	1,02	60	45,02	0,96
68	46,38	1,05	68	44,74	1,03	70	45,03	0,96
78	46,39	1,06	78	44,75	1,04	80	45,05	0,99
88	46,40	1,07	98	44,77	1,07	90	45,14	1,11
98	46,47	1,16	108	44,77	1,07	100	45,13	1,10
108	46,47	1,16	118	44,82	1,14	110	45,11	1,07
118	46,44	1,12	128	44,81	1,12	120	45,05	1,00
128	46,48	1,18	138	44,79	1,10	130	45,15	1,12
138	46,47	1,17	148	44,82	1,13	140	45,12	1,08
158	46,46	1,15	168	44,84	1,16	150	45,18	1,17
168	46,49	1,18	178	44,81	1,13	160	45,17	1,14
178	46,47	1,16	188	44,83	1,16	170	45,16	1,13
188	46,44	1,13	198	44,83	1,15	180	45,16	1,14
198	46,49	1,19	208	44,80	1,11	190	45,13	1,10
208	46,46	1,16	240	44,78	1,09	200	45,18	1,16
240	46,47	1,17	300	44,80	1,11	210	45,17	1,15
300	46,47	1,16	360	44,80	1,11	240	45,12	1,09
360	46,40	1,08	420	44,80	1,16	300	45,21	1,20
420	46,39	1,06	540	44,81	1,12	360	45,17	1,15
480	46,41	1,08	600	44,79	1,09	420	45,15	1,13
540	46,35	1,01				480	45,18	1,16
600	46,35	1,01				540	45,12	1,08
						600	45,12	1,08

Tabelle 7.49: Zusammenfassung der Meß- und Auswerteergebnisse für 335,4 K und 23,0 MPa für die Tropfen t18 bis t20 (V34)

7.4 Meßergebnisse für das Eindringen von Kohlendioxid in den Wassertropfen

	Tropfennr.	Endvolumen	k_i	k_a
		mm ³	$10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$
297 K und 6,2 MPa	t10	42,09	1,295	0,895
	t11	45,37	1,401	0,974
	t12	46,25	1,264	0,973
	t13	46,80	1,271	0,878
	t14	47,0	1,211	0,837
	t15	46,32	1,207	0,834
	t16	47,14	1,272	0,879
	t17	47,27	1,274	0,805
	t18	46,46	1,252	0,864
	t19	47,39	1,292	0,893
	t20	47,15	1,263	0,873
	t21	45,99	1,277	0,883
	t22	45,71	1,331	0,920
313,4 K und 14,3 MPa	t11	47,66	1,635	1,063
	t12	47,71	1,632	1,044
	t13	47,13	1,546	1,047
	t14	46,72	1,604	1,086
	t15	46,79	1,768	1,197
	t16	47,19	1,615	1,093
	t17	49,39	1,754	1,187
	t18	46,58	1,615	1,093
	t19	47,14	1,670	1,130
	t20	47,08	1,766	1,196
	t21	47,28	1,564	1,059
t22	47,93	1,677	1,135	
t23	44,62	1,859	1,258	

Tabelle 7.50: Ergebnisse der Messungen zum Einlösen des Kohlendioxids in den Tropfen bei 297 K und 6,2 MPa und bei 313,4 K und 14,3 MPa

335,4 K und 23 MPa	Tropfenr.	Endvolumen	k_i	k_a
		mm ³	$10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$
	t14	46,43	2,331	1,515
	t15	44,89	2,387	1,551
	t16	45,07	2,173	1,412
	t17	46,30	2,404	1,562
	t18	46,47	2,401	1,560
	t19	44,82	2,364	1,536
	t20	45,16	2,320	1,508

Tabelle 7.51: Ergebnisse der Messungen zum Einlösen des Kohlendioxids in den Tropfen bei 335,4 K und 23 MPa

297 K und 6,2 MPa								
t10			t11			t12		
k_a	D	Δt	k_a	D	Δt	k_a	D	Δt
$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s
0,89	∞	0	0,97	∞	0	0,87	∞	0
1,38	16	0	1,38	21,5	0	1,31	21	0
1,80	11	0	1,94	13,5	0	1,73	13,5	0
2,70	9	3	2,90	10,5	4	3,46	9,7	3
3,59	8	4	3,87	10,0	6	5,18	8,7	4
5,53	7,3	6	5,53	9,3	8	6,91	8	6
6,91	7,0	6	6,91	8,7	8	13,82	7,6	7
13,82	6,6	6	13,82	7,9	8	138,22	7,2	9
89,8	6,3	7	138,22	7,77	8		6,9	10
				7,3	10			

Tabelle 7.52: Modellierungsergebnisse für die Tropfen t10 bis t12 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)

7.4 Meßergebnisse für das Eindringen von Kohlendioxid in den Wassertropfen

297 K und 6,2 MPa								
t13			t14			t15		
k_a	D	Δt	k_a	D	Δt	k_a	D	Δt
$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s
088	∞	0	8,36	∞	0	0,84	∞	0
1,31	21	0	1,24	15	0	1,24	16,5	0
1,73	13,5	0	1,67	10	0	1,67	11,5	1
2,59	10,3	4	2,51	8,7	4	2,51	9,2	3
3,46	9,3	6	3,35	8,2	7	3,35	8,3	4
5,18	8,5	8	4,84	7,8	9	4,84	7,5	6
6,91	8,1	9	6,91	7,5	11	6,91	7,0	7
13,82	7,8	11	13,82	7,1	13	13,82	6,8	10
138,22	7,1	12				207,33	6,5	12

Tabelle 7.53: Modellierungsergebnisse für die Tropfen t13 bis t15 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)

297 K und 6,2 MPa								
t16			t17			t18		
k_a	D	Δt	k_a	D	Δt	k_a	D	Δt
$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s
0,88	∞	0	0,88	∞	0	0,86	∞	0
1,24	20	0	1,24	21	0	1,24	18,5	0
1,76	12	0	1,76	13	1	1,72	11,5	1
3,46	8,3	3	3,46	8,5	3	2,56	8,5	3
4,84	7,8	5	4,84	7,8	5	3,46	8,1	6
6,91	7,5	8	6,91	7,5	8	4,84	7,7	9
13,82	7,2	10	13,82	7,3	10	6,91	7,5	11
207,33	6,9	11				13,82	7,2	13
						207,33	6,9	15

Tabelle 7.54: Modellierungsergebnisse für die Tropfen t16 bis t18 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)

297 K und 6,2 MPa								
t19			t20			t21		
k_a	D	Δt	k_a	D	Δt	k_a	D	Δt
$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s
0,89	∞	0	0,88	∞	0	0,88	∞	0
1,24	19	0	1,24	19	0	1,24	27	0
1,80	10,5	0	1,74	10,5	0	1,74	13	0
2,70	8,5	3	2,61	9	4	2,61	10	3
3,46	8,1	5	3,46	8,5	6	3,46	9	4
4,84	7,7	7	4,84	8	8	4,84	8,3	6
6,91	7,3	9	6,91	7,5	11	6,91	7,7	8
13,82	6,9	11	13,82	7,3	13	13,82	7,2	10
138,22	6,7	13	138,22	6,9	15	138,22	7,0	12

Tabelle 7.55: Modellierungsergebnisse für die Tropfen t19 bis t21 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)

297 K und 6,2 MPa		
t22		
k_a	D	Δt
$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s
0,92	∞	0
1,31	22	0
1,84	12	0
2,76	9,5	3
4,15	8,4	5
6,91	7,7	8
13,82	7,3	10
138,22	7,0	12

Tabelle 7.56: Modellierungsergebnisse für den Tropfen t22 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)

313,4 K und 14,3 MPa								
t11			t12			t13		
k_a	D	Δt	k_a	D	Δt	k_a	D	Δt
$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s
1,10	∞	0	1,10	∞	0	1,05	∞	0
1,62	30	0	1,62	24	0	1,49	29	0
2,21	17	0	2,17	15,5	0	2,10	14,5	0
3,38	13	2	3,25	12	2	3,38	11	2
4,74	11	4	4,74	10	3	4,74	10	4
6,77	10,5	5	6,77	9,2	4	6,77	9,5	5
13,54	9,8	7	13,54	8,8	5	13,54	8,9	7
203,06	9,2	9	338,4	8	6	203,59	8,3	9

Tabelle 7.57: Modellierungsergebnisse für die Tropfen t11 bis t13 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)

313,4 K und 14,3MPa								
t14			t15			t16		
k_a	D	Δt	k_a	D	Δt	k_a	D	Δt
$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s
1,08	∞	0	1,20	∞	0	1,09	∞	0
1,62	24	0	1,76	28	2	1,62	17	2
2,17	14,5	0	2,40	16	2	2,18	12	2
3,38	11	4	3,38	12,5	3	3,38	10	4
4,74	10	6	4,74	11,5	5	4,74	9,1	6
6,77	9,5	8	6,77	11	7	6,77	8,3	6
13,54	9	9	13,54	10,5	9	13,54	8	8
203,59	8,5	11	33,84	9,9	10	33,84	7,8	10
			203,59	9,4	11	203,06	7,6	11

Tabelle 7.58: Modellierungsergebnisse für die Tropfen t14 bis t16 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)

313,4 K und 14,3 MPa								
t17			t18			t19		
k_a	D	Δt	k_a	D	Δt	k_a	D	Δt
$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s
1,09	∞	0	1,09	∞	0	1,13	∞	0
1,62	25,5	7	1,62	18,5	0	1,62	20	0
2,18	17	7	2,18	13,5	0	2,26	13,7	0
3,38	13,7	9	3,38	10,5	3	3,38	10,7	3
4,74	12,1	11	4,74	9,8	5	4,74	10,2	5
6,77	11,7	13	6,77	9,6	7	6,77	9,9	7
13,54	10,9	16	13,54	9,2	11	13,54	9,3	9
33,84	10,6	18	33,84	8,8	12	33,84	9	11
203,06	10,5	19	203,06	8,5	13	203,06	8,8	12

Tabelle 7.59: Modellierungsergebnisse für die Tropfen t17 bis t19 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)

313,4 K und 14,3 MPa								
t20			t21			t22		
k_a	D	Δt	k_a	D	Δt	k_a	D	Δt
$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s
1,20	∞	0	1,06	∞	0	1,14	∞	0
1,62	24	5	1,56	19	0	1,69	22	0
2,40	15	7	2,11	13	0	2,27	14,5	0
3,38	12	7	3,38	10,5	3	3,38	11,5	2
4,74	11	10	4,74	9,5	5	4,74	10,6	4
6,77	10	12	6,77	8,9	7	6,77	9,9	6
13,54	9,3	13	13,54	8,5	9	13,54	9,3	8
33,84	8,8	14	33,84	8,2	11	33,84	9,0	10
203,06	8,6	15				203,86	8,8	11

Tabelle 7.60: Modellierungsergebnisse für die Tropfen t20 bis t22 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)

313,4 K und 14,3 MPa		
t23		
k_a	D	Δt
$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s
1,26	∞	0
1,83	21	0
3,38	12,3	2
4,74	11,4	5
6,77	11,0	7
13,54	10,1	9
33,84	9,7	11

Tabelle 7.61: Modellierungsergebnisse für den Tropfen t23 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)

335,4 K und 23,0 MPa								
t14			t15			t16		
k_a	D	Δt	k_a	D	Δt	k_a	D	Δt
$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s
1,51	∞	0	1,55	∞	0	1,43	∞	0
2,21	40	0	2,34	50	0	2,14	30	0
3,03	27	0	3,11	28	0	2,86	19	3
4,55	20	2	4,55	21	0	4,29	17	3
6,50	16,5	3	6,50	17	0	5,85	15	5
13,00	15,5	4	13,00	15	0	9,75	13	5
32,49	14,5	5	32,49	13,5	0	19,49	12	5
45,48	14,0	6	45,48	13,2	0	194,93	11,5	6
19,93	13,60	6	194,93	12,8	0			

Tabelle 7.62: Modellierungsergebnisse für die Tropfen t14 bis t16 bei 335,4 K und 23,0 MPa (V34)

335,4 K und 23,0 MPa								
t17			t18			t19		
k_a	D	Δt	k_a	D	Δt	k_a	D	Δt
$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s
1,56	∞	0	1,56	∞	0	1,53	∞	0
2,34	30	0	2,34	32	2	2,24	32	0
3,12	20,5	0	3,12	25	3	3,07	22	0
3,90	19	3	4,55	19	5	4,55	18,5	3
6,50	16	4	6,50	16	6	6,50	16	4
13,00	14	6	13,00	15	8	13,0	14	5
32,49	13,2	7	32,49	14,4	9	32,49	13,5	7
149,49	12,5	7	45,48	14,2	10	51,98	13,2	7
			194,93	14	10			

Tabelle 7.63: Modellierungsergebnisse für die Tropfen t17 bis t19 bei 335,4 K und 23,0 MPa (V34)

335,4 K und 23,0 MPa		
t20		
k_a	D	Δt
$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	s
1,51	∞	0
2,27	23	1
3,01	18	2
4,55	15,5	7
6,50	14	7
13,00	13,5	10
32,48	12,2	11
51,98	11,6	11

Tabelle 7.64: Modellierungsergebnisse für den Tropfen t20 bei 335,4 K und 23,0 MPa (V34)

7.5 Meßergebnisse für das Auflösen des Wassertropfens

Im folgenden werden die verwendeten Abkürzungen in den Tabellenüberschriften zusammengefaßt:

Zeit Kontaktzeit

O_{Tr} Tropfenoberfläche

V_{Tr} Tropfenvolumen, experimentell bestimmt

k Stoffübergangskoeffizient von Wasser in das Kohlendioxid, zeitunabhängig angenommen

$k(t)$ Stoffübergangskoeffizient von Wasser in das Kohlendioxid, zeitabhängig angenommen

modelliertes Volumen:

mit k mit zeitunabhängigen Stoffübergangskoeffizienten modelliertes Tropfenvolumen

mit $k(t)$ mit zeitabhängigen Stoffübergangskoeffizienten modelliertes Tropfenvolumen

297 K und 6,2 MPa / t4									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
7	60,64	44,87			207	60,81	44,85		
17	60,83	45,04			240	60,64	44,69	44,56	44,70
27	60,96	45,12			300	60,32	44,36	44,26	44,37
37	61,08	45,22			360	60,01	44,07	43,98	44,03
47	61,19	45,28			420	59,63	43,71	43,69	43,71
57	61,27	45,34			480	59,31	43,38	43,40	43,39
67	61,24	45,32			540	58,96	43,07	43,12	43,08
77	61,33	45,36			600	58,65	42,77	42,93	42,77
87	61,28	45,32			720	58,03	42,17	42,27	42,17
97	61,32	45,34			840	57,42	41,58	41,71	41,59
107	61,29	45,30			960	56,88	41,05	41,16	41,04
117	61,19	45,24			1080	56,31	40,51	40,61	40,50
137	61,20	45,23			1320	55,25	39,48	39,54	39,50
157	61,11	45,10			1440	54,83	39,05	39,01	39,02
177	60,97	44,99			1560	54,30	38,55	38,48	38,57
197	60,94	44,94			1680	53,88	38,14	37,96	38,13

Tabelle 7.65: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t4 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)

297 K und 6,2 MPa / t5									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
8	58,19	42,33			198	58,75	42,74	42,71	42,76
18	58,38	42,50			208	58,71	42,68	42,67	42,71
28	58,54	42,65			240	58,59	42,57	42,55	42,58
38	58,65	42,73			300	58,39	42,38	42,31	42,33
48	58,71	42,77			420	57,82	41,86	41,84	41,84
58	58,82	42,87			480	57,53	41,59	41,61	41,60
68	58,90	42,94			540	57,29	41,35	41,38	41,36
78	58,95	42,97			600	57,07	41,13	41,15	41,12
88	58,95	42,97			720	56,63	40,69	40,70	40,66
98	58,95	42,96			840	56,09	40,18	40,24	40,20
108	58,95	42,94			960	55,65	39,77	39,79	39,75
118	58,96	42,95			1080	55,15	39,30	39,35	39,32
138	58,93	42,93			1200	54,68	38,85	38,91	38,89
158	58,88	42,88			1440	53,88	38,06	38,03	38,06
178	58,78	42,78			1680	53,07	37,28	37,18	37,26

Tabelle 7.66: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t5 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)

297 K und 6,2 MPa / t6									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
8	58,65	42,27			198	59,81	42,95	42,91	42,99
18	58,91	42,47			208	59,77	42,93	42,89	42,95
28	59,13	42,62			240	59,72	42,88	42,80	42,85
38	59,33	42,67			300	59,50	42,68	42,64	42,66
48	59,45	42,84			360	59,30	42,50	42,47	42,48
58	59,59	42,93			420	59,07	42,32	42,31	42,30
68	59,69	42,97			480	58,85	42,13	42,15	42,12
78	59,76	43,02			540	58,64	41,95	41,99	41,95
88	59,84	43,04			600	58,44	41,76	41,83	41,77
98	59,88	43,07			720	58,07	41,42	41,51	41,44
108	59,95	43,11			840	57,76	41,14	41,19	41,12
118	59,96	43,12			960	57,36	40,78	40,88	40,81
138	59,95	43,09			1080	57,04	40,51	40,57	40,51
158	59,94	43,07			1320	56,48	39,97	39,94	39,95
178	59,88	43,00			1440	56,15	39,68	36,94	39,69
					1560	55,91	39,45	39,33	39,44

Tabelle 7.67: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t6 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)

