

**Forschungszentrum Karlsruhe**

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6734

**Wasser/Kohlendioxid- sowie  
Wasser/Kohlendioxid/Tensid-Systeme  
und ihre Grenzflächenspannung**

A. Hebach

Institut für Technische Chemie

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2002

**Impressum der Print-Ausgabe:**

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

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

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

**ISSN 0947-8620**

# Zusammenfassung und Ausblick

Vor dem Hintergrund der Entwicklung eines Reinigungsverfahrens unter Einsatz von flüssigem oder überkritischem Kohlendioxid ist diese Arbeit entstanden. Das Besondere am  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -System ist das Nebeneinander einer hoch kompressiblen ( $\text{CO}_2$ ) und einer nahezu nicht kompressiblen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) Phase; es werden ausgeprägte Druck- und Temperaturabhängigkeiten erwartet. Das Ziel dieser Arbeit ist, ein besseres Verständnis der Grenzfläche in diesem System zu entwickeln (Teil A). Auf diesem Verständnis aufbauend wird danach die Niotensidklasse der Alkoholethoxylate (*AEO*) auf ihre grenzflächenaktive Eigenschaften hin untersucht (Teil B). Dieser Teil der Arbeit ist im Rahmen eines BMBF-Projektes entstanden. Als gut zugängliche Messgröße ist die Grenzflächenspannung der beteiligten Phasen, die mit der Methode des hängenden Tropfen bestimmt wird, untersucht worden. Für diese Methode existierte bisher kein einheitliches Messverfahren. Ein solches, das quasistationäre Messverfahren, wird für den Hochdruckbereich in dieser Arbeit entwickelt und mit dem Aufbau zweier Apparaturen realisiert. Das quasistationäre Verfahren erlaubt genaue, reproduzierbare Messungen der Grenzflächenspannung; der Messfehler der Apparaturen wurde zu kleiner 2% bestimmt. Im Vergleich hierzu haben die zur Zeit in der Literatur angegebenen Messdaten, aufgrund von ungeeigneten Messaufbauten und -verfahren, einen um bis zu zehnfach größeren Bestimmungsfehler.

**Teil A:** Mit dem quasistationären Messverfahren und einer großen Anzahl von Messungen konnten bisher ungeklärte Phänomene der Grenzflächenspannung wie

- die **Druck- und Temperaturabhängigkeit**,
- der **Sprung im Zweiphasengebiet von Kohlendioxid** und
- der **Abfall bei sich annähernden Dichten beider Phasen**

erklärt werden. Zudem wurde eine **Regressionsfunktion** für die Berechnung der Grenzflächenspannung im  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -System entwickelt.

**Die Druck- und Temperaturabhängigkeit.** Zur Erklärung der Druck- und Temperaturabhängigkeit wird das mechanische Modell der Grenzfläche verwendet. Die Differenz der Wechselwirkungen entspricht der resultierenden Kraft, die die Grenzflächenspannung bewirkt. Auf diese haben Druck und Temperatur einen gegenläufigen Einfluss;

eine Temperatureniedrigung sowie eine Druckerhöhung führen zu einer Vergrößerung der Grenzflächenspannung eines Einkomponentensystems. Da diese Einflüsse nicht unabhängig voneinander untersucht werden können, wird anhand von Messwerten, die bei gleicher Dichtedifferenz erhalten wurden, der dominierende Einfluss abgeschätzt. Nach Van der Waals ist die Grenzflächenspannung eine Funktion des Dichtegradienten senkrecht zur Grenzfläche. Bei gleicher Dichtedifferenz als auch gleich großen Druck- sowie Temperatureinflüssen wird der gleiche Grenzflächenspannungswert erwartet. Da die Grenzflächenspannung bei höherem Druck als auch Temperatur kleiner ist als die bei niederem Druck und Temperatur, dominiert der Temperatureinfluss in dem hier verwendeten Messbereich den Druckeinfluss.

**Der Sprung im Zweiphasengebiet von Kohlendioxid.** Die Grenzflächenspannung ist unter anderem eine Funktion der Dichtedifferenz der beteiligten Phasen. Diese ändert sich sprunghaft am Übergang von gasförmigem zu flüssigem Kohlendioxid. Der gefundene Sprung der Grenzflächenspannung wird durch die Adsorption von Kohlendioxid am Wassertropfen und die sich ändernde Wechselwirkung der Kohlendioxid- mit den Wassermolekülen abgemildert. Während sich z.B. die Dichtedifferenz bei 283 K und 4,49 MPa versechsfacht, halbiert sich der Wert der Grenzflächenspannung nur.