297 K und 6,2 MPa / t8									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$		mm ³	mm ³	mit k	mit $k(t)$
8	59,69	43,55			240	59,50	43,18	43,08	43,16
18	59,70	43,52			300	59,07	42,81	42,75	42,80
28	59,79	43,59			360	58,63	42,41	42,42	42,44
38	59,98	43,72			420	58,29	42,11	42,10	42,09
48	60,08	43,79			480	57,94	41,75	41,78	41,74
58	60,13	43,82			540	57,57	41,42	41,46	41,40
68	60,17	43,82			600	57,18	41,06	41,14	41,06
78	60,17	43,84			720	56,51	40,43	40,51	41,41
88	60,17	43,82			840	55,81	39,75	39,89	39,78
98	60,16	43,80			960	55,15	39,14	39,27	39,16
108	60,15	43,79			1080	54,51	38,55	38,66	38,57
118	60,10	43,75			1200	53,91	37,99	38,06	38,00
138	60,04	43,69			1320	53,36	37,47	37,47	37,45
158	59,97	43,61			1440	52,87	36,94	36,88	36,92
178	59,86	43,52			1560	52,29	36,43	36,30	36,40
198	59,73	43,40	43,31	43,42	1680	51,70	35,87	35,73	35,90
208	59,68	43,34	43,25	43,56					

Tabelle 7.68: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t8 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)

297 K und 6,2 MPa / t9									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
11	60,25	43,89			240	60,21	43,61	43,56	43,59
21	60,27	43,86			300	59,83	43,27	43,27	43,27
31	60,41	43,95			360	59,46	42,97	42,97	42,96
41	60,55	44,04			420	59,10	42,66	42,68	42,65
51	60,65	44,09			480	58,74	42,33	42,39	42,35
61	60,73	44,14			540	58,43	42,07	42,11	42,05
71	60,77	44,14			600	58,07	41,75	41,82	41,75
81	60,84	44,20			720	57,46	41,16	41,25	41,17
91	60,83	44,16			840	56,81	40,58	40,69	40,60
101	60,82	44,015			960	56,23	40,05	40,13	40,05
121	60,82	44,12			1080	55,66	39,53	39,58	39,52
141	60,80	44,10	44,05	44,13	1200	55,09	38,99	39,04	39,00
161	60,70	44,02	43,95	44,02	1320	54,54	38,49	38,50	38,49
181	60,58	43,91	43,85	43,91	1440	54,03	38,00	37,96	38,00
201	60,44	43,80	43,75	43,80	1560	53,51	37,53	37,43	37,52
211	60,37	43,75	43,70	43,74	1680	53,01	37,05	36,92	37,06

Tabelle 7.69: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t9 bei 297 K und 6,2 MPa (V33)

313,4 K und 14,3 MPa / t1									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
8	63,92	48,30			188	62,83	47,12	47,07	47,07
18	64,09	48,43			198	62,71	47,00	46,96	46,96
28	64,17	48,47			208	62,54	46,83	46,86	46,84
38	64,18	48,47			240	62,19	46,49	46,52	46,48
48	64,21	48,48			300	61,48	45,81	45,89	45,81
58	64,17	48,43			360	60,79	45,15	45,26	45,16
68	64,08	48,32			420	60,14	44,52	44,64	44,52
78	64,07	48,32			480	59,50	43,91	44,03	43,90
88	63,96	48,19	48,15	48,25	540	58,88	43,28	43,42	43,29
98	63,82	48,07	48,04	48,13	600	58,24	42,65	42,82	42,70
108	63,76	48,01	47,93	48,01	660	57,69	42,12	42,23	42,12
118	63,67	47,91	47,82	47,89	720	57,08	41,52	41,64	41,56
128	63,53	47,77	47,72	47,77	780	56,54	41,03	41,06	41,01
138	63,42	47,67	47,61	47,66	840	56,00	40,46	40,49	40,47
148	63,28	47,53	47,50	47,54	900	55,48	39,99	39,92	39,95
158	63,17	47,43	47,39	47,42	960	54,93	39,44	39,35	39,44
168	63,06	47,33	47,28	47,31	1020	54,45	38,96	38,80	38,94
178	62,95	47,20	47,18	47,19	1080	53,90	38,45	38,25	38,96

Tabelle 7.70: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t1 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t2									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
8	61,28	45,70			198	59,38	43,80	43,80	43,81
18	61,27	45,67			208	59,28	43,72	43,70	43,71
28	61,26	45,64			208	58,94	43,36	43,39	43,36
38	61,11	45,50			300	58,25	42,70	42,80	42,73
48	61,02	45,40			360	57,64	42,09	42,23	42,11
58	60,96	45,36			420	57,01	41,51	41,66	41,51
68	60,88	45,27			480	56,40	40,91	41,10	40,92
78	60,66	45,05			540	55,82	40,35	40,54	40,35
98	60,52	44,91	44,78	44,93	600	55,23	39,77	39,99	39,79
108	60,43	44,84	44,68	44,82	660	54,66	39,25	39,44	39,25
118	60,33	44,73	44,58	44,70	780	53,59	38,19	38,37	38,21
128	60,18	44,59	44,49	44,59	840	53,10	37,72	37,84	37,71
138	60,02	44,42	44,39	44,48	900	52,62	37,24	37,31	37,22
148	59,96	44,38	44,29	44,37	960	52,12	36,77	36,79	36,75
158	59,84	44,26	44,19	44,25	1020	51,66	36,32	36,28	36,28
168	59,73	44,16	44,09	44,14	1200	50,30	34,97	34,77	34,97
178	59,64	44,05	43,99	44,03	1380	49,01	33,74	33,30	33,77
188	59,50	43,93	43,89	43,92					

Tabelle 7.71: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t2 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t3									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
7	65,04	49,33			300	62,20	46,55	46,77	46,65
17	65,03	49,32			360	61,57	45,96	46,26	46,06
27	65,05	49,33			420	60,99	45,39	45,74	45,48
37	65,00	49,29			480	60,45	44,86	45,23	44,92
47	64,92	49,22			540	59,88	44,33	44,72	44,38
57	64,91	49,17			600	59,34	43,79	44,22	43,86
77	64,94	49,05	48,75	49,03	660	58,95	43,36	43,72	43,35
87	64,76	48,96	48,66	48,92	720	58,88	42,85	43,22	42,86
97	64,60	48,82	48,57	48,80	780	58,38	42,44	42,73	42,38
107	64,54	48,76	48,48	48,69	840	57,47	41,98	42,25	41,92
117	64,34	48,56	48,39	48,58	900	56,97	41,49	41,77	41,48
127	64,28	48,51	48,30	48,47	960	56,45	41,07	41,29	41,05
137	64,11	48,33	48,21	48,36	1020	56,16	40,70	40,82	40,63
147	64,02	48,32	48,12	48,25	1080	55,74	40,30	40,35	40,23
157	63,91	48,16	48,03	48,15	1140	55,31	39,89	39,88	39,84
167	63,77	48,03	47,94	48,04	1200	54,88	39,50	39,42	39,46
177	63,70	47,97	47,86	47,93	1260	54,56	39,13	38,96	39,10
187	63,64	47,89	47,77	47,82	1320	54,23	38,80	38,51	38,76
197	63,57	47,84	47,68	47,72	1380	53,82	38,43	38,06	38,42
207	63,35	47,63	47,59	47,61	1440	53,38	38,02	37,62	38,10
240	62,82	47,14	47,30	47,27	1500	53,05	37,68	37,18	37,79

Tabelle 7.72: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t3 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t4									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
7	63,73	48,01			240	61,37	45,64	45,63	45,63
17	63,81	48,03			300	60,57	44,87	44,97	44,91
27	63,81	48,02			360	59,86	44,18	44,32	44,20
37	63,79	48,00			480	58,49	42,84	43,05	42,84
47	63,74	47,93			540	57,83	42,19	42,42	42,19
57	63,64	47,84			600	57,13	41,50	41,80	41,55
67	63,55	47,74			660	56,57	40,95	41,18	40,93
77	63,45	47,65			720	55,95	40,34	40,58	40,32
87	63,34	47,52			780	55,34	39,74	39,97	39,73
97	63,20	47,39			840	54,73	39,16	39,38	39,15
107	63,08	47,29	47,11	47,30	900	54,14	38,60	38,79	38,59
117	62,95	47,15	47,00	47,17	960	53,56	38,02	38,21	38,04
127	62,82	47,03	46,89	47,04	1020	53,05	37,53	37,64	37,50
137	62,73	46,94	46,77	46,91	1080	52,48	36,97	37,07	36,98
147	62,61	46,84	46,66	46,79	1140	51,97	36,48	36,51	36,47
157	62,44	46,67	46,55	46,66	1200	51,45	35,98	35,95	35,98
167	62,29	46,53	46,44	46,53	1260	50,95	35,50	35,40	35,49
177	62,17	46,42	46,33	46,41	1320	50,48	35,03	34,86	35,02
187	62,08	46,32	46,21	46,28	1380	49,97	34,55	34,32	35,56
197	61,89	46,15	46,10	46,16	1440	49,49	34,10	33,79	34,11
207	61,77	46,02	45,99	46,04	1500	49,05	33,68	33,26	33,68

Tabelle 7.73: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t4 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t5									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
6	60,62	44,94			240	58,60	42,91	42,91	42,87
16	60,70	45,00			300	57,85	42,20	42,32	42,21
26	60,71	44,98			360	57,18	41,52	41,75	41,58
36	60,68	44,95			480	55,97	40,36	40,62	40,36
46	60,65	44,92			540	55,35	39,74	40,06	39,77
56	60,62	44,88			600	54,75	39,15	39,51	39,21
66	60,52	44,78			660	54,20	38,61	38,96	38,65
76	60,47	44,73	44,52	44,75	720	53,67	38,10	38,42	38,12
86	60,36	44,62	44,42	44,63	780	53,15	37,61	37,88	37,59
96	60,24	44,50	44,32	44,51	840	52,60	37,08	37,35	37,08
106	60,15	44,39	44,22	44,39	900	52,15	36,63	36,83	36,59
116	60,03	44,31	44,13	44,27	960	51,61	36,12	36,31	36,11
126	59,90	44,16	44,03	44,16	1020	51,15	35,68	35,80	35,64
136	59,76	44,02	43,93	44,04	1080	50,68	35,24	35,29	35,19
146	59,67	43,93	43,83	43,93	1140	50,22	34,79	34,79	34,75
156	59,53	43,81	43,73	43,81	1200	49,75	34,33	34,29	34,33
166	59,43	43,71	43,63	43,70	1260	49,33	33,93	33,80	33,91
176	59,32	43,60	43,53	43,58	1320	48,87	33,49	33,31	33,51
186	59,19	43,48	43,43	43,47	1380	48,46	33,10	32,82	33,12
196	59,08	43,37	43,34	43,36	1440	48,06	32,74	32,35	32,74
206	58,98	43,28	43,24	43,24	1500	47,64	32,34	31,87	32,37

Tabelle 7.74: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t5 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t6									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
7	62,48	46,72			315	59,98	44,21	44,32	44,24
17	62,67	46,88			375	59,36	43,62	43,78	43,64
27	62,75	46,92			435	58,75	43,03	43,24	43,07
37	62,78	46,92			495	58,15	42,46	42,71	42,50
47	62,76	46,90			555	57,60	41,90	42,19	41,95
57	62,72	46,86			615	57,08	41,41	41,67	41,41
67	62,70	46,83			675	56,53	40,88	41,15	40,89
77	62,57	46,96			735	56,00	40,37	40,64	40,38
87	62,47	46,59			795	55,51	39,90	40,14	39,89
97	62,39	46,49	46,32	46,52	855	55,04	39,43	39,64	39,40
107	62,28	46,40	46,23	46,42	915	54,55	38,96	39,14	38,93
117	62,18	46,31	46,14	46,31	975	54,07	38,50	38,65	38,47
127	62,08	46,22	46,04	46,20	1035	53,60	38,02	38,16	38,03
137	61,96	46,11	45,95	46,09	1095	53,17	37,61	37,68	37,59
147	61,83	46,00	45,86	45,98	1155	52,75	37,20	37,70	37,17
157	61,71	45,86	45,76	45,87	1215	52,32	36,80	36,73	36,76
167	61,61	45,77	45,67	45,77	1275	51,87	36,37	36,26	36,36
177	61,56	45,72	45,58	45,66	1335	51,47	35,97	35,79	35,97
187	61,40	45,57	45,49	45,55	1395	51,06	35,58	35,33	35,59
197	61,28	45,47	45,40	45,45	1455	50,65	35,19	34,88	35,22
207	61,17	45,36	45,30	45,34	1515	50,27	34,82	34,42	34,86
255	60,62	44,83	44,86	44,85					

Tabelle 7.75: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t6 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t7									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
7	63,72	47,91			240	62,16	46,26	46,24	46,22
17	63,96	48,05			300	61,41	45,55	45,64	46,56
27	64,13	48,19			360	60,72	44,90	45,05	44,92
37	64,20	48,22			480	59,40	43,65	43,89	43,68
47	64,23	48,22			540	58,78	43,04	43,32	43,09
57	64,16	48,14			600	58,18	42,46	42,76	42,51
67	64,14	48,12			660	57,61	41,91	42,20	41,94
77	64,05	48,02			720	57,04	41,36	41,64	41,39
87	63,94	47,91			780	56,53	40,88	41,09	40,85
97	63,88	47,85	47,68	47,86	840	55,96	40,31	40,55	40,33
107	63,76	47,75	47,58	47,74	900	55,52	39,89	40,01	39,82
117	63,65	47,65	47,47	47,62	960	54,98	39,36	39,48	39,32
127	63,49	47,49	47,37	47,51	1020	54,45	38,84	38,95	38,84
137	63,41	47,43	47,27	47,39	1080	53,99	38,40	38,43	38,37
147	63,26	47,28	47,17	47,28	1140	53,49	37,91	37,91	37,91
157	63,10	47,13	47,07	47,16	1200	53,03	37,49	37,40	37,46
167	63,02	47,07	46,97	47,04	1260	52,55	37,03	36,89	37,03
177	62,89	46,93	46,87	46,93	1320	52,12	36,60	36,39	36,61
187	62,76	46,82	46,77	46,82	1380	51,67	36,17	35,90	36,19
197	62,65	46,72	46,67	46,70	1500	50,83	35,37	34,92	35,40
207	62,54	46,60	46,57	46,59					

Tabelle 7.76: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t7 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t8									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
8	61,44	45,76			208	60,21	44,45	44,38	44,40
18	61,60	45,89			240	59,80	44,04	44,04	44,03
28	61,74	46,00			300	59,09	43,37	43,41	43,36
38	61,77	46,00			360	58,37	42,67	42,78	42,70
48	61,79	46,01			480	57,07	41,42	41,55	41,41
58	61,76	45,96			540	56,47	40,85	40,94	40,79
68	61,69	45,90			600	55,77	40,14	40,35	40,18
78	61,61	45,81			660	55,19	39,58	39,75	39,59
88	61,52	45,71			720	54,60	39,01	39,17	39,01
98	61,42	45,62			780	54,00	38,42	38,59	38,44
108	61,34	45,54	45,46	45,58	840	53,45	37,88	38,01	37,88
118	61,25	45,46	45,35	45,46	900	52,87	37,33	37,45	37,33
128	61,11	45,32	45,24	45,34	960	52,26	36,79	36,89	36,80
138	60,96	45,16	45,13	45,22	1020	51,76	36,28	36,33	36,28
148	60,91	45,13	45,02	45,10	1080	51,22	35,75	35,78	35,76
158	60,77	45,00	44,92	44,98	1200	50,20	34,78	34,70	34,77
168	60,67	44,89	44,81	44,87	1260	49,70	34,29	34,17	34,29
178	60,57	44,80	44,70	44,75	1380	48,74	33,37	33,13	33,37
188	60,41	44,63	44,59	44,63	1440	48,25	32,92	32,61	32,92
198	60,27	44,51	44,49	44,52					

Tabelle 7.77: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t8 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t9									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
7	62,08	46,32			240	60,37	44,56	44,54	44,57
17	62,18	46,41			300	59,69	43,91	43,95	43,91
27	62,27	46,45			420	58,39	42,65	42,77	42,65
37	62,32	46,49			480	57,74	45,03	42,19	42,04
47	62,37	46,52			540	57,13	41,42	41,62	41,44
57	62,25	46,40			600	56,50	40,82	41,05	40,86
67	62,24	46,37			660	56,00	40,32	40,49	40,29
77	62,13	46,27			720	55,36	39,72	39,93	39,73
87	62,06	46,19			780	54,79	39,18	39,38	39,19
97	61,97	46,11			840	54,27	38,66	38,84	38,66
107	61,87	46,01			900	53,77	38,16	38,30	38,13
117	61,75	45,89			960	53,20	37,61	37,77	37,63
127	61,66	45,81	45,68	45,84	1020	52,71	37,15	37,24	37,13
137	61,58	45,73	45,58	45,72	1080	52,18	36,64	36,71	36,64
147	61,45	45,61	45,48	45,61	1140	51,69	36,17	36,20	36,17
157	61,38	45,54	45,38	45,50	1200	51,22	35,72	35,67	35,70
167	61,22	45,39	45,28	45,38	1260	50,72	35,25	35,18	35,25
177	61,11	45,28	45,18	45,27	1320	50,31	34,84	34,68	34,80
187	60,97	45,15	45,07	45,16	1380	49,85	34,41	34,18	34,37
197	60,88	45,05	44,97	45,04	1440	49,33	33,93	33,69	33,95
207	60,74	44,93	44,87	44,93	1500	48,87	33,47	33,20	33,53

Tabelle 7.78: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t9 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)

313,4 K und 14,3 MPa / t10									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm	mm	mit k	mit $k(t)$
7	61,77	46,00			300	59,42	43,66	43,67	43,72
17	61,97	46,17			360	58,79	43,04	43,13	43,10
27	92,06	46,25			420	58,16	42,43	42,59	42,50
37	62,12	46,29			480	57,62	41,89	42,05	41,92
47	62,08	46,23			540	57,04	41,34	41,52	41,35
57	62,04	46,19			600	56,47	40,79	41,00	40,80
67	61,97	46,12			660	55,90	40,24	40,48	40,26
77	61,90	46,04			720	55,40	39,74	39,97	39,74
87	61,82	45,95			780	54,88	39,24	39,46	39,23
97	61,71	45,85			840	54,39	38,77	38,96	38,73
107	61,60	45,74			900	53,84	38,24	38,46	38,25
117	61,53	45,66			960	53,38	37,79	37,96	37,78
127	61,43	45,57			1020	52,96	37,37	37,47	37,33
137	61,35	45,51			1080	52,49	36,94	36,99	36,88
147	61,24	45,41			1140	52,03	36,48	36,51	36,45
157	61,14	45,30			1200	51,57	36,05	36,03	36,03
167	61,02	45,18	44,89	45,14	1260	51,14	35,64	35,56	35,62
177	60,89	45,04	44,80	45,03	1320	50,57	35,24	35,09	35,23
187	60,74	44,94	44,71	44,92	1380	50,34	34,83	34,63	34,84
197	60,67	44,84	44,62	44,81	1440	49,94	34,46	34,17	34,47
207	60,55	44,74	44,52	44,70	1500	49,50	34,04	33,71	34,11

Tabelle 7.79: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t10 bei 313,4 K und 14,3 MPa (V35)

7.5 Meßergebnisse für das Auflösen des Wassertropfens

335,4 K und 23,0 MPa / t1									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
10	58,97	42,59			250	54,61	38,56	38,58	38,54
20	58,86	42,49			260	54,53	38,38	38,42	38,37
30	58,68	42,31			270	54,25	38,23	38,27	38,21
40	58,50	42,15	42,01	42,17	280	54,06	38,04	38,11	38,05
50	58,32	41,98	41,85	41,98	290	53,92	37,93	37,95	37,89
60	258,17	41,82	41,68	41,80	300	53,72	37,72	37,80	37,73
70	57,97	41,67	41,51	41,62	310	53,55	37,57	37,64	37,57
80	57,70	41,43	41,34	41,45	320	53,38	37,40	37,49	37,41
90	57,52	41,24	41,18	41,27	330	53,25	37,29	37,33	37,25
100	57,33	41,09	41,01	41,09	340	53,10	37,16	37,18	37,10
110	57,17	40,95	40,84	40,91	350	52,90	36,96	37,02	36,94
120	56,95	40,74	40,70	40,74	360	52,69	36,77	36,87	36,78
130	56,77	40,58	40,51	40,56	370	52,54	36,62	36,72	36,63
140	56,53	40,35	40,35	40,39	380	52,36	36,47	36,57	36,47
150	56,37	40,19	40,19	40,22	390	52,21	36,31	36,41	36,32
160	56,21	40,06	40,02	40,05	400	52,04	36,16	36,26	36,17
170	56,00	39,84	39,86	39,88	410	51,90	36,02	36,11	36,02
180	55,80	39,67	39,70	39,71	420	51,74	35,88	35,96	35,87
190	55,59	39,45	39,54	39,54	480	50,71	34,91	35,07	34,97
200	55,45	39,35	39,38	39,37	540	49,79	34,04	34,19	34,11
210	55,25	39,16	39,22	39,20	600	48,92	33,23	33,34	33,27
220	55,18	39,10	39,06	39,03	840	45,62	30,20	30,06	30,14
230	54,99	38,93	38,90	38,87	960	44,02	28,74	28,51	28,71
240	54,83	38,77	38,74	38,70	1080	42,44	27,33	27,01	27,36

Tabelle 7.80: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t1 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)

335,4 K und 23,0 MPa / t2									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
9	61,65	45,20			179	58,01	41,96	41,98	41,94
19	61,53	45,10			189	57,78	41,75	41,80	41,74
29	61,41	45,00			199	57,55	41,53	41,62	41,54
39	61,21	44,84	44,59	44,86	209	57,33	41,34	41,44	41,34
49	61,02	44,68	44,40	44,64	240	56,66	40,70	40,88	40,74
59	60,76	44,44	44,21	44,43	300	55,48	39,56	39,82	39,60
69	60,48	44,19	44,02	44,21	360	54,30	38,48	38,78	38,50
79	60,28	44,03	43,83	44,00	420	53,13	37,38	37,77	37,43
89	60,06	43,83	43,65	43,79	540	51,03	35,39	35,79	35,41
99	59,81	43,60	43,46	43,58	600	49,98	34,40	34,84	34,45
109	59,54	43,36	43,27	43,37	720	48,11	32,67	35,98	32,63
119	59,29	43,13	43,09	43,16	840	46,26	30,95	31,20	30,92
129	59,09	42,96	42,90	42,96	960	44,56	29,37	29,48	29,33
139	58,88	42,77	42,72	42,75	1080	42,96	27,91	27,84	27,84
149	58,66	42,57	42,53	42,55	1200	41,39	26,49	26,26	26,45
159	58,44	42,36	42,35	42,34	1320	39,87	25,15	24,74	25,15
169	58,18	42,12	42,16	42,14	1440	38,40	23,85	23,27	23,93
179	58,01	41,96	41,98	41,94					

Tabelle 7.81: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t2 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)

335,4 K und 23,0 MPa / t3									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
8	58,89	42,78			178	55,75	39,83	39,85	39,86
18	58,82	42,70			188	55,58	39,68	39,69	39,68
28	58,65	42,54			208	55,18	39,28	39,37	39,34
38	58,47	42,37			240	54,64	38,79	38,86	38,79
48	58,31	42,22			300	53,60	37,81	37,92	37,80
58	58,16	42,06			360	52,56	36,83	36,99	36,83
68	57,89	41,82	41,66	41,83	420	51,49	35,82	39,08	35,88
78	57,70	41,66	41,49	41,64	480	50,59	34,98	35,19	34,97
88	57,50	41,45	41,33	41,46	540	49,68	34,11	34,32	34,08
98	57,30	41,30	41,16	41,28	600	48,70	33,21	33,46	33,22
108	57,11	41,11	40,99	41,10	720	46,94	31,56	31,79	31,57
118	56,93	40,95	40,83	40,92	840	45,31	30,04	30,18	30,01
128	56,72	40,75	40,67	40,74	960	43,65	28,55	28,64	28,54
138	56,54	40,59	40,50	40,56	1080	42,15	27,16	27,15	27,14
148	56,33	40,39	40,34	40,39	1200	40,63	25,84	25,71	25,83
158	56,15	40,20	40,18	40,21	1320	39,21	24,58	24,33	24,58
168	56,00	40,04	40,01	40,03	1440	37,83	23,40	22,99	23,41
178	55,75	39,83	39,85	39,86					

Tabelle 7.82: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t3 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)

335,4 K und 23,0 MPa / t4									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
9	60,63	44,38			179	58,35	42,27	42,27	42,26
19	60,50	44,24			189	58,23	42,16	42,15	42,14
29	60,36	44,11			199	58,08	42,02	42,03	42,01
39	60,26	44,00			209	57,92	41,87	41,91	41,89
49	60,18	43,94	43,87	43,92	255	57,29	41,29	41,36	41,32
59	59,99	43,75	43,74	43,79	315	56,53	40,56	40,65	40,60
69	59,87	43,66	43,62	43,66	375	55,78	39,87	39,95	39,89
79	59,75	43,54	43,49	43,53	435	55,03	39,16	39,25	39,19
89	59,62	43,43	43,37	43,40	495	54,31	38,49	38,57	38,50
99	59,47	43,26	43,25	43,27	555	53,65	37,86	37,90	37,83
109	59,33	43,17	43,12	43,15	600	53,11	37,35	37,40	37,33
119	59,17	42,99	43,00	43,02	720	51,73	36,06	36,10	36,04
129	59,00	42,86	42,88	42,89	840	50,38	34,79	34,82	34,80
139	58,92	42,83	42,75	42,76	960	49,16	33,64	33,59	33,61
149	58,75	42,65	42,63	42,64	1080	47,90	32,45	32,78	32,45
159	58,62	42,51	42,51	42,51	1200	46,66	31,32	32,21	31,34
169	58,48	42,38	42,39	42,39					

Tabelle 7.83: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t4 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)

335,4 K und 23,0 MPa / t5									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
9	61,20	45,15			179	56,91	41,07	41,08	41,05
10	61,04	45,00			189	56,63	40,80	40,86	40,81
29	60,78	44,75			199	56,37	40,55	40,63	40,57
39	60,52	44,51			209	56,17	40,35	40,40	40,33
49	60,29	44,29			240	55,35	39,56	39,71	39,60
59	60,02	44,04			300	53,92	38,21	38,40	38,24
69	59,78	43,81	43,64	43,83	360	52,57	36,91	37,12	36,93
79	59,48	43,52	43,41	43,56	420	51,23	35,64	35,87	35,67
89	59,27	43,31	43,17	43,31	480	50,00	34,47	34,65	34,46
99	59,00	43,07	42,93	43,05	540	48,79	33,30	33,47	33,30
119	58,35	42,52	42,46	42,54	600	47,58	32,20	32,31	32,19
129	58,15	42,26	42,23	42,29	660	46,47	31,14	31,18	31,12
139	57,97	42,08	42,00	42,04	720	45,37	30,13	30,08	30,10
149	57,68	41,81	41,77	41,79	780	44,25	29,11	29,01	29,12
159	57,43	41,57	41,54	41,54	840	43,24	28,19	27,96	28,17
169	57,18	41,33	41,31	41,29	900	42,20	27,23	26,94	27,26

Tabelle 7.84: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t5 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)

335,4 K und 23,0 MPa / t6									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
9	61,08	44,93			189	56,77	40,90	40,99	40,92
19	60,93	44,82			199	56,60	40,72	40,78	40,70
29	60,76	44,64			209	56,34	40,48	40,56	40,48
39	60,54	44,41	44,26	44,43	255	55,25	39,44	39,61	39,48
49	60,26	44,17	44,03	44,19	315	53,94	38,19	38,38	38,22
59	60,00	43,92	43,81	43,94	375	52,67	36,99	37,19	37,01
69	59,76	43,70	43,59	43,70	435	51,45	35,85	36,02	35,84
89	59,26	43,23	43,15	43,22	495	50,27	34,71	34,88	34,72
99	59,16	43,01	42,93	42,99	555	49,14	33,67	33,77	33,64
109	58,78	42,79	42,71	42,75	615	48,01	32,59	32,69	32,59
119	58,52	42,54	42,49	42,52	675	46,94	31,61	31,62	31,59
129	58,26	42,30	42,27	42,29	735	45,91	30,62	30,59	30,62
149	57,79	41,87	41,84	41,83	795	44,90	29,70	29,58	29,69
159	57,52	41,62	41,63	41,60	855	43,90	28,78	28,59	28,79
169	57,30	41,38	41,41	41,37	915	42,95	27,91	27,62	27,92
179	57,03	41,12	41,20	41,15					

Tabelle 7.85: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t6 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)

335,4 K und 23,0 MPa / t7									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
11	60,42	44,13			161	56,43	40,48	40,43	40,46
21	60,20	43,93	44,03	43,95	171	56,18	40,24	40,18	40,21
31	59,92	43,66	43,77	43,70	181	55,87	39,94	39,94	39,97
41	59,68	43,47	43,50	43,44	191	55,65	39,76	39,69	39,73
51	59,38	43,19	43,24	43,19	201	55,37	39,49	39,44	39,49
61	59,12	43,96	42,98	42,93	211	55,10	39,24	39,20	39,25
71	58,79	42,68	42,72	42,68	240	54,37	38,55	38,50	38,56
81	58,53	42,42	42,46	42,43	300	52,87	37,13	37,08	37,16
91	58,28	42,18	42,20	42,18	360	51,44	35,77	35,71	35,78
101	58,02	41,95	41,94	41,93	420	50,02	34,45	34,37	34,44
111	57,67	41,64	41,69	41,68	480	48,62	33,13	33,07	33,13
121	57,46	41,44	41,44	41,44	600	45,90	30,60	30,57	30,59
131	57,23	41,23	41,18	41,19	720	43,24	28,15	28,21	28,16
141	56,96	40,97	40,93	40,95	900	39,40	24,73	24,92	24,73
151	56,63	40,67	40,68	40,70					

Tabelle 7.86: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t7 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)

335,4 K und 23,0 MPa / t8									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
12	60,36	44,40			255	54,51	38,79	38,88	38,82
22	60,24	44,28	44,13	44,31	265	54,27	38,62	38,67	38,60
32	60,01	44,05	43,89	44,05	275	54,08	38,40	38,46	38,38
42	59,71	43,77	43,66	43,80	285	53,85	38,17	38,24	38,16
52	59,48	43,56	43,43	43,55	295	53,60	37,94	38,03	37,95
62	59,22	43,29	43,20	43,31	305	53,40	37,75	37,82	37,74
72	58,93	43,04	42,96	43,06	315	53,13	37,49	37,61	37,52
82	58,75	42,87	42,73	42,82	325	52,99	37,35	37,40	37,31
92	58,45	42,57	42,50	42,57	335	52,70	37,09	37,20	37,10
102	58,23	42,37	42,27	42,33	345	52,50	36,90	36,99	36,89
112	57,91	42,07	42,04	42,09	355	52,26	36,67	36,78	36,68
122	57,70	41,86	41,82	41,85	365	52,06	36,47	36,58	36,48
132	57,45	41,64	41,61	41,64	375	51,85	36,28	36,37	36,28
142	57,21	41,39	41,37	41,38	385	51,64	36,06	36,17	36,07
152	56,95	41,14	41,14	41,15	395	51,43	35,88	35,97	35,87
162	56,74	40,94	40,92	40,91	405	51,21	35,66	35,76	35,67
172	56,48	40,69	40,70	40,68	415	51,00	35,46	35,56	35,47
182	56,21	40,44	40,47	40,45	480	49,65	34,19	34,27	34,20
192	56,00	40,24	40,25	40,23	540	48,46	33,06	33,12	33,07
202	55,76	40,00	40,03	40,00	600	47,26	31,94	31,99	31,98
212	55,49	39,74	39,81	39,77	660	46,17	30,93	30,88	30,92
215	55,45	39,72	39,75	39,70	720	45,11	29,92	29,81	29,90
225	55,25	39,51	39,53	39,48	780	44,02	28,96	28,76	28,92
235	55,02	39,29	39,31	39,26	840	42,98	27,99	27,74	27,97
245	54,74	39,03	39,10	39,04	900	41,91	27,02	26,74	27,06
255	54,51	38,79	38,88	38,82					

Tabelle 7.87: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t8 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)

335,4 K und 23,0 MPa / t9									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
11	60,30	44,25			181	56,31	40,53	40,50	40,48
21	60,18	44,12			191	56,02	40,22	40,28	40,26
31	60,10	44,05	43,95	44,02	201	55,81	40,02	40,06	40,03
41	59,79	43,77	43,72	43,77	211	55,57	39,81	39,84	39,81
61	59,31	43,30	43,25	43,29	250	54,68	38,96	38,99	38,95
71	59,06	43,07	43,01	43,05	310	53,30	37,64	37,71	37,65
81	58,74	42,77	42,78	42,81	370	52,00	36,42	36,46	36,39
91	58,53	42,58	42,55	42,57	430	50,71	35,18	35,24	35,18
101	58,24	42,30	42,32	42,34	490	49,55	34,06	34,05	33,99
111	58,00	42,09	42,09	42,10	550	48,24	32,85	32,89	32,84
121	57,77	41,86	41,86	41,87	610	47,04	31,71	31,76	31,73
131	57,50	41,62	41,63	41,63	670	45,85	30,62	30,66	30,65
141	57,29	41,43	41,40	41,40	730	44,71	29,56	29,58	29,60
151	57,00	41,15	41,18	41,17	790	43,63	28,58	28,54	28,58
161	56,73	40,89	40,95	40,94	850	42,51	27,57	27,51	27,59
171	56,55	40,75	40,73	40,71	910	41,48	26,67	26,52	26,62
181	56,31	40,53	40,50	40,48					

Tabelle 7.88: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t9 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)

335,4 K und 23,0 MPa / t10									
Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen		Zeit	O_{Tr}	V_{Tr}	modelliertes Volumen	
s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$	s	mm ²	mm ³	mit k	mit $k(t)$
8	58,66	42,58			178	54,69	38,84	38,90	38,83
18	58,53	42,47			188	54,45	38,63	38,69	38,61
28	58,33	42,25			198	54,24	38,41	38,49	38,40
38	58,06	42,00	41,87	42,04	208	54,00	38,19	38,28	38,18
48	57,85	41,82	41,65	41,80	240	53,20	37,45	37,63	37,50
58	57,59	41,55	41,43	41,56	300	51,95	36,26	36,44	36,27
68	57,34	41,33	41,22	41,33	360	50,71	35,09	35,28	35,09
78	57,13	41,13	41,00	41,09	420	49,47	33,94	34,14	33,95
88	56,86	40,86	40,79	40,86	480	48,26	32,83	33,03	32,85
98	56,57	40,61	40,58	40,63	600	46,07	30,79	30,89	30,79
108	56,32	40,38	40,36	40,40	660	45,06	29,88	29,86	29,82
118	56,12	40,18	40,15	40,17	780	42,97	27,99	27,88	27,98
128	55,85	39,94	39,94	39,94	840	41,92	27,06	26,92	27,11
138	55,63	39,72	39,73	39,72	900	41,07	26,30	25,98	26,28
148	55,40	39,52	39,52	39,49					

Tabelle 7.89: Vergleich zwischen experimentell bestimmtem Tropfenvolumen in Abhängigkeit von der Zeit und den modellierten Tropfenvolumen für den Tropfen t10 bei 335,4 K und 23 MPa (V34)

	lineare Regression der Auftragung $A(t) \rightarrow V(t)$				
	Tropfenr.	a/mm^2	$\pm\Delta a/\text{mm}^2$	b/mm^{-1}	$\pm\Delta b/\text{mm}^{-1}$
297 K und 6,2 MPa	t4	14,44	0,12	1,0339	0,0028
	t5	14,20	0,20	1,0424	0,0050
	t6	12,05	0,36	1,1112	0,0090
	t8	13,57	0,22	1,0625	0,0054
	t9	12,41	0,30	1,0948	0,0074
	t1	14,39	0,15	1,0278	0,0034
313,4 K und 14,3 MPa	t2	14,31	0,06	1,0287	0,0014
	t3	14,01	0,12	1,0355	0,0026
	t4	14,45	0,06	1,0282	0,0012
	t5	14,34	0,07	1,0315	0,0018
	t6	14,26	0,08	1,0341	0,0018
	t7	13,94	0,13	1,0426	0,0030
	t8	14,31	0,10	1,0324	0,0022
	t9	14,31	0,08	1,0333	0,0018
	t10	14,40	0,07	1,0314	0,0016
	335,4 K und 23 MPa	t1	13,05	0,06	1,0780
t2		12,82	0,12	1,0783	0,0030
t3		12,82	0,14	1,0778	0,0036
t4		13,16	0,10	1,0697	0,0022
t5		13,57	0,10	1,0552	0,0026
t6		13,40	0,06	1,0610	0,0016
t7		12,96	0,12	1,0745	0,0030
t8		13,49	0,10	1,0566	0,0024
t9		13,25	0,10	1,0635	0,0026
t10		12,87	0,12	1,0764	0,0032

Tabelle 7.90: Ergebnisse der linearen Regression der Auftragung der Tropfenoberfläche $A(t)$ in Abhängigkeit vom Tropfenvolumen $V(t)$ für alle Tropfen. Dabei bedeutet a der Ordinatenschnittpunkt und b die Steigung.