**Der Abfall bei sich annähernden Dichten.** Gleichen sich die Dichten der beiden Phasen an der Phasengrenze an, so wird die Grenzflächenspannung sehr klein, aber nicht Null; nur bei vollständiger Mischbarkeit ist die Grenzflächenspannung Null. Die Tropfenform nimmt in dem Bereich fast gleicher Dichten eine sphärische Form an, so dass die Methode des hängenden Tropfens sie nicht mehr auswerten kann. Dieser Abfall konnte bei niedrigen Temperaturen ( $<283\text{ K}$ ) und hohen Drücken beobachtet werden.

**Die Regressionsfunktion.** Die Regressionsfunktion erlaubt es, die Werte der Grenzflächenspannung im Druck- und Temperaturbereich von  $[0-25]\text{ MPa}$  und  $[276-333]\text{ K}$  mit einer Genauigkeit von  $>95\%$  zu berechnen. Diese Genauigkeit ist größer als diejenige der bisher in der Literatur angegebenen Messwerte.

Die Grenzflächenspannung und ihre Abhängigkeit von Druck und Temperatur werden in dieser Arbeit mit dem mechanischen Modell der Grenzfläche erklärt. Auch Spezialfälle, wie das Verhalten der Grenzflächenspannung im Zweiphasengebiet von Kohlendioxid, können phänomenologisch beschrieben werden. Da das Modell mit wenigen Parametern, den Anziehungskräften der einzelnen Moleküle untereinander, auskommt, eignet es sich gut für eine Modellierung. Hierfür werden zur Zeit zwei theoretische Ansätze in der Literatur diskutiert:

- die *Monte-Carlo-Methode* und
- die *Gradienten Theorie*.

Mit beiden Methoden wird der Verteilungsgradient jeder Komponente über die Phasengrenze bestimmt. Mit diesem Gradienten kann mit der statistischen Bestimmung nach Van der Waals die Grenzflächenspannung berechnet werden.

Als Untersuchungsobjekt der Grenzfläche eignet sich das  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -System gut, da Druck- und Temperaturänderungen deutlich das Verhalten der Grenzfläche beeinflussen. Durch Vergleichsmessungen mit  $\text{Ar-H}_2\text{O}$  und  $\text{He-H}_2\text{O}$  können zudem die verschiedenen Einflüsse der Adsorption und des Druckes auf die Wassergrenzfläche bestimmt werden. Als weiterführende Arbeiten schließen sich somit

- die Vergleichsmessungen,
- die exakte Bestimmung der Gemischdichten und
- die Entwicklung eines verfeinerten Modells der Grenzfläche an.

Die exakte Bestimmung der Gemischdichten ist wichtig, um den durch das Verwenden der Reinstoffdichten der beiden Phasen erhaltene Bestimmungsfehler zu verringern. Mit den so erhaltenen genaueren Grenzflächenspannungsdaten kann die Grenzfläche leichter modelliert werden.

**Teil B:** Diese in Teil A erarbeiteten, grundlegenden Erkenntnisse über das binäre  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -System wurden anschließend auf das ternäre  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Tensid-System übertragen. Von den möglichen Tensiden eignen sich die perfluorierten am besten. Diese sind jedoch sehr teuer und haben wegen der starken Halogenierung aus Umweltschutzgründen keine Aussicht auf eine Zulassung in Europa. Die Tensidklasse der Niotenside ist am ehesten für den Einsatz in komprimiertem Kohlendioxid geeignet, da sie gute Löslichkeitseigenschaften verspricht. Das unpolare Kohlendioxid löst polare Verbindungen wie die Klasse der ionischen Tenside fast nicht. Aus diesem Grund wird in Teil B dieser Arbeit die Niotensidklasse der Alkoholethoxylate anhand von 18 Vertretern als mögliche Tenside in komprimiertem Kohlendioxid hinsichtlich

- der **Löslichkeit in komprimiertem Kohlendioxid**,
- der **Druck- und Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung** und
- des **Einflusses der Verteilungsfunktion der AEOs auf die Grenzflächenspannung**

untersucht. Mit diesen Daten wurde für 283 K und 5 MPa eine **Struktur-Wirkungsbeziehung** erstellt.