7.6 Analytik

7.6.1 Kalibrierung der Phenolkonzentration

Die Konzentrationsbestimmung erfolgt mit dem UV-Vis-Detektor Cadas 200 der Firma Dr. Lange (Düsseldorf) mit Hilfe von 5 cm Mikroquarzküvetten.

Konzentration	Extinktion	Konzentration	Extinktion	Konzentration	Extinktion
1	0,081	0,6	0,051	0,3	0,027
1	0,083	0,6	0,052	0,3	0,027
1	0,084	0,6	0,051	0,3	0,027
1	0,084	0,5	0,042	0,2	0,020
0,9	0,075	0,5	0,044	0,2	0,020
0,9	0,074	0,5	0,044	0,2	0,020
0,9	0,074	0,4	0,034	0,1	0,010
0,7	0,060	0,4	0,034	0,1	0,011
0,7	0,060	0,4	0,038	0,1	0,010
0,7	0,063				

Tabelle 7.91: Kalibrierung der Extinktion bei 270 nm in Abhängigkeit von der vorgelegten Phenolkonzentration

7.6.2 Kalibrierung der Druckaufnehmermeßkette

Die Druckmeßkette besteht aus einem Membrandruckaufnehmer von Wika, Klingenberg, Modell 891.23.510, elektrischer Leitung und Anzeigergerät. Die Kalibrierung erfolgt mit einem geeichten Präzisionsdruckaufnehmer Modell P3MB von Hottinger Baldwin Messtechnik, Langen. In den Tabellen werden die beiden Druckaufnehmer über die Herstellerfirma abgekürzt.

295 K									
HBM	Wika	HBM	Wika	HBM	Wika	HBM	Wika	HBM	Wika
MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
0,101	0,1	5,087	5,1	12,421	12,5	19,714	19,7	29,912	29,9
0,586	0,7	5,949	6,0	12,623	12,7	19,772	19,8	29,957	29,9
0,918	1,0	6,257	6,3	13,420	13,5	22,309	22,3	31,622	31,6
2,163	2,2	7,292	7,3	13,548	13,6	22,373	22,4	31,642	31,6
2,723	2,8	7,519	7,6	15,512	15,5	24,538	24,5	33,751	33,7
2,883	3,0	9,154	9,2	15,650	15,7	24,683	24,7	33,779	33,8
3,817	3,9	9,254	9,3	17,532	17,5	27,782	27,8	35,261	35,2
4,052	4,1	11,571	11,6	17,622	17,6	27,822	27,8	35,261	35,2
4,767	4,8	11,696	11,7						

Tabelle 7.92: Druckaufnehmerkalibrierung bei 295 K

313 K									
HBM	Wika	HBM	Wika	HBM	Wika	HBM	Wika	HBM	Wika
MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
0,101	0,1	3,232	3,2	8,267	8,2	14,420	14,4	22,765	22,7
0,114	0	3,492	3,4	8,429	8,4	14,590	14,5	25,346	25,3
0,117	0,1	4,092	4,1	8,606	8,5	15,315	15,3	26,301	26,1
0,633	0,6	4,210	4,2	9,231	9,2	16,074	16,0	27,585	27,5
0,643	0,6	4,307	4,3	9,519	9,5	16,397	16,3	29,504	29,4
1,079	1,0	5,281	5,2	10,258	10,2	17,046	16,9	30,260	30,2
1,173	1,1	5,355	5,3	10,338	10,3	17,419	17,2	31,148	30,9
1,263	1,2	5,723	5,6	10,483	10,4	17,758	17,7	32,744	32,6
1,756	1,7	6,243	6,2	11,457	11,4	18,508	18,4	34,096	34,0
2,130	2,1	6,337	6,3	11,501	11,4	20,294	20,2	35,280	35,2
2,223	2,2	7,107	7,2	12,356	12,3	20,88	20,8	36,622	36,4
3,123	3,1	7,285	7,3	12,741	12,7	21,566	21,5	37,754	37,6
3,223	3,2	7,369	7,3	13,508	13,5				

Tabelle 7.93: Druckaufnehmerkalibrierung bei 313 K

333 K									
HBM	Wika	HBM	Wika	HBM	Wika	HBM	Wika	HBM	Wika
MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
0,101	-0,1	4,364	4,2	10,093	9,9	19,957	19,7	30,221	30,0
0,119	-0,1	4,854	4,7	10,703	10,5	21,049	20,8	30,717	30,5
1,360	1,2	5,565	5,4	12,699	10,5	22,583	22,3	32,687	32,4
1,568	1,4	6,375	6,2	13,088	12,9	23,356	23,1	33,186	32,9
2,058	1,9	7,267	7,1	15,340	15,1	25,21	25,0	34,913	34,6
2,293	2,1	7,647	7,5	15,440	15,2	25,375	25,1	35,706	35,5
3,2267	3,1	8,454	8,2	18,002	17,7	27,992	27,7	38,386	38,1
3,455	3,3	9,601	9,4	18,006	17,9	28,010	27,9	38,463	38,2
4,147	4,0								

Tabelle 7.94: Druckaufnehmerkalibrierung bei 333 K

7.7 PASCAL-Programm BILDBEA8

Dieses PASCAL Programm zur Bildbearbeitung besteht aus drei Teilprogrammen (Unit1, Unit2 und Unit3), die die wesentlichen Programmierereinheiten enthalten. Sie sind unter Delphi (von Borland) lauffähig, wenn sie durch ein minimales Treiberprogramm (dies erstellt Delphi selbst) und den Windowsoberflächenentwurf ergänzt werden.

Unit1

```

unit Unit1;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, ExtCtrls, clipbrd;

type
  TForm1 = class(TForm)
    OpenDialog1: TOpenDialog;
    Button1: TButton;
    Button2: TButton;
    Edit1: TEdit;
    ScrollBar1: TScrollBar;
    Edit2: TEdit;
    Edit3: TEdit;
    Edit4: TEdit;
  end;

```

```
Label1: TLabel;  
Edit5: TEdit;  
Label2: TLabel;  
Edit6: TEdit;  
Label3: TLabel;  
Edit7: TEdit;  
Label4: TLabel;  
Edit8: TEdit;  
Label5: TLabel;  
Edit9: TEdit;  
Label6: TLabel;  
Label7: TLabel;  
Edit10: TEdit;  
Label8: TLabel;  
Label9: TLabel;  
SaveDialog1: TSaveDialog;  
Button3: TButton;  
Edit11: TEdit;  
Button4: TButton;  
Label10: TLabel;  
Label11: TLabel;  
Edit12: TEdit;  
Edit13: TEdit;  
Label12: TLabel;  
Label13: TLabel;  
Label14: TLabel;  
Edit14: TEdit;  
Label15: TLabel;  
Label16: TLabel;  
Edit15: TEdit;  
Label17: TLabel;  
Label18: TLabel;  
Label19: TLabel;  
Edit16: TEdit;  
Label20: TLabel;  
Label21: TLabel;  
Edit17: TEdit;  
Label22: TLabel;  
Edit18: TEdit;  
Label23: TLabel;  
Label24: TLabel;  
Label25: TLabel;  
ScrollBar2: TScrollBar;  
Edit19: TEdit;  
Label26: TLabel;  
Edit20: TEdit;  
Label27: TLabel;  
Edit21: TEdit;
```

```
Label28: TLabel;  
Edit22: TEdit;  
Label29: TLabel;  
Edit23: TEdit;  
Label30: TLabel;  
Edit24: TEdit;  
Label31: TLabel;  
Edit25: TEdit;  
Label32: TLabel;  
Edit26: TEdit;  
Edit27: TEdit;  
Label33: TLabel;  
Label34: TLabel;  
Label35: TLabel;  
Edit28: TEdit;  
Label36: TLabel;  
Edit29: TEdit;  
Label37: TLabel;  
Edit30: TEdit;  
Label38: TLabel;  
Edit31: TEdit;  
Label39: TLabel;  
Label40: TLabel;  
Image1: TImage;  
Button5: TButton;  
Label41: TLabel;  
Label42: TLabel;  
Edit32: TEdit;  
Edit33: TEdit;  
Edit34: TEdit;  
Edit35: TEdit;  
Edit36: TEdit;  
Edit37: TEdit;  
Edit38: TEdit;  
Edit39: TEdit;  
Edit40: TEdit;  
procedure Button1Click(Sender: TObject);  
procedure Button2Click(Sender: TObject);  
procedure ScrollBar1Change(Sender: TObject);  
procedure Button3Click(Sender: TObject);  
procedure Button4Click(Sender: TObject);  
procedure ScrollBar2Change(Sender: TObject);  
procedure Button5Click(Sender: TObject);  
private  
  { Private-Deklarationen }  
public  
  { Public-Deklarationen }
```

```

    end;
const f2offs = 30;
var
    Form1: TForm1;
var
    f: file;
    tf: textfile;
    a,b,c: string ;
    Buf: array[0..1000000] of byte;
    farb: array[0..1000,0..1000] of longint;
    anz: integer;
    px,py,pa,pe, zgl , pymax, pyende, pyziel: longint;
    gpymax , gpyende, gpyziel : longint;
    spix, gspix: array[0..5000] of double;
    vol,vol2,ob,ob2,obgl,obgl2,xsca,ysca : double;
    pxmax, pxziel :double;
    gpxmax , gpxziel : double;
    yzux ,deichx,sv,de,ds, drho ,gamma :double;
    gsv, gde, gds, ggamma : double;
    ieichx : longint;
implementation

uses Unit2, Unit3;

{$R *.DFM}

procedure glaetten ; forward;
function mills(s: double): double; forward;
procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
begin
    close;
end;{glaetten}

procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
const f2offs = 30;
var i,j,jf,iv,s :integer;
    k,l,so,beg , col,sum, sum2, halb, unten, oben :longint;
    z : array[0..5000] of integer;
    flag: boolean;
begin
    opendialog1.execute ;
    edit1.text := opendialog1.FileName;
    AssignFile(F, OpenDialog1.FileName);
    reset(f,1);
    BlockRead(F, Buf, SizeOf(Buf),anz);
    closefile(f);
    edit10.text:=inttostr(anz);
    scrollbar1.Max := anz-64;

```

```
k:=ord(buf [4])+ord(buf [5]*256)+ord(buf [6]*256*256)+ord(buf [7]*256*256*256);
edit4.text:='hex '+ inttohex(k,8);
jf:=ord(buf [k])+ord(buf [k+1]*256);
edit5.text:= inttostr(jf);
for i:=1 to jf do begin
  iv:=ord(buf [k+2+(i-1)*12])+ord(buf [k+3+(i-1)*12]*256);
  if iv=256 then begin
    px:=ord(buf [k+10+(i-1)*12])+ord(buf [k+11+(i-1)*12])*256+
      ord(buf [k+12+(i-1)*12])*256*256+ord(buf [k+13+(i-1)*12])*256*256*256 ;
    edit6.text:=inttostr(px)+' = hex '+inttohex(px,8);
  end;
  if iv=257 then begin
    py:=ord(buf [k+10+(i-1)*12])+ord(buf [k+11+(i-1)*12])*256+
      ord(buf [k+12+(i-1)*12])*256*256+ord(buf [k+13+(i-1)*12])*256*256*256 ;
    edit7.text:=inttostr(py)+' = hex '+inttohex(py,8);
  end;
  if iv=273 then begin
    so:=ord(buf [k+10+(i-1)*12])+ord(buf [k+11+(i-1)*12])*256+
      ord(buf [k+12+(i-1)*12])*256*256+ord (buf [k+13+(i-1)*12])*256*256*256 ;
    edit8.text:=inttostr(so)+' = hex '+inttohex(so,8);
  end;
end;
beg:=ord(buf [so])+ord(buf [so+1])*256+
  ord(buf [so+2])*256*256+ord(buf [so+3])*256*256*256 ;
edit9.text:=inttostr(beg)+' = hex '+inttohex(beg,8);
pxmax:=0.0 ;
for i:=0 to py-1 do begin
  sum:=0;
  for j:=0 to px-1 do begin
    z[j]:= ord(buf [beg+i*px+j]); sum:=sum+(255-z[j]) ;
    col:=z[j]+z[j]*256+z[j]*256*256;
    farb[i,j]:=col;
  end;
  s:= sum div 255;
  spix[i]:=sum/255;
  if pxmax<spix[i] then begin
    pxmax:=spix[i];
    pymax:=i;
  end;
  sum2:=0;
  for j:=0 to px-1 do begin
    sum2:=sum2+(255-z[j]) ;
    if sum2<= (sum div 2) then halb :=j ;
  end;
  unten:=halb-trunc(spix[i]/2) ;
  oben:=unten + round(spix[i]);
end;
flag := true;
```

```

for i:=py-1 downto 0 do begin
  if (flag=true) and (spix[i]>0) then begin
    flag:=false;
    pyende:=i;
  end;
end;
edit19.Text := floattostr(pxmax);
edit20.text:= inttostr(pymax);
edit21.text:= inttostr(pyende);
yzux:=strtofloat(edit25.text);
deichx:=strtofloat(edit26.text);
ieichx:=strtoint(edit27.text);
xsca:= deichx/ieichx;
ysca:= yzux*xsca;
drho:=strtofloat(edit30.text);
edit12.text:=floattostr(xsca);
edit13.text:=floattostr(ysca);
pyziel:=pyende - round(pxmax*xsca/ysca);
pxziel:=spix[pyziel];
edit22.text:= inttostr(pyziel);
edit23.text:= floattostr(pxziel);
ds:=pxziel*xsca;
edit24.text:= floattostr(ds);
de:=pxmax*xsca;
edit28.text:= floattostr(de);
sv:= (pxziel*xsca)/de;
edit29.text:=floattostr(sv);
gamma := 9.81*drho*sqr(de)*mills(sv)/1000.0;
edit31.text:=floattostr(gamma);
vol:=0.0;
for i:=0 to py-1 do begin
  vol:= vol+ sqr(spix[i])* Pi/4.0;
  vol2:= vol*xsca*xsca*ysca;
end;
pa:=-1; pe:=-1;
for i:=0 to py-1 do begin
  if ( (pa=-1) and (spix[i]>0)) then pa:=i;
  if ( (pe=-1) and (spix[py-1-i]>0)) then pe:=py-1-i;
end;
edit14.text:=floattostr(vol);
edit15.text:=floattostr(vol2);
glaetten;
button4.Caption :='Ergebnisse speichern';
form2.show;
end;{Button2Click}

function mills(s: double): double;
begin

```

```
if (s>=0.401) and (s<=0.46) then begin
  mills:= 0.32720/exp(2.56651*ln(s))-0.97553*sqr(s) + 0.84059*s - 0.18069 ;
end;
if (s>0.46) and (s<=0.59) then begin
  mills:= 0.31968/exp(2.59725*ln(s))-0.46898*sqr(s) + 0.50059*s - 0.13261 ;
end;
if (s>=0.59) and (s<=0.68) then begin
  mills:= 0.31522/exp(2.62435*ln(s))-0.11714*sqr(s) + 0.15756*s - 0.05285 ;
end;
if (s>=0.68) and (s<=0.90) then begin
  mills:= 0.31345/exp(2.64267*ln(s))-0.09155*sqr(s) + 0.14701*s - 0.05877 ;
end;
if (s>=0.90) and (s<=1.0) then begin
  mills:= 0.30715/exp(2.84636*ln(s))-0.69116*sqr(s)*s +
    1.08315*sqr(s) - 0.18341*s - 0.20970 ;
end;
end;{mills}
```

```
procedure TForm1.ScrollBar1Change(Sender: TObject);
var i,j,k:integer;
begin
  k:= scrollbar1.position;
  edit2.text:= inttostr(k);
  edit3.text:='hex  '+ inttohex(k,1);
  for i:=0 to 31 do
    form1.canvas.TextOut(20*i,200,inttohex(ord(buf[k+i]),2));
  for i:=0 to 31 do
    form1.canvas.TextOut(20*i,230,inttohex(ord(buf[k+32+i]),2));
end;{ScrollBar1Change}
```

```
procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject);
begin
  savedialog1.execute  ;
  edit11.text := savedialog1.FileName;
  AssignFile(tF, saveDialog1.FileName);
  button4.visible:=true;
end;{Button3Click}
```

```
procedure TForm1.Button4Click(Sender: TObject);
begin
  if fileexists(savedialog1.filename ) then begin
    append(tf);
  end
  else begin
    rewrite(tf);
  end;
  writeln(tf,opendialog1.filename:40,
    px:6,py:6,deichx:10:5, ieichx:6,yzux:10:5,
```

```

    vol2:25, ob:25,zgl:5,obgl:25 ,
    de:25,ds:25,drho:25,gamma:25 ,
    gde:25,gds:25,ggamma:25);
closefile(tf);
button4.Caption :='Ergebnisse gespeichert';
end;{Button4Click}

procedure glaetten ;
var z,i,j : longint;
    hs1, hs2 : array[0..5000] of double;
    rsum, gsum, rh, gh, ksum, tot : double;
    flag : boolean;
begin
    z:=strtoint(form1.edit17.text);
    tot:=0.0;
    for i:=0 to py-1 do begin
        hs1[i]:=spix[i]; gspix[i]:=spix[i]; tot:=tot+sqr(hs1[i]);
    end;
    for j:=1 to z do begin
        gspix[pa]:=hs1[pa]; gspix[pe]:=hs1[pe];
        gspix[pa+1]:= (hs1[pa]+hs1[pa+1]*3+hs1[pa+2])/5.0;
        gspix[pe-1]:= (hs1[pe]+hs1[pe-1]*3+hs1[pe-2])/5.0;
        for i:=pa+2 to pe-2 do begin
            gspix[i]:= (hs1[i-2]+3*hs1[i-1]+7*hs1[i]+
                hs1[i+2]+3*hs1[i+1] )/15.0 ;
        end;
        ksum:=0; for i:=0 to py-1 do ksum := ksum+sqr(gspix[i]);
        for i:=0 to py-1 do begin
            gspix[i]:=gspix[i]*sqrt(tot/ksum);
            hs1[i]:=gspix[i]
        end;
    end;
    gpxmax:=0;
    for i:=0 to py-1 do begin
        if gpxmax<gspix[i] then begin
            gpxmax:=gspix[i];
            gpymax:=i;
        end;
    end;
    flag := true;
    for i:=py-1 downto 0 do begin
        if (flag=true) and (gspix[i]>0) then begin
            flag:=false;
            gpyende:=i;
        end;
    end;
    form1.edit32.Text := floattostr(gpxmax);
    form1.edit33.text:= inttostr(gpymax);

```

```
form1.edit34.text:= inttostr(gpyende);
gpyziel:=gpyende - round(gpxmax*xsca/ysca);
gpxziel:=gspix[gpyziel];
form1.edit35.text:= inttostr(gpyziel);
form1.edit36.text:= floattostr(gpxziel);
gds:=gpxziel*xsca;
form1.edit37.text:= floattostr(gds);
gde:=gpxmax*xsca;
form1.edit38.text:= floattostr(gde);
gsv:= (gpxziel*xsca)/gde;
form1.edit39.text:=floattostr(gsv);
ggamma := 9.81*drho*sqr(gde)*mills(gsv)/1000.0;
form1.edit40.text:=floattostr(ggamma);
rsum:=0; gsum:=0;
for i:=0 to py-2 do begin
  gh:= sqrt( sqr((gspix[i]-gspix[i+1])*xsca/2)+
             sqr(ysca))*Pi*xsca*(gspix[i]+gspix[i+1])/2 ;
  gsum := gsum +gh;
  rh:= sqrt( sqr((spix[i]-spix[i+1])*xsca/2)+
             sqr(ysca))*Pi*xsca*(spix[i]+spix[i+1])/2 ;
  rsum := rsum +rh;
end;
form1.edit16.text:=floattostr(rsum);
form1.edit18.text:=floattostr(gsum);

form3.Width:=py+2*f2offs;
form3.Height:=px+2*f2offs;
form3.show;
form3.canvas.Pen.color:=clYellow;
form3.Repaint;
zgl:=z; ob:=rsum; obgl:=gsum;
end;{glaetten}

procedure TForm1.ScrollBar2Change(Sender: TObject);
var i,j,k:integer;
begin
  k:= scrollbar2.position;
  edit17.text:= inttostr(k);
  glaetten;
end;{ScrollBar2Change}

procedure TForm1.Button5Click(Sender: TObject);
const n=1000;
var ix,iy,i,j,plx,ply: longint;
    x,y,dx :double;
begin
  ix:= image1.Width;
  iy:= image1.Height;
```

```
x:=0.401; y:= mills(x); plx:= 0;ply:=round(y*iy*0.23);
image1.Canvas.moveTo(plx,ply);
for i:= 1 to n do begin
  x:=0.401 + (1.0-0.401)/n*i;
  y:= mills(x);
  plx:= round(i*1.0/n*ix);
  ply:=round(y*iy*0.23);
  image1.Canvas.LineTo(plx,ply);
end;{Button5Click}
end;
end.
```

Unit2

```
unit Unit2;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, clipbrd, ExtCtrls;

type
  TForm2 = class(TForm)
    procedure FormPaint(Sender: TObject);
  private
    { Private-Deklarationen }
  public
    { Public-Deklarationen }
  end;

var
  Form2: TForm2;

implementation

uses Unit1, unit3;

{$R *.DFM}
var form2image:tbitmap;

procedure TForm2.FormPaint(Sender: TObject);
var i,j :longint;
begin
  form2.Width:=py+2*f2offs;
  form2.Height:=px+2*f2offs;
  form2.canvas.Pen.color:=clYellow;
  form2.Canvas.Rectangle(f2offs,f2offs,py+2*f2offs,px+2*f2offs);
```

```
for i:=0 to py-1 do begin
  for j:=0 to px-1 do begin
    form2.canvas.pixels[f2offs+i,f2offs+j]:= farb[i,j];
  end;
  form2.Canvas.pixels[f2offs+i,f2offs+Round(spix[i])]:=$0000FF00;
  form2.Canvas.pixels[f2offs+i,f2offs+Round(gspix[i])]:=$00ff55ff;
end;
for j:= 0 to px-1 do begin
  form2.Canvas.pixels[f2offs+pyende,f2offs+ j]:=$00ffFF00;
  form2.Canvas.pixels[f2offs+pyziel,f2offs+ j]:=$00ffFF00;
  form2.Canvas.pixels[f2offs+pymax,f2offs+ j]:=$00ffFF00;
end;
for j:= (px div 2) to px-1 do begin
  form2.Canvas.pixels[f2offs+gpyende,f2offs+ j]:=$00ff00FF;
  form2.Canvas.pixels[f2offs+gpyziel,f2offs+ j]:=$00ff00FF;
  form2.Canvas.pixels[f2offs+gpymax,f2offs+ j]:=$00ff00FF;
end;
form2.canvas.font.size := 14;
form2.canvas.textout(5,(px div 2)+f2offs,'x');
form2.canvas.textout((py div 2)+f2offs,5,'y');
end;{TForm2.FormPaint}
end.
```

Unit3

```
unit Unit3;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs;

type
  TForm3 = class(TForm)
    procedure FormPaint(Sender: TObject);
  private
    { Private-Deklarationen }
  public
    { Public-Deklarationen }
  end;

var
  Form3: TForm3;

implementation
  uses unit1, unit2;
{$R *.DFM}
```

```
procedure TForm3.FormPaint(Sender: TObject);
var i : longint;
begin
  form3.canvas.Pen.color:=clYellow;
  form3.Canvas.Rectangle(f2offs,f2offs,py+2*f2offs,px+2*f2offs);
  form3.canvas.MoveTo(f2offs,f2offs);
  form3.canvas.Pen.color:=clBlue;
  for i:= 0 to py-1 do
    form3.Canvas.lineto(f2offs+i,round(gspix[i])+f2offs);
  form3.canvas.MoveTo(f2offs,f2offs);
  form3.canvas.Pen.color:=clRed;
  for i:= 0 to py-1 do
    form3.Canvas.lineto(f2offs+i,round(spix[i])+f2offs);
  form3.canvas.font.size := 14;
  form3.canvas.textout(5,(px div 2)+f2offs,'x');
  form3.canvas.textout((py div 2)+f2offs,5,'y');
end;{TForm3.FormPaint}

end.
```

7.8 PASCAL-Programm TROPF009

Mit Hilfe dieses Programms ist die Modellierung des Phenoldurchgangs aus dem Wassertropfen in das umgebende Kohlendioxid durchgeführt worden.

```
unit Unit1;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, ExtCtrls, TeEngine, Series, TeeProcs, Chart, ComCtrls, jpeg, math;

type
  TForm1 = class(TForm)
    Panel1: TPanel;
    Edit1: TEdit;
    Label1: TLabel;
    Edit2: TEdit;
    Label2: TLabel;
    Button1: TButton;
    Button2: TButton;
    Panel2: TPanel;
    Edit3: TEdit;
    Label3: TLabel;
    Edit4: TEdit;
```

```
Label4: TLabel;
Edit5: TEdit;
Label5: TLabel;
Edit6: TEdit;
Label6: TLabel;
Edit7: TEdit;
Label7: TLabel;
Memo1: TMemo;
Edit8: TEdit;
Label8: TLabel;
Panel3: TPanel;
Edit9: TEdit;
ScrollBar1: TScrollBar;
Label9: TLabel;
Chart1: TChart;
Series1: TLineSeries;
Chart2: TChart;
Series2: TLineSeries;
RadioGroup1: TRadioGroup;
RadioButton1: TRadioButton;
RadioButton2: TRadioButton;
Panel4: TPanel;
Label10: TLabel;
Edit10: TEdit;
Edit11: TEdit;
Edit12: TEdit;
Label11: TLabel;
Label12: TLabel;
Label13: TLabel;
Image1: TImage;
ProgressBar1: TProgressBar;
Series3: TPointSeries;
Panel5: TPanel;
CheckBox1: TCheckBox;
Label14: TLabel;
Label15: TLabel;
Panel6: TPanel;
Button3: TButton;
Edit15: TEdit;
Label16: TLabel;
SaveDialog1: TSaveDialog;
ComboBox1: TComboBox;
ComboBox2: TComboBox;
Edit13: TEdit;
Label17: TLabel;
Edit14: TEdit;
Edit16: TEdit;
Label18: TLabel;
```

```
Label19: TLabel;
Edit17: TEdit;
Label20: TLabel;
Edit18: TEdit;
Label21: TLabel;
Label22: TLabel;
ScrollBar2: TScrollBar;
Button4: TButton;
procedure Button1Click(Sender: TObject);
procedure Button2Click(Sender: TObject);
procedure ScrollBar1Change(Sender: TObject);
procedure FormCreate(Sender: TObject);
procedure Button3Click(Sender: TObject);
procedure CheckBox1Click(Sender: TObject);
procedure Button4Click(Sender: TObject);
private
  { Private-Deklarationen}
public
  { Public-Deklarationen}
end;

var
  Form1: TForm1;
var fr, fw : file;
    tfr, tfw , tfwzwi : textfile;

implementation

{$R *.DFM}

const nmax = 510;
const ntmx = 1010 ;
const nergeb = 551 ;

type darray = array[1..nmax] of double ;
type dergarray = array[1..nergeb] of double ;
type sergarray = array[1..nergeb] of string ;
type dmatrix =array[0..nmax,0..ntmx] of double;

var diff,stoff,tend, tanf, r, dr, dt ,canf, molges, eps : double;
var nrad, nt, nrkstart ,neq : longint;
var o, v , difr: darray ;
var erg : dmatrix ;
var fver, ktabb, krabb,vstoff,ktstoff : double;
var zerg, cerg, verg, perg, celserg, c0erg : dergarray;
var kennerg : sergarray ;
```

```
procedure datenlesen;
begin
  tanf := strtofloat(form1.edit18.text);
  diff := strtofloat(form1.edit1.text);
  stoff := strtofloat(form1.edit2.text);
  tend := strtofloat(form1.edit4.text)+ tanf;
  r := strtofloat(form1.edit6.text);
  canf := strtofloat(form1.edit8.text);
  nrad := strtoint(form1.edit3.text);
  fver := strtofloat(form1.edit10.text);
  ktabb := strtofloat(form1.edit11.text);
  krabb := strtofloat(form1.edit12.text);
  ktstoff := strtofloat(form1.edit16.text);
  vstoff := strtofloat(form1.edit14.text);
  eps := strtofloat(form1.edit17.text);
  if nrad>nmax-2 then begin
    nrad:=nmax-2;
    form1.edit3.text:=inttostr(nrad);
  end;
  nt := strtoint(form1.edit5.text);
  if nt>ntmax then begin
    nt:=ntmax;
    form1.edit5.text:=inttostr(nt);
  end;
  nrkstart := strtoint(form1.edit7.text);
  neq := nrad ;
  dr := r/nrad ;
  dt := (tend-tanf)/nt ;
  form1.scrollbar1.max := nt ;
end;{datenlesen}

procedure rhs(var dc : darray; c : darray; t:double);
const korr=0.0e-2;
var i : integer ;
var gt,stofft : double;
var diff : darray ;
begin
  stofft:=stoff*(1+vstoff*exp(-ktstoff*t));
  gt := exp(-ktabb*t);
  for i := 1 to nrad do begin
    diff[i]:= diff*(1+gt*difr[i]);
  end;
  dc[1]:= diff[1]/(v[1]*dr) *( o[1]*(c[2]-c[1]));
  for i:= 2 to nrad -1 do begin
    dc[i]:= 1.0/(v[i]*dr) *( diff[i]*o[i]*(c[i+1]-c[i])
      +diff[i-1]*o[i-1]*(c[i-1]-c[i]) );
  end ;
  dc[nrad]:= diff[nrad-1]/(v[nrad]*dr) *( o[nrad-1]*(c[nrad-1]-c[nrad])) -
```

```

                stofft*o[nrad]/v[nrad]*(c[nrad]-korr);
    dc[nrad+1]:= stofft*o[nrad]*(c[nrad]-korr);
end; {rhs}

procedure rksyssysteme(ta,te : double ; ya : darray ; var ye :darray;
                    node : longint; nrk : longint);
var t, th ,dt : double;
var dy,y,yh,k1,k2,k3,k4 : darray;
var i , irk : integer;
begin
    dt := (te-ta)/nrk ;
    for i:=1 to node do yh[i]:=ya[i] ; th:= ta;
    for irk:=1 to nrk do begin
        for i:=1 to node do y[i]:=yh[i] ; t:= th ;
        rhs( dy,y,t);
        for i:=1 to node do k1[i]:= dt*dy[i] ;
        for i:=1 to node do y[i]:=yh[i]+k1[i]/2 ; t:=th+dt/2;
        rhs( dy,y,t);
        for i:=1 to node do k2[i]:= dt*dy[i] ;
        for i:=1 to node do y[i]:=yh[i]+k2[i]/2 ; t:=th+dt/2;
        rhs( dy,y,t);
        for i:=1 to node do k3[i]:= dt*dy[i] ;
        for i:=1 to node do y[i]:=yh[i]+k3[i] ; t:=th+dt;
        rhs( dy,y,t);
        for i:=1 to node do k4[i]:= dt*dy[i] ;
        for i:=1 to node do begin
            yh[i]:=yh[i]+(k1[i]+2*k2[i]+2*k3[i]+k4[i])/6 ;
            th := th+ dt;
        end;
    end;
    for i:=1 to node do ye[i]:= yh[i] ;
end; {rksyssysteme}

procedure rksys(ta,te : double ; ya : darray ; var ye :darray;
                node : longint; var nrk : longint; eps: double);
var t, th ,dt , deltamax : double;
var ye1,ye2 , dye, dyever : darray;
var i , irk : integer;
var flag,posi : boolean;
begin
    repeat
        flag:= True; deltamax:=0;
        repeat
            posi:=true;
            rksyssysteme(ta,te,ya,ye1,node,nrk);
            form1.memo1.lines.add(inttostr(nrk));
            for i:=1 to node do begin
                if ye1[i]<0 then posi:=false;
            end;
        until flag;
    until deltamax>eps;
end;

```

```
        if ye1[i]<0 then
            form1.memo1.lines.add(inttostr(i)+' kleiner Null');
        end ;
        if posi=false then nrk:=2*nrk;
    until posi = true;
    rkssysteme(ta,te,ya,ye2,node,2*nrk);
    for i:= 1 to node do begin
        dye[i]:= ye2[i]-ye1[i];
        deltamax:=deltamax+abs(dye[i]);
    end;
    if deltamax > eps then begin
        flag:=false;
        nrk:=min(8*nrk,ceil(nrk*deltamax/eps)) ;
        form1.memo1.Lines.Add(inttostr(nrk)+' *** '+floattostr(te));
        form1.memo1.lines.add(floattostr(deltamax));
    end;
    until flag=true;
    nrk := max(nrk div 2,ceil(nrk*exp(0.150*ln(2*deltamax/eps+1e-30))));
    for i:=1 to node do ye[i]:=ye2[i];
    form1.memo1.Lines.Add(inttostr(nrk));
    form1.memo1.lines.add(floattostr(deltamax));
end; {rkssysteme}
```

```
procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
begin
    close;
end;{TForm1.Button1Click}
```

```
procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
var  yend :darray;
var  yanf,ya,ye: darray ;
var  ta,te ,kontr  : double ;
var  i,it ,imhe,imwi,ix1,ix2,iy1,iy2 : integer;
var  farbe, nrk : longint;
begin
    datenlesen; nrk:=nrkstart;
    button2.caption := 'Warten';
    ProgressBar1.Max:=nt;
    ProgressBar1.Position :=0;
    datenlesen;
    image1.Visible:=true;
    imwi:= image1.Width;
    imhe:= Image1.Height;
    chart1.LeftAxis.Minimum := 0.0 ;
    for i:= 1 to nrad do begin
        yanf[i]:=canf;
        v[i]:= 4.0*pi/3.0*sqr(dr)*dr*(1.0+3.0*i*(i-1));
        o[i]:= 4.0*pi*sqr(dr*i) ;
    end;
```

```

    ya[i]:=yanf[i];
    ye[i]:=yanf[i];
    erg[i,0]:= yanf[i];
    difr[i]:=fver*exp(-krabb*(nrad-i)*r/nrad);
end;
yanf[nrad+1]:=0 ; ya[nrad+1]:=0 ;ye[nrad+1]:=0 ;
erg[0,0]:=tanf; erg[nrad+1,0]:=0; erg[nrad+2,0]:=0;
molges:=0; for i:=1 to nrad do molges := molges +v[i]*yanf[i] ;
for it := 1 to nt do begin
    ta := tanf+(it-1)*dt ;
    te := tanf+it*dt ;
    for i:=1 to nrad+1 do ya[i]:=ye[i] ;
    rksys(ta,te,ya,ye,nrad+1,nrk,eps);
    ProgressBar1.Position:= ProgressBar1.Position +1;
    kontr:=0;
    for i:=1 to nrad do begin
        kontr:=kontr+v[i]*(yanf[i]-ye[i]);
    end;
    erg[0,it]:=te; erg[nrad+2,it]:=kontr;
    for i:=1 to nrad+1 do erg[i,it]:=ye[i];
end;
series1.Clear;
for it:= 0 to nt do begin
    series1.AddXY(round(tanf+it*(tend-tanf)/nt),(molges-erg[nrad+2,it])/molges,
        '',clBlue );
end;
button2.caption := 'Rechnen';
end;{TForm1.Button2Click}

procedure TForm1.ScrollBar1Change(Sender: TObject);
var i,it :integer;
begin
    datenlesen;
    edit9.text := floattostr(scrollbar1.position * (tend-tanf) /nt+tanf);
    it:= scrollbar1.position;
    series2.Clear;
    chart2.LeftAxis.Maximum:=false;
    chart2.LeftAxis.Minimum:=false;
    if radiobutton1.checked then begin
        chart2.LeftAxis.Maximum := canf ;
        chart2.LeftAxis.Minimum := 0.0 ;
        chart2.LeftAxis.Title.Caption := 'Konzentration in mMol/ml';
        for i:= 1 to nrad do begin
            series2.AddXY(1.0*i,erg[i,it],inttostr(i),clYellow);
        end;
    end;
end;
if radiobutton2.checked then begin
    chart2.LeftAxis.Maximum := erg[nrad,0]*v[nrad]*1000 ;