**Die Löslichkeit in komprimiertem Kohlendioxid.** Die Alkoholethoxylate lösen sich in Konzentrationen größer als fünf Milligramm Tensid pro Gramm Kohlendioxid. Diese Konzentration ist mehr als ausreichend für die Textilreinigung. Die bevorzugte Phase (Wasser, Grenzfläche oder Kohlendioxid) des Tensids ist von dessen Aufbau abhängig. In etwa gleich große exophile wie endophile Gruppen sind am grenzflächenaktivsten.

**Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung.** Sie wurde am Beispiel von T-15-S-5, einem Alkoholpropoxylat, untersucht. Dieses Tensid hat einen mittleren Grenzflächenspannungswert, so dass ein deutlicher Temperatureinfluss erwartet wurde. Mit steigender Temperatur wird die gemessene Grenzflächenspannung bei gleicher Kohlendioxidkonzentration größer. Dies ist dem binären System genau entgegengesetzt und eine Folge der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der Niotenside. Mit zunehmender Temperatur wird die Löslichkeit der Niotenside in Wasser schlechter, bis sie am Trübungspunkt unlöslich sind und eine eigene Phase bilden. Aus diesem Grund reichert sich die Grenzfläche mit zunehmender Temperatur mit T-15-S-5 an, und die Grenzflächenspannung nähert sich dem Wert des binären Systems; sie steigt.

**Der Einfluss der Verteilungsfunktion der AEOs auf die Grenzflächenspannung.** Die vermischten Alkoholethoxylate sind technische Gemische mit einer breiten Verteilung der einzelnen Verbindungen. Das Ziel dieser Untersuchungen war es, den *synergistischen Effekt* der Tenside zu bestätigen. Dieser Effekt besagt, dass Reinstoffe mit einer beschränkten Wirkung in ihrem Zusammenspiel eine beträchtliche Steigerung der Grenzflächenaktivität erreichen können. Am Beispiel von vier ausgesuchten Alkoholethoxylaten, die in zwei verschiedenen Verteilungen vorlagen, wurde dieser Effekt bestätigt. Dies bedeutet, dass ein aufwändiges Reinigen der Ethoxylierungsprodukte in der Industrie entfallen kann und die Tenside somit günstiger angeboten werden können.

**Die Struktur-Wirkungsbeziehung.** Um die Entwicklung geeigneter Tensidformulierungen für die Textilreinigung in komprimiertem Kohlendioxid zu unterstützen, wurde für 5 MPa und 283 K, den zur Zeit üblichen Reinigungsbedingungen bei der Textilreinigung, eine Struktur-Wirkungsbeziehung aufgestellt. Für die grenzflächenaktiven Eigenschaften sind zwei Prozesse verantwortlich: erstens die höheren Homologen mit ihrer großen Affinität zur Grenzfläche und zweitens die niederen Homologen, die als Löslichkeitsvermittler für die höheren Homologen dienen. Aus diesem Grund sind Alkoholethoxylate mit einer langen Alkylkette, die eine gute Löslichkeit in Kohlendioxid bewirkt, und einer breiten Ethoxylierungsverteilung, die die starke Erniedrigung der Grenzflächenspannung bewirkt, die besten Tenside dieser Klasse.

Die auf der Basis dieser Struktur-Wirkungsbeziehung erstellten Tensidformulierungen der Firma Kreussler haben gute bis befriedigende Reinigungsergebnisse in einer Feldtestanlage erzielt. Auf einer Notenskala von eins bis fünf konnten Reinigungsnoten zwischen zwei und drei vergeben werden.

Diese Arbeit zeigt, dass es, entgegengesetzt der oft in der Literatur vertretenen Meinung, doch möglich ist, mit nicht fluorierten, technischen Tensiden gute Resultate in der Textilreinigung zu erhalten. Der kommerzielle Einsatz dieser Technologie zu Reinigungszwecken ist möglich, falls es gelingt, die Tensidsysteme zu optimieren, den Betreibern die Angst vor Hochdruckanlagen zu nehmen und die nötigen Investitionskosten zu verringern.