```

```
chart2.LeftAxis.Minimum := 0.0 ;
chart2.LeftAxis.Title.Caption := 'Menge in mikro-Mol';
for i:= 1 to nrad do begin
    series2.AddXY(1.0*i,erg[i,it]*v[i]*1000,inttostr(i),clYellow);
end;
end;
end;{TForm1.ScrollBar1Change}

procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
var i: integer;
begin
    datenlesen;
    assignfile(tfr,'ergeb.txt');
    reset(tfr);
    for i := 1 to nergeb do
    begin
        readln(tfr,zerg[i],cerg[i],verg[i],perg[i],celserg[i],c0erg[i],kennerg[i]);
    end;
    closefile(tfr);
    for i:= 2 to nergeb do begin
        if ((perg[i]<>perg[i-1]) or (celserg[i]<>celserg[i-1])) then
            memo1.Lines.Add(floattostr(perg[i-1])+ ' ' +floattostr(celserg[i-1])
                +' ');
    end;
    memo1.Lines.Add(floattostr(perg[nergeb])+ ' ' +floattostr(celserg[nergeb])
        +' ');
end;{TForm1.FormCreate}

procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject);
var
    Present: TDateTime;
    Year, Month, Day, Hour, Min, Sec, MSec: Word;
    i : integer;
begin
    Present:= Now;
    DecodeDate(Present, Year, Month, Day);
    DecodeTime(Present, Hour, Min, Sec, MSec);
    memo1.Lines.Add('Heute ist der ' + DateToStr(Date));
    memo1.Lines.Add('Die Uhrzeit ist ' + TimeToStr(Time));
    memo1.Lines.Add(DateTimeToStr(Now));
    savedialog1.filename :=
        'Y'+inttostr(year)+'M'+inttostr(month)+'D'+inttostr(day)+
        'h'+inttostr(hour)+'m'+inttostr(min)+'s'+inttostr(sec)+
        '.andreatxt' ;
    savedialog1.Execute ;
    assignfile(tfw , savedialog1.filename);
    if fileexists(savedialog1.filename)
        then reset(tfw) else rewrite(tfw) ;
```

```

writeln(tfw,diff:25,'      Diffusionskoeffizient in cm*cm/s');
writeln(tfw,stoff:25,'      Stoff\UNICODE{0xfc}bergangskoeffizient in cm/s');
writeln(tfw,tend:25:2,'      maximale Zeit in s');
writeln(tfw,r:25:5,'      Radius des Tropfens in cm');
writeln(tfw,canf:25:5,'      Anfangskonzentration in mMol/ml');
writeln(tfw,fver:25:5,'      Diffusions-Verst\UNICODE{0xe4}rkungsfaktor');
writeln(tfw,ktabb:25:8,'      zeitliche Abklingkonstante in 1/s');
writeln(tfw,krabb:25:8,'      radiale Abklingkonstante in 1/cm');
writeln(tfw,vstoff:25:5,'      Stoff\UNICODE{0xfc}bergangs-Verstaerkungsfaktor');
writeln(tfw,ktstoff:25:8,'      zeitliche Abklingkonst. des Stoff-Ueg. in 1/s');
writeln(tfw,nrad:25,'      Anzahl der Unterteilungen des Radius');
writeln(tfw,nt:25,'      Anzahl der Zeitinkremente zur Ausgabe');
writeln(tfw,nrkstart:25,'      RK-Schritte pro Zeitinkrement');
writeln(tfw);
writeln(tfw,'Zeit in Sekunden':25,'c/c0':25);
for i := 0 to nt do begin
    writeln(tfw,tanf+i*(tend-tanf)/nt:25:5,(molges-erg[nrad+1,i])/molges:25:8);
end;
writeln(tfw); writeln(tfw);writeln(tfw);
closefile(tfw);
end;{TForm1.Button3Click}

procedure TForm1.CheckBox1Click(Sender: TObject);
const epsp = 0.5;
      epscels = 0.1;
var i : integer;
var co1, co2 ,f , v: double;
begin
    co1:= strtofloat(combobox1.Text);
    co2:= strtofloat(combobox2.Text);
    f := strtofloat(edit15.text);
    f := f*(1.00+ (scrollbar2.position-2)/100.0);
    edit15.text := floattostr(f);
    scrollbar2.position:=2;
    v := strtofloat(edit13.text);
    if checkbox1.Checked then begin
        series3.Clear;
        for i:=1 to nergeb do begin
            if (co1<(perg[i]-epsp)) or (co1>(perg[i]+epsp)) then continue;
            if (co2<(celserg[i]-epscels)) or (co2>(celserg[i]+epscels)) then continue;
            if tend<zerg[i] then continue;
            if tanf>zerg[i] then continue;
            series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,',' ,clRed);
        end;
    end
else begin
    series3.Clear
end;
end;

```

```
end;{TForm1.CheckBox1Click}

procedure TForm1.Button4Click(Sender: TObject);
var i,j : integer;
begin
  savedialog1.filename := 'zwi.txt' ;
  savedialog1.Execute ;
  assignfile(tfwzwi , savedialog1.filename);
  if fileexists(savedialog1.filename)
    then reset(tfwzwi) else rewrite(tfwzwi) ;
  writeln(tfwzwi,' Zeit1 Zeit2 ', ' Radius ', ' Konzentration ', ' Menge');
  for j:=0 to nt do begin
    for i:=1 to nrad do begin
      writeln(tfwzwi,tanf+j*(tend-tanf)/nt:8:0, j*(tend-tanf)/nt:8:0,
        i:10 ,erg[i,j]:16:8,erg[i,j]*v[i]*1000:16:8);
    end;
  end;
  closefile(tfwzwi);
end;{TForm1.Button4Click}

end.
```

7.9 PASCAL-Programm CO2009

Dieser Code ist dem des vorherigen Programms TROPF009 sehr ähnlich, er weist dennoch in fast jeder Prozedur Unterschiede auf und ist deshalb hier vollständig ausgedruckt..

```
unit Unit1;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, ExtCtrls, TeEngine, Series, TeeProcs, Chart, ComCtrls, jpeg, math;

type
  TForm1 = class(TForm)
    Panel1: TPanel;
    Edit1: TEdit;
    Label1: TLabel;
    Edit2: TEdit;
    Label2: TLabel;
    Button1: TButton;
    Button2: TButton;
    Panel2: TPanel;
    Edit3: TEdit;
    Label3: TLabel;
```

```
Edit4: TEdit;
Label4: TLabel;
Edit5: TEdit;
Label5: TLabel;
Edit6: TEdit;
Label6: TLabel;
Edit7: TEdit;
Label7: TLabel;
Memo1: TMemo;
Edit8: TEdit;
Label8: TLabel;
Panel3: TPanel;
Edit9: TEdit;
ScrollBar1: TScrollBar;
Label9: TLabel;
Chart1: TChart;
Series1: TLineSeries;
Chart2: TChart;
Series2: TLineSeries;
RadioGroup1: TRadioGroup;
RadioButton1: TRadioButton;
RadioButton2: TRadioButton;
Image1: TImage;
ProgressBar1: TProgressBar;
Series3: TPointSeries;
Panel5: TPanel;
CheckBox1: TCheckBox;
Label14: TLabel;
Label15: TLabel;
Panel6: TPanel;
Button3: TButton;
Edit15: TEdit;
Label16: TLabel;
SaveDialog1: TSaveDialog;
ComboBox1: TComboBox;
ComboBox2: TComboBox;
Edit13: TEdit;
Label17: TLabel;
Edit17: TEdit;
Label20: TLabel;
Edit18: TEdit;
Label21: TLabel;
Label22: TLabel;
ScrollBar2: TScrollBar;
Edit10: TEdit;
Label10: TLabel;
Edit11: TEdit;
Label11: TLabel;
```

```
Edit12: TEdit;
Label12: TLabel;
Label13: TLabel;
Edit14: TEdit;
ComboBox3: TComboBox;
t10: TCheckBox;
t11: TCheckBox;
t12: TCheckBox;
t13: TCheckBox;
t14: TCheckBox;
t15: TCheckBox;
t16: TCheckBox;
t17: TCheckBox;
t18: TCheckBox;
t19: TCheckBox;
t20: TCheckBox;
t21: TCheckBox;
t22: TCheckBox;
t23: TCheckBox;
procedure Button1Click(Sender: TObject);
procedure Button2Click(Sender: TObject);
procedure ScrollBar1Change(Sender: TObject);
procedure FormCreate(Sender: TObject);
procedure Button3Click(Sender: TObject);
procedure CheckBox1Click(Sender: TObject);
private
  { Private-Deklarationen}
public
  { Public-Deklarationen}
end;
var
  Form1: TForm1;
var fr, fw : file;
    tfr, tfw : textfile;

implementation

{$R *.DFM}

const nmax = 510;
const ntmax = 1010 ;
const nergeb = 943 ;

type darray = array[1..nmax] of double ;
type dergarray = array[1..nergeb] of double ;
type sergarray = array[1..nergeb] of string ;
type dmatrix =array[0..nmax,0..ntmax] of double;
```

```

var diff,stoff,tend, tanf, r, dr, dt ,canf, molges, eps : double;
var nrad, nt, nrkstart ,neq : longint;
var o, v , difr: darray ;
var erg : dmatrix ;
var kvteil, stoffein, cbulk, cco2max , molmax: double;
var zerg, cerg, verg, perg, celserg, c0erg, raderg : dergarray;
var kennerg , trnrerg, alles: sergarray ;

procedure datenlesen;
begin
  tanf := strtofloat(form1.edit18.text);
  diff := strtofloat(form1.edit1.text);
  stoff := strtofloat(form1.edit2.text);
  tend := strtofloat(form1.edit4.text)+ tanf;
  r := strtofloat(form1.edit6.text);
  canf := strtofloat(form1.edit8.text);
  nrad := strtoint(form1.edit3.text);
  cbulk := strtofloat(form1.edit10.text );
  cco2max := strtofloat(form1.edit11.text);
  kvteil:= cbulk/cco2max; form1.edit12.text:=floattostr(kvteil);
  stoffein:= stoff/kvteil; form1.edit14.text:=floattostr(stoffein);
  eps := strtofloat(form1.edit17.text);
  if nrad>nmax-2 then begin
    nrad:=nmax-2;
    form1.edit3.text:=inttostr(nrad);
  end;
  nt := strtoint(form1.edit5.text);
  if nt>ntmax then begin
    nt:=ntmax;
    form1.edit5.text:=inttostr(nt);
  end;
  nrkstart := strtoint(form1.edit7.text);
  neq := nrad ;
  dr := r/nrad ;
  dt := (tend-tanf)/nt ;
  form1.scrollbar1.max := nt ;
end;{datenlesen}

procedure rhs(var dc : darray; c : darray; t:double);
const korr=0.0e-2;
var i : integer ;
var gt,stofft : double;
var diff : darray ;
begin
  dc[1]:= diff/(v[1]*dr) *( o[1]*(c[2]-c[1]));
  for i:= 2 to nrad -1 do begin
    dc[i]:= 1.0/(v[i]*dr) *( diff*[i]*(c[i+1]-c[i])
      +diff*[i-1]*(c[i-1]-c[i]) );
  end;
end;

```

```
end ;
dc[nrad]:= diff/(v[nrad]*dr) *( o[nrad-1]*(c[nrad-1]-c[nrad])) -
           o[nrad]/v[nrad]*(stoff*c[nrad]-stoffein*cbulk);
dc[nrad+1]:= - o[nrad]*(stoff*c[nrad]-stoffein*cbulk);
end; {rhs}
```

```
procedure rkssysteme(ta,te : double ; ya : darray ; var ye :darray;
                    node : longint; nrk : longint);
var t, th ,dt : double;
var dy,y,yh,k1,k2,k3,k4 : darray;
var i , irk : integer;
begin
  dt := (te-ta)/nrk ;
  for i:=1 to node do yh[i]:=ya[i] ; th:= ta;
  for irk:=1 to nrk do begin
    for i:=1 to node do y[i]:=yh[i] ; t:= th ;
    rhs( dy,y,t);
    for i:=1 to node do k1[i]:= dt*dy[i] ;
    for i:=1 to node do y[i]:=yh[i]+k1[i]/2 ; t:=th+dt/2;
    rhs( dy,y,t);
    for i:=1 to node do k2[i]:= dt*dy[i] ;
    for i:=1 to node do y[i]:=yh[i]+k2[i]/2 ; t:=th+dt/2;
    rhs( dy,y,t);
    for i:=1 to node do k3[i]:= dt*dy[i] ;
    for i:=1 to node do y[i]:=yh[i]+k3[i] ; t:=th+dt;
    rhs( dy,y,t);
    for i:=1 to node do k4[i]:= dt*dy[i] ;
    for i:=1 to node do begin
      yh[i]:=yh[i]+(k1[i]+2*k2[i]+2*k3[i]+k4[i])/6 ;
      th := th+ dt;
    end;
  end;
  for i:=1 to node do ye[i]:= yh[i] ;
end; {rkssysteme}
```

```
procedure rkssys(ta,te : double ; ya : darray ; var ye :darray;
                 node : longint; var nrk : longint; eps: double);
var t, th ,dt , deltamax : double;
var ye1,ye2 , dye, dyever : darray;
var i , irk : integer;
var flag,posi : boolean;
begin
  repeat
    flag:= True; deltamax:=0;
    repeat
      posi:=true;
      rkssysteme(ta,te,ya,ye1,node,nrk);
      form1.memo1.lines.add(inttostr(nrk));
    until flag;
  until deltamax < eps;
```

```

    for i:=1 to node do begin
        if ye1[i]<0 then posi:=false;
        if ye1[i]<0 then
            form1.memo1.lines.add(inttostr(i)+' kleiner Null');
        end ;
        if posi=false then nrk:=2*nrk;
    until posi = true;
    rkssystemsumme(ta,te,ya,ye2,node,2*nrk);
    for i:= 1 to node do begin
        dye[i]:= ye2[i]-ye1[i];
        deltamax:=deltamax+abs(dye[i]);
    end;
    if deltamax > eps then begin
        flag:=false;
        nrk:=min(8*nrk,ceil(nrk*deltamax/eps)) ;
        form1.memo1.Lines.Add(inttostr(nrk)+' *** '+floattostr(te));
        form1.memo1.lines.add(floattostr(deltamax));
    end;
    until flag=true;
    nrk := max(nrk div 2,ceil(nrk*exp(0.150*ln(2*deltamax/eps+1e-30))));
    for i:=1 to node do ye[i]:=ye2[i];
    form1.memo1.Lines.Add(inttostr(nrk));
    form1.memo1.lines.add(floattostr(deltamax));
end; {rkssystem}

```

```

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
begin
    close;
end;{TForm1.Button1Click}

```

```

procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
var yend :darray;
var yanf,ya,ye: darray ;
var ta,te ,kontr : double ;
var i,it ,imhe,imwi,ix1,ix2,iy1,iy2 : integer;
var farbe, nrk : longint;
begin
    datenlesen; nrk:=nrkstart;
    button2.caption := 'Warten';
    ProgressBar1.Max:=nt;
    ProgressBar1.Position :=0;
    datenlesen;
    image1.Visible:=true;
    imwi:= image1.Width;
    imhe:= Image1.Height;
    chart1.LeftAxis.Minimum := 0.0 ;
    for i:= 1 to nrad do begin
        yanf[i]:=canf;
    end;
end;

```

```
v[i]:= 4.0*pi/3.0*sqr(dr)*dr*(1.0+3.0*i*(i-1));
o[i]:= 4.0*pi*sqr(dr*i) ;
ya[i]:=yanf[i];
ye[i]:=yanf[i];
erg[i,0]:= yanf[i];
end;
yanf[nrad+1]:=0 ; ya[nrad+1]:=0 ;ye[nrad+1]:=0 ;
erg[0,0]:=tanf; erg[nrad+1,0]:=0; erg[nrad+2,0]:=0;
molges:=0; for i:=1 to nrad do molges := molges +v[i]*yanf[i] ;
molmax:=0; for i:=1 to nrad do molmax := molmax +v[i]*cco2max ;
for it := 1 to nt do begin
  ta := tanf+(it-1)*dt ;
  te := tanf+it*dt ;
  for i:=1 to nrad+1 do ya[i]:=ye[i] ;
  rksys(ta,te,ya,ye,nrad+1,nrk,eps);
  ProgressBar1.Position:= ProgressBar1.Position +1;
  kontr:=0;
  for i:=1 to nrad do begin
    kontr:=kontr+v[i]*(yanf[i]-ye[i]);
  end;
  erg[0,it]:=te; erg[nrad+2,it]:=kontr;
  for i:=1 to nrad+1 do erg[i,it]:=ye[i];
end;
series1.Clear;
for it:= 0 to nt do begin
series1.AddXY(round(tanf+it*(tend-tanf)/nt),(-erg[nrad+2,it])/molmax,
'',clBlue );
end;
button2.caption := 'Rechnen';
end;{TForm1.Button2Click}

procedure TForm1.ScrollBar1Change(Sender: TObject);
var i,it :integer;
begin
  datenlesen;
  edit9.text := floattostr(scrollbar1.position * (tend-tanf) /nt+tanf);
  it:= scrollbar1.position;
  series2.Clear;
  chart2.LeftAxis.Maximum:=false;
  chart2.LeftAxis.Minimum:=false;
  if radiobutton1.checked then begin
    chart2.LeftAxis.Maximum := cco2max ;
    chart2.LeftAxis.Minimum := 0.0 ;
    chart2.LeftAxis.Title.Caption := 'Konzentration in mMol/ml';
    for i:= 1 to nrad do begin
      series2.AddXY(1.0*i,erg[i,it],inttostr(i),clYellow);
    end;
  end;
end;
```

```

if radiobutton2.checked then begin
  chart2.LeftAxis.Maximum := cco2max*v[nrad]*1000 ;
  chart2.LeftAxis.Minimum := 0.0 ;
  chart2.LeftAxis.Title.Caption := 'Menge in mikro-Mol';
  for i:= 1 to nrad do begin
    series2.AddXY(1.0*i,erg[i,it]*v[i]*1000,inttostr(i),clYellow);
  end;
end;
end;{TForm1.ScrollBar1Change}

procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
var i,j: integer;
begin
  datenlesen;
  assignfile(tfr,'ges.txt');
  reset(tfr);
  for i := 1 to nergeb do
  begin
    readln(tfr,zerg[i],verg[i],raderg[i],cerg[i],
    celserg[i],perg[i],alles[i]);
    alles[i]:= trim(alles[i]);
    j:=pos(' ',alles[i]); trnrerg[i]:=copy(alles[i],1,j-1);
    delete(alles[i],1,j-1); alles[i]:= trim(alles[i]);
    j:=pos(' ',alles[i]); kennerg[i]:=copy(alles[i],1,j-1);
    delete(alles[i],1,j-1); alles[i]:= trim(alles[i]);
    val(alles[i],c0erg[i],j);
  end;
  closefile(tfr);
end;{TForm1.FormCreate}

procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject);
var
  Present: TDateTime;
  Year, Month, Day, Hour, Min, Sec, MSec: Word;
  i : integer;
begin
  Present:= Now;
  DecodeDate(Present, Year, Month, Day);
  DecodeTime(Present, Hour, Min, Sec, MSec);

  memo1.Lines.Add('Heute ist der ' + DateToStr(Date));
  memo1.Lines.Add('Die Uhrzeit ist ' + TimeToStr(Time));
  memo1.Lines.Add(DateTimeToStr(Now));
  savedialog1.filename :=
    'Y'+inttostr(year)+'M'+inttostr(month)+'D'+inttostr(day)+
    'h'+inttostr(hour)+'m'+inttostr(min)+'s'+inttostr(sec)+
    '.andreatxt' ;
  savedialog1.Execute ;

```

```
assignfile(tfw , savedialog1.filename);
if fileexists(savedialog1.filename)
  then reset(tfw) else rewrite(tfw) ;
writeln(tfw,diff:25,'      Diffusionskoeffizient in cm*cm/s');
writeln(tfw,stoff:25,'      Stoff\UNICODE{0xfc}bergangskoeffizient in cm/s');
writeln(tfw,tend:25:2,'      maximale Zeit in s');
writeln(tfw,r:25:5,'      Radius des Tropfens in cm');
writeln(tfw,canf:25:5,'      Anfangskonzentration in mMol/ml');
writeln(tfw,nrad:25,'      Anzahl der Unterteilungen des Radius');
writeln(tfw,nt:25,'      Anzahl der Zeitinkremente zur Ausgabe');
writeln(tfw,nrkstart:25,'      RK-Schritte pro Zeitinkrement');
writeln(tfw);
writeln(tfw,'Zeit in Sekunden':25,'c/c0':25);
for i := 0 to nt do begin
  writeln(tfw,tanf+i*(tend-tanf)/nt:25:5,(molges-erg[nrad+1,i])/molges:25:8);
end;
writeln(tfw); writeln(tfw);writeln(tfw);
closefile(tfw);
end;{TForm1.Button3Click}

procedure TForm1.CheckBox1Click(Sender: TObject);
const epsp = 0.5;
      epscels = 0.01;
var i : integer;
var co1, co2 ,f , v: double;
var co3 : string;
begin
  co1:= strtofloat(combobox1.Text);
  co2:= strtofloat(combobox2.Text);
  co3:= combobox3.Text;
  f := strtofloat(edit15.text);
  f := f*(1.00+ (scrollbar2.position-2)/100.0);
  edit15.text := floattostr(f);
  scrollbar2.position:=2;
  v := strtofloat(edit13.text);
  if checkbox1.Checked then begin
    series3.Clear;
    for i:=1 to nergeb do begin
      if (co1<(perg[i]-epsp)) or (co1>(perg[i]+epsp)) then continue;
      if (co2<(celserg[i]-epscels)) or (co2>(celserg[i]+epscels)) then continue;
      if tend<zerg[i] then continue;
      if tanf>zerg[i] then continue;
      if not((co3=trnrerg[i]) or(co3='alle')) then continue;
      series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,',' ,clRed);
    end;
    for i:=1 to nergeb do begin
      if (co1<(perg[i]-epsp)) or (co1>(perg[i]+epsp)) then continue;
      if (co2<(celserg[i]-epscels)) or (co2>(celserg[i]+epscels)) then continue;
```

```

if tend<zerg[i] then continue;
if tanf>zerg[i] then continue;
if (co3='auswahl') and form1.t10.Checked and (trnrerg[i]='t10') then
    series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,'',clRed);
if (co3='auswahl') and form1.t11.Checked and (trnrerg[i]='t11') then
    series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,'',clRed);
if (co3='auswahl') and form1.t12.Checked and (trnrerg[i]='t12') then
    series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,'',clRed);
if (co3='auswahl') and form1.t13.Checked and (trnrerg[i]='t13') then
    series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,'',clRed);
if (co3='auswahl') and form1.t14.Checked and (trnrerg[i]='t14') then
    series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,'',clRed);
if (co3='auswahl') and form1.t15.Checked and (trnrerg[i]='t15') then
    series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,'',clRed);
if (co3='auswahl') and form1.t16.Checked and (trnrerg[i]='t16') then
    series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,'',clRed);
if (co3='auswahl') and form1.t17.Checked and (trnrerg[i]='t17') then
    series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,'',clRed);
if (co3='auswahl') and form1.t18.Checked and (trnrerg[i]='t18') then
    series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,'',clRed);
if (co3='auswahl') and form1.t19.Checked and (trnrerg[i]='t19') then
    series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,'',clRed);
if (co3='auswahl') and form1.t20.Checked and (trnrerg[i]='t20') then
    series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,'',clRed);
if (co3='auswahl') and form1.t21.Checked and (trnrerg[i]='t21') then
    series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,'',clRed);
if (co3='auswahl') and form1.t22.Checked and (trnrerg[i]='t22') then
    series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,'',clRed);
if (co3='auswahl') and form1.t23.Checked and (trnrerg[i]='t23') then
    series3.addxy(zerg[i] ,f*cerg[i]/c0erg[i]+v,'',clRed);
end;
end
else begin
    series3.Clear
end;
end;{TForm1.CheckBox1Click}

end.

```

7.10 SAS-Programm H2ONL1.SAS

Die Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten beim Auflösen des Wassertropfens erfolgte durch nicht lineare Regression. Das erstellte SAS-Programm ist nachfolgend aufgeführt.

```

/*****
*** Hier die Daten setzen ****

```



```

footnote1    'p quadratisch';

proc nlin  data=roh method=dud;
  model v=((&a+&b*v0)*exp(p*time*&b+cc*time*time)-&a)/&b;
  parms v0=46 p=-0.001 cc=-0.00000001;
  output out=nlout p=yhat r=yresid l95=low u95=upper stdi=standard stdp=mean;
run;

proc print data=nlout; run;

proc gplot data=nlout;
  plot v*time=1 yhat*time=2 /overlay;
  plot yresid*time=1 ;
run;

```

7.11 SAS-Programm CO2SAS12.SAS

Die Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten bei unendlich schneller Diffusion beim Eindringen des Kohlendioxids in den Wassertropfen erfolgte durch nicht lineare Regression. Das erstellte SAS-Programm ist nachfolgendend aufgeführt.

```

/*****
/**** Hier die Daten setzen ****
/****
filename versuch 'e:\ederer\koegel\ges.txt' ;

goptions htext=3;

symbol1 v=star i=none w=5 h=5 c=red;
symbol2 v=none i=join w=5 h=5 c=blue;
/* symbol1 i=join v=plus c=red ci=red;
symbol2 i=join v=plus c=blue ci=blue;
symbol3 i=join v=plus c= yellow ci=yellow;
symbol4 i=join v=plus c=black ci=black;
symbol5 i=join v=plus c=red ci=red;
symbol13 i=spline v=none c= yellow ci=red;
symbol14 i=spline v=none c= yellow ci=green; */
/****
/****

data roh;
  infile versuch firstobs=1 lrecl=512;
  length kenn $ 12 trnr $ 6 tt $ 10 pp $ 10 tropf $ 40;
  input time v r c t p trnr $ kenn $ cgl ;
  y=c/cgl; tt=t ; pp=p;
  tropf= compress(tt) || 'C' || compress(pp) || 'bar' || compress(trnr);

```

```
proc sort data=roh; by t p trnr time; run;
/* proc print data=roh; run; */

data results; run;

%macro nilireg(tver,pver,trnrver);
  title1 &tver| |&pver| |&trnrver ;

data einzeln;
  set roh;
  if (t=&tver) and (p=&pver) and (trnr=&trnrver);

/*proc print data=einzeln; run; */

proc nlin data=einzeln method=dud outest=ergpara ;
  model y=1-prae*exp(-k*time);
  parms prae=1 k= 0.01 ;

  output out=nlout p=yhat r=yresid l95=low u95=upper stdi=standard stdp=mean;
run;

/*proc print data=nlout; run; */

proc gplot data=nlout;
  plot y*time=1 yhat*time=2 /overlay;
  plot yresid*time=1 ;
  run;
data ergpara;set ergpara;
  if _type_='FINAL';
  t=&tver + 273; it=1000/t; logk=log(k); p=&pver ;
  trnr=&trnrver ; kue=k/3.0*0.22;
/*proc print data=ergpara; run; */

data results; set results ergpara; run;

%mend;

%nilireg(24,62,'t10');
%nilireg(24,62,'t11');
%nilireg(24,62,'t12');
%nilireg(24,62,'t13');
%nilireg(24,62,'t14');
%nilireg(24,62,'t15');
%nilireg(24,62,'t16');
%nilireg(24,62,'t17');
%nilireg(24,62,'t18');
%nilireg(24,62,'t19');
```

```
%nilireg(24,62,'t20');
%nilireg(24,62,'t21');
%nilireg(24,62,'t22');

%nilireg(62.4,230,'t14');
%nilireg(62.4,230,'t15');
%nilireg(62.4,230,'t16');
%nilireg(62.4,230,'t17');
%nilireg(62.4,230,'t18');
%nilireg(62.4,230,'t19');
%nilireg(62.4,230,'t20');
%nilireg(62.4,230,'t21');
%nilireg(62.4,230,'t22');
%nilireg(62.4,230,'t23');

%nilireg(40.4,143,'t11');
%nilireg(40.4,143,'t12');
%nilireg(40.4,143,'t13');
%nilireg(40.4,143,'t14');
%nilireg(40.4,143,'t15');
%nilireg(40.4,143,'t16');
%nilireg(40.4,143,'t17');
%nilireg(40.4,143,'t18');
%nilireg(40.4,143,'t19');
%nilireg(40.4,143,'t20');
%nilireg(40.4,143,'t21');
%nilireg(40.4,143,'t22');
%nilireg(40.4,143,'t23');

data results; set results; drop _type_ _name_ _iter_ ;

proc print data=results; run;
proc gplot data=results;
  plot logk*it;
run;
```


8 Symbolverzeichnis

a	Regressionsparameter aus $A(t) \rightarrow V(t)$
A	Austauschfläche
b	Regressionsparameter aus $A(t) \rightarrow V(t)$
c	Konzentration
c_0	Ausgangskonzentration
c_{alt}	Konzentration des vorherigen Iterationsschritts
c_K	Konzentration im Meßkolben
C_{IP}	Instabilitätskonstante (Henschke und Pfennig [38])
d	Durchmesser
d_e	Äquivalentdurchmesser
d_K	Kapillardurchmesser
d_s	Durchmesser an der "selected plane"
D	Diffusionskoeffizient
D_0	stationärer Anteil des zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten
$e_{1...3}$	Konstanten
E_A	Aktivierungsenergie
F_G	Gewichtskraft
F_R	Reibungskraft
F_σ	Grenzflächenkraft
g	Erdbeschleunigung
$H(S)$	Misaksche Polynome
k	Stoffübergangskoeffizient in der Phasengrenzfläche
k_0	stationärer Anteil des zeitabhängigen Stoffübergangskoeffizienten
k_a	Stoffübergangskoeffizient aus dem Kontinuum in den Tropfen
k_d	Stoffdurchgangskoeffizient
k_i	Stoffübergangskoeffizient aus dem Tropfen in das Kontinuum
$k_{\ddot{u}}$	Stoffübergangskoeffizient
k^*	Vorfaktor des Arrheniusansatzes
K_c	Verteilungskoeffizient, gebildet durch die Konzentrationen
m	Masse
M	Molekulargewicht
n	Zahl der Kugelschalen
n	Stoffmenge
n_{zu}	zudosierte Stoffmenge
\dot{n}	Stoffmengenstrom
O	Oberfläche
r	Radius
r_K	Kapillarradius
r_{Ki}	Kapillarinnendurchmesser

R	Gaskonstante
s	Oberflächenerneuerungsrate im Oberflächenerneuerungsmodell
t	Zeit
t_e	Kontaktzeit im Penetrationsmodell
T	Temperatur
v	Geschwindigkeit
v_D	Verstärkungsfaktor der Diffusion
v_k	Verstärkungsfaktor des Stoffübergangs in der Phasengrenzfläche
v_∞	Endgeschwindigkeit
V	Volumen
V_0	hypothetisches Ausgangsvolumen für $t \rightarrow 0$
V_K	Meßkolbenvolumen
V_∞	Volumen für $t \rightarrow \infty$
\dot{V}	Volumenfluß
x	Molenbruch
x	Ortskoordinate
y	Ortskoordinate
y^+	dimensionslose Konzentration
z	Ortskoordinate
z	zeitabhängiger Anteil des zeitabhängigen Stoffübergangskoeffizienten

griechische Buchstaben

α_k	zeitliche Abklingkonstante des Stoffübergangs
α_r	radiale Abklingkonstante der Diffusion
α_t	zeitliche Abklingkonstante der Diffusion
δ	Diffusionsgrenzschicht
ε_m^σ	Turbulenzanteil (Henschke und Pfennig [38])
η	dynamische Viskosität
ν	kinematische Viskosität
ρ	Dichte
σ	Grenzflächenspannung
ϕ	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion im Oberflächenerneuerungsmodell
ψ	Harkins-Brown-Faktor

Kennzahlen

Fl	Fluidzahl
Fo	Fourierzahl
Fr	Froudezahl
Re	Reynoldszahl
Sc	Schmidtzahl
Sh	Sherwoodzahl
We	Weberzahl

Indices

c	bezogen auf die kontinuierliche Phase
CO ₂	bezogen auf den Stoff CO ₂
d	bezogen auf die disperse Phase

exp	experimentell
f	fallend
GG	Gleichgewichtswert
h	hängend
H ₂ O	bezogen auf den Stoff H ₂ O
i	Laufzahl
Lit	Literaturwert
M	bezogen auf die Mischung
p	gerade noch hängend (pendant)
Tr	bezogen auf den Tropfen
'	bezogen auf die CO ₂ -Phase
”	bezogen auf die H ₂ O-Phase
1	bezogen auf Phase 1
2	bezogen auf Phase 2

Literaturverzeichnis

- [1] A. W. Adamson, A. P. Gast, "Physical chemistry of surfaces", John Wiley & Sons, Inc., New York **1997**.
- [2] M. H. Al-Dahhan, C. E. Wicks, "Modified contactor for experimental studies of mass transfer and chemical reaction across a liquid-liquid interface", *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 3812-3816.
- [3] E. R. Altwicker, C. E. Lindhjem, "Absorption of gases into drops", *AIChE J.* **1988**, *34*, 329.
- [4] H. D. Baehr, K. Stephan, "Wärme- und Stoffübertragung", Springer-Verlag, Berlin **1998**.
- [5] W. Batey, J. D. Thornton, "Partial mass transfer coefficients and packing performance in liquid-liquid extraction", *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 1096-1101.
- [6] B. Brander, H. Brauer, "Impuls- und Stofftransport durch die Phasengrenzfläche von kugelförmigen fluiden Partikeln", Fortschrittberichte VDI, Reihe 3, Nr. 326, VDI-Verlag, Düsseldorf **1993**.
- [7] J. C. Berg, G. S. Haselberger, "Mass transfer during interfacial convection", *Chem. Eng. Sci.* **1971**, *26*, 481-485.
- [8] K. Brudi, N. Dahmen, H. Schmieder, "Partition coefficient of organic substances in two-phase mixtures of water and carbon dioxide at pressures of 8 to 30 MPa and temperatures of 313 to 333 K", *J. Supercritical Fluids* **1996**, *9*, 146-151.
- [9] A. K. Biń, "Mass transfer into a turbulent liquid film", *Int. J. Heat Mass Transfer* **1983**, *26*, 981-991.
- [10] C. W. Bowman, A. I. Johnson, "Mass transfer from carbon dioxide bubbles rising in water", *Can. J. Chem. Eng.* **1962**, 139-147.
- [11] J. Bublicka, J. Prochazka, "Mass transfer between two turbulent liquid phases", *Chem. Eng. Sci.* **1976**, *31*, 137-146.
- [12] S. Chandrasekhar, H. E. Hoelscher, "Mass transfer studies across liquid/liquid interfaces (use of an analytical ultracentrifuge)", *AIChE J.* **1975**, *21*, 103-109.
- [13] I. Cibulka, L. Hnědkovský, V. Hynek, "Experimental technique for a study of volumetric properties of dilute aqueous solutions at superambient conditions", *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **1998**, *7*, 1165-1167.
- [14] R. Clift, J. R. Grace, M. E. Weber, "Bubbles, drops, and particles", Academic Press, New York **1978**.