# Water/Carbon Dioxide- as well as Water/Carbon Dioxide/Surfactant- Systems and their Interfacial Tension

This thesis was developed in the context of a cleaning process, which uses compressed carbon dioxide. The  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -system is characterized by the coexistence one highly compressible ( $\text{CO}_2$ ) and one almost non-compressible ( $\text{H}_2\text{O}$ ) phase; distinct pressure- and temperature dependence is expected. This work results in a better understanding of the interface in this system (Part A). Part B arose within the framework of a BMBF-project. This section focuses on the influence of the non-ionic surfactant class, namely the alcohol ethoxylates, on the interface. As a well accessible measurement variable of this interface, the interfacial tension (*IFT*) is examined with the pendant drop method. There has been no general measuring procedure for this method up to now. Therefore, the quasi-static procedure was developed for the high-pressure area and implemented with the construction of two apparatus. The quasi-static procedure gives precise, reproducible measurements of the surface tension; the determined measurement error is smaller than 2%. In comparison to that, the data published so far has sometimes a tenfold higher error, due to inappropriate measuring devices and -procedures.

**Part A:** With the quasi-static procedure and a great number of measurements it was possible to explain some phenomena of the surface tension which could not be described up to now, such as

- the **pressure- and temperature dependence**,
- the **discontinuity in the two-phase region of the  $\text{CO}_2$  phase diagram** and
- the **steep decline of the IFT at vanishing density differences**.

Furthermore a **regression function** to compute the surface tension in the  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  system was developed.

**The pressure- and temperature dependence.** The mechanical model of the interface is employed to explain the pressure- and temperature dependence. The net attractive force into the bulk phase equals the interfacial tension. Onto these forces, pressure and temperature have a counter-rotating influence; a decrease in temperature as well as an increase in pressure leads to an increase of the IFT-value of a one-component-system.

Since these influences cannot be examined independently, the dominating influence is obtained by comparing values at the same density difference. According to Van der Waals the surface tension is a function of the density gradient perpendicular to the interface. If the density difference is kept constant and the influences of pressure as well as temperature are the same, the interfacial tension remains unchanged. Since the IFT is smaller at higher pressure and temperature than at lower, the temperature influence dominates the pressure influence in the measuring range.

**The discontinuity in the two-phase region of the CO<sub>2</sub> phase diagram.**

The surface tension is among other variables a function of the density difference of the contacting phases. This difference changes suddenly at the transition of gaseous to liquid carbon dioxide. Two effects soften this steep leap: firstly adsorption of carbon dioxide at the water drop and secondly the changing interaction between the liquefied carbon dioxide and the water molecules. For example, the density difference at 283 K and 4.49 MPa is raised by a factor of six, the IFT-value is only halved.

**The steep decline of the IFT at vanishing density differences.** If the density difference vanishes, the surface tension becomes very small, however, not zero; only in the case of complete miscibility is the surface tension nought. The drop form adopts a spherical form at these conditions. The interfacial tension can no longer be determined with the pendant drop method. As a consequence, the IFT decreases. This can be observed in the case of low temperatures (<283 K) and high pressures.

**The regression function.** The regression function makes it possible to predict the values of the surface tension in the pressure and temperature range of [0–25] MPa and [276–333] K with an accuracy of >95 %. This accuracy is greater than that of the measured values published so far. Therefore data are easily interpolated using this regression function.

The surface tension and its dependence on pressure and temperature are explained with the mechanical model of the interface. With this model, even special cases like the behaviour of the surface tension in the two-phase region of the carbon dioxide phase diagram can be described phenomenological. As only few variables like the attraction forces of the individual molecules are needed, the model might be expressed in a mathematic way. For this purpose, two approaches are being discussed at this time:

- the *Monte Carlo Method* and
- the *Gradient Theory*.

Both methods determine the gradient of the distribution of each component. Using this gradient and the statistical determination of the IFT as introduced by Van der Waals, the surface tension in the system can be calculated.

The CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O-system is a suitable investigation object for the interface since pressure and temperature changes influence its behaviour clearly. Furthermore, through com-

parison measurements with Ar–H<sub>2</sub>O and He–H<sub>2</sub>O, the different influences of the adsorption and the pressure on the interface can be determined. To continue this research

- the comparison measurements,
- the exact determination of the mixed densities and
- the evolution of a refined model of the interface

should be evaluated. The exact determination of the mixed densities is important in order to reduce the measurement error of the IFT-value. This error is enlarged by the use of pure component densities. You can model the interface more easily using the surface tension data, which is obtained in the above-described way.

**Part B:** The basic findings of the CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system, which were developed in part A were used to discuss the ternary CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–surfactant system. The perfluorated surfactants exhibit the best solubility and IFT reducing properties in this system. However, these are expensive and not suitable in an environmentally benign process because they are non-biodegradable. For these reasons, the EU is working on restricting the use of these substances. The non-ionic surfactants are the second best choice since they promise good solubility properties. The class of the alcohol ethoxylates (*AEO*) were chosen as surfactant. In part B of this work 18 technical chemicals of this class have been tested with regard to

- the **solubility in compressed carbon dioxide**,
- the **pressure- and temperature dependence of the IFT** and
- the **influence of the distribution function of the AEOs on the IFT**.

From these data a **correlation between the structure of the surfactant and the IFT-reducing effect** at 283 K and 5 MPa could be drawn.

The **solubility in compressed carbon dioxide**. The solubility of the alcohol ethoxylates is higher than five milligrams of surfactants per carbon dioxide gram. This concentration is more than sufficient for e.g. the dry cleaning process. The favoured phase of the surfactant (water, interface or carbon dioxide) is dependent on its structure: The best results were obtained using surfactants with equal chain length of the alkyl- as well as the ethylenoxide groups.

The **pressure- and temperatur dependence of the IFT**. The alcohol propoxylate T-15-S-5 was used to examine the pressure and temperature dependence. This surfactant has an average surface tension value so that a clear temperature influence was expected. Comparing the measured surface tension at the same carbon dioxide density the IFT becomes larger with increasing temperature. This behaviour is exactly opposed to the trend in the binary system. It is due to the solubility of the non-ionic surfactant in water, which is decreasing with increasing temperature. The surfactant is depleted from the interface and as a consequence the IFT is rising.

The **influence of the distribution function of the AEOs on the IFT**. The measured alcohol ethoxylates are technical mixtures with a broad distribution of the individual substances. The influence of this distribution was studied in order to confirm the *synergetic* effect. This effect states that pure components with a limited effect can achieve a considerable increase if they are mixed. As an example, four selected alcohol ethoxylates with two different distributions were examined to confirm this effect. As a result, extensive and expensive cleaning of the surfactant can be omitted; the surfactant sells cheaper.

The **correlation between the structure of the surfactant and the IFT-reducing effect**. In order to support the evolution of suitable tenside formulation in compressed carbon dioxide for the dry cleaning process, this relationship was determined at the nowadays mostly required cleaning conditions of 5 MPa and 283 K. Two processes are responsible for the surface-active properties: solubility and surface activity. The low molecular weight molecules serve as solubility agents for the higher ones. These have a greater affinity to the interface and therefore reduce the IFT more drastically. The most suitable combination is a heavy surfactant which has a wide distribution and a balanced head to chain length: the long alkyl chain exhibits good solubility in carbon dioxide, the broad distribution enhances the solubility.

The company Kreussler produces detergents based on this fundamental research, which achieve satisfactory cleaning results in an experimental field plant. The cleaning effect was rated by the Hohenstein Institutes to be within two to three on a scale from one to five.

In part B the prejudice against non-fluorinated surfactant is cleared out. It is possible to receive good cleaning results with non-fluorinated, technical tensides in the dry cleaning process. To commercialise this technology at least three improvements have to be made: firstly the reduction of the necessary investments, secondly the availability of enhanced, cheap and reliable detergents and thirdly the decrease of anxiety in the face of high-pressure devices.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>5</b>
2.1	Grundlagen . . . . .	6
2.1.1	Mechanisches Modell der Grenzfläche . . . . .	6
2.1.2	Druck- und Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung . . . . .	7
2.1.2.1	Druckabhängigkeit der Grenzflächenspannung . . . . .	8
2.1.2.2	Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung . . . . .	8
2.2	Messmethoden . . . . .	9
2.2.1	Kapillarsteighöhenmethode . . . . .	9
2.2.2	Wilhelmy-Plattenmethode . . . . .	10
2.2.3	Du Noüy-Ringmethode . . . . .	10
2.2.4	Tropfengewichtsmethode . . . . .	11
2.2.5	Blasendruckmethode . . . . .	12
2.2.6	Tropfenprofilmethoden . . . . .	12
2.2.6.1	Methode des rotierenden Tropfens . . . . .	13
2.3	Die Tropfenprofilmethode . . . . .	15
2.3.1	Die Young-Laplace-Gleichung . . . . .	15
2.3.2	Fundamentalgleichung eines hängenden Tropfens . . . . .	16
2.3.3	Verfahren der Tropfenprofilmethoden . . . . .	19
2.3.3.1	Robust-Shape-Methode . . . . .	20
2.4	Zeitliche Änderung der Grenzflächenspannung . . . . .	21
2.4.1	Alterungsprozesse . . . . .	23