- [15] P. V. Danckwerts, "Significance of liquid-film coefficients in gas absorption", *Ind. Eng. Chem. Eng. Proc. Dev.* **1951**, *43*, 1460-1467.
- [16] H. Ederer, C. Mas, "Modelling of the extraction processes on a falling droplet", aus "Numerical modelling in continuum mechanics", Proceedings of the 2nd Summer Conference held in Prague **1995**.
- [17] R. M. Edge, C. D. Grant, "Wakes behind drops falling at their terminal velocity in purified systems", aus: Proceedings of the International Solvent Extraction Conference **1971**, Vol 1, 82-93, Ed.: J. G. Gregory, B. Evans, P. C. Weston.
- [18] R. M. Edge, C. D. Grant, "The motion of drops in water contaminated with a surface-active agent", *Chem. Eng. Sci.* **1972**, *27*, 1709-1721.
- [19] R. E. Emmert, R. L. Pigford, "A study of gas absorption in falling liquid films", *Chem. Eng. Prog* **1954**, *50*, 87-93.
- [20] K. K. Gandel'man, "Determination of mass transfer coefficients for liquid-liquid systems in a stirred cell", *Zhurnal Prikladnoe Khimii* **1970**, *42*, 1511-1516.
- [21] R. Ganswindt, "Der Stoffübergang an einem Einzeltropfen in Gegenwart dichter Gase", Dissertation **1994**, Universität Erlangen-Nürnberg.
- [22] F. H. Garner, A. Foord, M. Tayeban, "Mass transfer from circulating liquid drops", *J. Appl. Chem.* **1959**, 315-323.
- [23] F. H. Garner, A. R. Hale, "Solute transfer to and from liquid drops", *J. Appl. Chem.* **1955**, 653-663.
- [24] F. H. Garner, A. H. P. Skelland, "Mechanism of solute transfer from droplets", *Ind Eng. Chem.* **1954**, *46*, 1255-1264.
- [25] J. Gmehling, A. Brehm, "Grundoperationen", Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1996**.
- [26] J. R. Grace, T. Wairegi, T. H. Nguyen, "Shapes and velocities of single drops and bubbles moving freely through immiscible liquids", *Trans. Instn. Chem. Engrs.* **1975**, *54*, 167-173.
- [27] P. Grassmann, "Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik", 3. Auflage, Otto Salle Verlag GmbH & Co., Frankfurt a. M. **1983**.
- [28] R. M. Griffith, "Mass transfer from drops and bubbles", *Chem. Eng. Sci.* **1960**, *12*, 198-213.
- [29] CRC Handbook of Chemistry and Physics, Ed.: D. R. Lide, 74. Edition, **1990**.
- [30] CRC Handbook of Chemistry and Physics, Ed.: D. R. Lide, 79. Edition, **1998**.
- [31] G. J. Hanna, R. D. Noble, "The measurement of liquid-liquid interfacial kinetics", *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 583-598.
- [32] W. D. Harkins, F. E. Brown, "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. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 499-524.

-
- [33] K. R. Harris, L. A. Woolf, "Pressure and temperature dependence of the self diffusion coefficient of water and oxygen-18 water", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1980**, *76*, 377-385.
- [34] L. G. Haynes, D. M. Himmelblau, R. S. Schechter, "Effect of plate wettability on droplet formation", *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.* **1968**, *7*, 508-511.
- [35] W. J. Heideger, S. E. Dubois, "Mass transfer during drop formation", *AIChE J.* **1985**, *31*, 483-484.
- [36] P. M. Heertjes, W. A. Holve, H. Talsma, "Mass transfer between isobutanol and water in a spray-column", *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 122-142.
- [37] P. M. Heertjes, L. H. de Nie, "Stoffübergang an Tropfen", aus C. Hanson, "Neuere Fortschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion", **1974**, 359-396.
- [38] M. Henschke, A. Pfennig, "On mass-transfer enhancement in single-drop extraction experiments", *AIChE J.* **1999**, *45*, 2075-2086.
- [39] R. Higbie, "The rate of absorption of a pure gas into a still fluid during short periods of exposure", *Trans. AIChE* **1935**, *31*, 365-389.
- [40] C.-T. Hsu, S.-M. Shih, "Semiempirical equation for liquid-phase mass-transfer coefficient for drops", *AIChE J.* **1993**, *39*, 1090-1092.
- [41] S. Hu, R. C. Kintner, "The fall of single liquid drops through water", *AIChE J.* **1955**, *1*, 42-48.
- [42] R. R. Hughes, E. R. Gilliland, "The mechanics of drops", *Chem. Eng. Prog.* **1952**, *48*, 497-504.
- [43] P. T. Jäger, "Grenzflächen und Stofftransport in verfahrenstechnischen Prozessen am Beispiel der Hochdruck-Gegenstromfraktionierung mit überkritischem Kohlendioxid", Dissertation **1998**, Technische Universität Hamburg-Harburg.
- [44] K. H. Javed, J. D. Thornton, T. J. Anderson, "Surface phenomena and mass transfer rates in liquid-liquid systems: part 2", *AIChE J.* **1989**, *35*, 1125-1136.
- [45] K. H. Javed, "Mass transfer coefficients, interfacial effects, and surface renewal", aus: "Science and practice of liquid-liquid extraction", Volume 1, 210-243, Editor: J. D. Thornton, Clarendon Press, Oxford **1992**.
- [46] A. I. Johnson, A. E. Hamielec, "Mass transfer inside drops", *AIChE J.* **1960**, *6*, 145-149.
- [47] M. B. King, A. Mubarak, J. D. Kim, T. R. Bott, "The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxide", *J. Supercritical Fluids* **1992**, *5*, 296-302.
- [48] R. C. Kintner, "Drop phenomena affecting liquid extraction", aus "Advances in chemical engineering", Vol. 4., Academic Press, New York **1963**.
- [49] A. J. Klee, R. E. Trebal, "Rate of rise or fall of liquid drops", *AIChE J.* **1956**, *2*, 444-447.
- [50] P. M. Krishna, D. Venkateswarlu, G. S. R. Narasimhamurty, "Fall of liquid drops in water", *J. Chem. Eng. Data* **1959**, *4*, 336-340.

- [51] C.-C. Lai, C.-S. Tan, "Measurement of molecular diffusion coefficients in supercritical carbon dioxide using a coated capillary column", *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 674-680.
- [52] R. van Leer, M. E. Paulaitis, "Solubilities of phenol and chlorinated phenols in supercritical carbon dioxide", *J. Chem. Eng. Data* **1980**, *25*, 257-259.
- [53] W. K. Lewis, W. G. Whitman, "Principles of gas absorption", *Ind. Eng. Chem.* **1924**, *16*, 1215-1220.
- [54] J. B. Lewis, "The mechanism of mass transfer of solutes across liquid-liquid interfaces; Part I: The determination of individual transfer coefficients for binary systems", *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 248-259.
- [55] H. Linde, E. Schwarz, "Untersuchung zur Charakteristik der freien Grenzflächenkonvektion beim Stoffübergang an fluiden Grenzen", *Mber. Dt. Akad. Wis.* **1961**, *3*, 554-571.
- [56] L. I. Lepe, B. G. Varfolomeev, V. L. Pebalk, "Mass transfer during drop formation in a continuous liquid phase", *Theo. Fond. Chem. Eng.* **1998**, *32*, 598-600.
- [57] R. Maheshwari, T. E. Degaleesan, G. S. Laddha, "Mass transfer to and from liquid drops", *Indian J. Techn.* **1976**, *14*, 600-603.
- [58] V. A. Malyusov, N. N. Kulov, V. V. Maksimov, L. P. Kholpanov, N. M. Zhavoronkov, "Investigation on wave characteristics and liquid phase mass transfer in film flow", aus: Two-Phase Momentum, Heat Mass Transfer Chem., Process, Energy Eng. Syst., [Pap. Semin.] **1979**, Meeting Date 1978, Volume 2, 1017-1027. Editor(s): F. Durst, G. V. Tsiklauri, N. H. Afgan, Publisher: Hemisphere, Washington, D. C..
- [59] A. Mersmann, "Stoffübertragung", Springer Verlag, Berlin **1986**.
- [60] M. D. Misak, "Equations for determining $1/H$ versus S values in computer calculations of interfacial tensions by the pendant drop method", *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *27*, 141-142.
- [61] Y. H. Mori, "Harkins-Brown correction factor for drop formation", *AIChE J.* **1990**, *36*, 1272-1274.
- [62] M. Müller-Hagedorn, "Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten am liegenden Squalantropfen in Gegenwart von verdichtetem Kohlendioxid", Diplomarbeit **1998**, Universität Karlsruhe.
- [63] Y. Nakaike, T. Tadaki, "The onset of interfacial turbulence in a hanging drop", *Ind. Chem. Eng.* **1979**, *19*, 328-335.
- [64] S. Narayanan, A. Basu, N. K. Roy, "Prediction of drop diameter during formation", *Chem. Eng. Sci.* **1970**, *25*, 1950-1951.
- [65] R. Niesner, "Aufbau einer Apparatur zur Messung von Diffusionskoeffizienten nach der Taylor-Dispersionsmethode", Diplomarbeit **1998**, Universität Rostock.
- [66] W. Nitsch, K. Hillekamp, "Zur Kinetik der Zinkionenextraktion aus Wasser in Dithizonbeladene Solventien", *Chem. Ztg.* **1972**, *96*, 254-261.
- [67] S. Nordberg, Dechema-Monographie **1962**, *41*, 257.

-
- [68] F. N. Peebles, H. J. Garber, "Studies on the motion of gas bubbles in liquids", *Chem. Eng. Progress* **1953**, *49*, 88-97.
- [69] M. Pertler, M. Häberl, W. Rommel, E. Blass, "Mass transfer across liquid-phase boundaries", *Chem. Eng. Proc.* **1995**, *34*, 269-277.
- [70] A. Pfennig, "Mass transfer across an interface induces formation of micro droplets in lattice systems", *Chem. Eng. Sci.*, eingereicht.
- [71] P. M. Rose, R. C. Kintner, "Mass transfer from large oscillating drops", *AIChE J.* **1966**, *12*, 530-534.
- [72] K. Sattler, "Thermische Trennverfahren", VCH, Weinheim **1995**.
- [73] H. Sawistowski, "Grenzflächenphänomene", aus: C. Hanson, "Neuere Fortschritte in der Flüssig-Flüssig-Extraktion", **1974**, 291-358.
- [74] H. Sawistowski, L. J. Austin, "Stoffübergang zwischen flüssigen Phasen in einer Rührzelle", *Chem.-Ing.-Techn.* **1967**, *5*, 224-231.
- [75] H. Sawistowski, G. E. Goltz, "The effect of interface phenomena on mass-transfer rates in liquid-liquid extraction", *Trans. Instn. Chem. Engrs.* **1963**, *41*, 174-181.
- [76] B. Sehart, "Untersuchungen zum Einfluß der Marangoni-Instabilität auf den hydrodynamischen Widerstand und die Stoffübergangsgeschwindigkeit von Tropfen in Zweiphasensystemen Flüssig-Flüssig", Dissertation **1966**, Humboldt-Universität zu Berlin.
- [77] A. H. P. Skelland, N. C. Vasti, "Effects of interaction between circulating or oscillating droplets on drop formation, free fall, and mass transfer", *Can. J. Chem. Eng.* **1985**, *63*, 390-398.
- [78] A. H. P. Skelland, S. Woo, G. G. Ramsay, "Effects of surface-active agents on drop size, terminal velocity, and droplet oscillation in liquid-liquid systems", *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 907-911.
- [79] R. Span, W. Wagner, "A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa", *J. Phy. Chem. Ref. Data* **1996**, *25*, 1509-1596.
- [80] C. V. Sternling, L. E. Scriven, "Interfacial turbulence: Hydrodynamic instability and the Marangoni effect", *AIChE J.* **1959**, *5*, 514-523.
- [81] H. Stephen, T. Stephen, "Solubilities of inorganic and organic compounds", Binary Systems, Pergamon Press, London **1963**.
- [82] U. Grigull, J. Straub, P. Schiebener, "Steam Tables in SI-Units", 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin **1990**.
- [83] J. R. Strom, R. C. Kintner, "Wall effect for the fall of single drops", *AIChE J.* **1958**, *4*, 153-156.
- [84] J. J. Suárez, I. Medina, J. L. Bueno, "Diffusion coefficients in supercritical fluids: available data and graphical correlations", *Fluid Phase Equilibria* **1998**, *153*, 167-212.

- [85] S. Takenouchi, G. C. Kennedy, *Am. J. Sci.* **1964**, *262*, 1055-1074.
- [86] A. Tegetmeier, D. Dittmar, A. Fredenhagen, R. Eggers, "Density and volume of water and triglyceride mixtures in contact with carbon dioxide", *Chem. Eng. Proc.*, angenommen.
- [87] M. Teramoto, S. Tai, K. Nishii, H. Teranishi, "Effects of pressure on liquid-phase transfer coefficient", *Chem. Eng. J.* **1974**, *8*, 223-226.
- [88] W. J. Thomas, S. I. A. Ismail, "Interferometric studies of interfacial mass transfer in a liquid-liquid system", *Chem. Eng. Com.* **1976**, *2*, 87-101.
- [89] J. D. Thornton, T. J. Anderson, K. H. Javed, S. K. Achwal, "Surface phenomena and mass transfer interactions in liquid-liquid systems", *AIChE J.* **1985**, *31*, 1069-1076.
- [90] G. Thorsen, R. M. Stordalen, S. G. Terjessen, "On the terminal velocity of circulating liquid drops", *Chem. Eng. Sci.* **1968**, *23*, 413-426.
- [91] H. L. Toor, J. M. Marchello, "Film-penetration model for mass and heat transfer", *AIChE J.* **1958**, *4*, 97-101.
- [92] R. Z. Tudose, S. Cârstea, "Drop formation from a single orifice", *Hun. J. Ind. Chem. Veszprem* **1994**, *22*, 15-21.
- [93] G. F. Versteeg, P. M. M. Bluwhoff, W. P. M. van Swaaij, "The effect of diffusivity on gas-liquid mass transfer in stirred vessels. Experiments at atmospheric and elevated pressures", *Chem. Eng. Sci.* **1987**, *42*, 1103-1119.
- [94] R. Voigtländer, H. G. Blaschke, W. Halwachs, K. Schtügerl, "Investigation of the mass transfer across the interface of two concurrent laminal flowing liquids in a horizontal cylindrical channel-I", *Chem. Eng. Sci.* **1980**, *35*, 1211-1221.
- [95] G. B. Wallis, "The terminal speed of single drops or bubbles in an infinite medium", *Int. J. Multiphase Flow* **1974**, *1*, 491-511.
- [96] T. W. Walters, E. Marschall, "Drop formation in liquid-liquid systems", *Experiments in Fluids* **1989**, *7*, 210-213.
- [97] A. Wesch, "Grenzflächen und Tropfenphänomene in überkritischem Kohlendioxid", Dissertation **1997**, Universität Heidelberg.
- [98] A. Wesch, N. Dahmen, K. Ebert, J. Schön, "Grenzflächenspannungen, Tropfengrößen und Kontaktwinkel im Zweiphasensystem H₂O/CO₂ bei Temperaturen von 298 bis 333 K und Drücken bis 30 MPa", *Chem.-Ing.-Tech.* **1997**, *69*, 942-946.
- [99] R. Wiebe, "The binary system carbon dioxide-water under pressure", *Am. J. Sci.* **1941**, *63*, 475-481.
- [100] G. Wiegand, "Messung der Grenzflächenspannung binärer wäßriger Systeme bei hohen Drücken und Temperaturen", Dissertation **1993**, Universität Karlsruhe.
- [101] S. Winnikow, B. T. Chao, "Droplet motion in purified systems", *Phys. Fluids* **1966**, *9*, 50-61.
- [102] S. Wolf, J. Stichelmair, "The influence of the Marangoni effect on mass transfer", *Proc. ISEC* **1996**, Vol. 1, Teil 1, 51-56.

-
- [103] J. Zappe, "Phasengleichgewichtsberechnungen und Untersuchungen zum Stoffübergang an Einzeltropfen im System CO₂/H₂O", Dissertation **1997**, Universität Heidelberg.
- [104] J. Zappe, A. Wesch, K. Ebert, "Measurement of the mass transfer into single drops in the system water/supercritical carbon dioxide", *J. Colloid Interface Sci.*, angenommen.
- [105] B. Zehnder, Ch. Trepp, "Mass-transfer coefficients and equilibrium solubilities for fluid-supercritical-solvent systems by online Near-IR spectroscopy", *J. Supercritical Fluids* **1993**, *6*, 131-137.
- [106] S. H. Zhang, Z. M. Wang, Y. F. Su, "Mass transfer and interfacial turbulence in a laminar film: Study of transferring two solutes separately and simultaneously through liquid-liquid interface", *Trans. IChemE* **1990**, *68*, Part A, 84-92.
- [107] V. Zimmermann, W. Halwachs, K. Schügerl, "Stofftransportuntersuchungen während der Tropfenbildung mit modifizierter Flüssigkeits-Szintillationsmeßtechnik", *Chem.-Ing.-Tech.* **1980**, *3*, 259.