<b>3</b>	<b>Beschreibung der Messaufbauten</b>	<b>25</b>
3.1	Aufbau PeDro I und PeDro II . . . . .	26
3.1.1	Beschreibung von PeDro II . . . . .	26
3.1.2	Unterschiede der Apparaturen . . . . .	31
3.2	Kalibrierung der Einzelkomponenten . . . . .	32
3.2.1	Kalibrierung des Apparatevolumens . . . . .	32
3.2.1.1	über die Virialgleichung . . . . .	32
3.2.1.2	über die Dichteänderung . . . . .	34
3.2.1.3	Vergleich der Methoden . . . . .	35
3.2.2	Kalibrierung der Probeschleifen . . . . .	35
3.3	Steuersoftware . . . . .	37
3.3.1	Fehleranalyse der Software . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Auswertung und Ergebnisse Teil A: Das binäre System</b>	<b>39</b>
4.1	Durchführung der Messungen . . . . .	40
4.1.1	Das quasistationäre Messverfahren . . . . .	40
4.1.1.1	Messprozedur . . . . .	41
4.1.1.2	Einfluss der Beleuchtungsquelle . . . . .	43
4.1.2	Auswertung . . . . .	44
4.1.3	Kalibrierung bei 0,1 MPa . . . . .	45
4.1.4	Reproduzierbarkeit der Messungen . . . . .	47
4.2	Messergebnisse . . . . .	48
4.2.1	Verhalten gegenüber Druck- und Temperaturänderungen . . . . .	50
4.2.1.1	Druckabhängigkeit der Grenzflächenspannung . . . . .	50
4.2.1.2	Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung . . . . .	50
4.2.1.3	Vergleich bei gleicher Dichtedifferenz . . . . .	51
4.2.2	Phasenübergang gas/flüssig . . . . .	52
4.2.3	Vergleich mit Literaturdaten . . . . .	54
4.2.4	Regressionsfunktion . . . . .	57

<b>5</b>	<b>Auswertung und Ergebnisse Teil B: Das ternäre System</b>	<b>63</b>
5.1	Tenside . . . . .	64
5.1.1	Nichtionische Tenside . . . . .	65
5.1.1.1	Alkoholethoxylate . . . . .	66
5.2	Durchführung der Messungen . . . . .	68
5.2.1	Auswertung . . . . .	69
5.3	Messergebnisse . . . . .	70
5.3.1	Löslichkeit der Alkoholethoxylate . . . . .	71
5.3.2	Verhalten gegenüber Druck- und Temperaturänderungen . . . . .	73
5.3.3	Einfluss AEO-Verteilungsfunktion auf die Grenzflächenspannung . . . . .	74
5.3.4	Struktur-Wirkungsbeziehung der Alkoholethoxylate . . . . .	76
<b>A</b>	<b>Kalibrierungsdaten</b>	<b>79</b>
<b>B</b>	<b>CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O-System</b>	<b>83</b>
<b>C</b>	<b>CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–Tensid-System</b>	<b>93</b>
<b>D</b>	<b>Programmlistings</b>	<b>99</b>
D.1	SAS-Programm: SigmaIter.sas . . . . .	99
D.2	C++-Programm: SigmaTheo.exe . . . . .	102
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>105</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Zwischenmolekulare Wechselwirkung in der Volumenphase und an der Grenzfläche . . . . .	7
2.2	Tropfenbildung an einem Kapillarende . . . . .	11
2.3	Rotierender Tropfen . . . . .	14
2.4	Geometrie eines hängenden Tropfens . . . . .	17
2.5	Theoretischer Verlauf der Grenzflächenspannung . . . . .	21
2.6	Verlauf der Grenzflächenspannung: Bereich A und B . . . . .	22
2.7	Verlauf der Grenzflächenspannung: Bereich C . . . . .	22
3.1	Skizze PeDro I . . . . .	27
3.2	Skizze PeDro II . . . . .	28
3.3	Flüssigkeitsbad der Apparatur PeDro II . . . . .	30
3.4	Iterationsfolge der Kalibrierung . . . . .	33
3.5	Kalibrierung der Probeschleifen . . . . .	35
4.1	Reinigungsprozess im $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -System . . . . .	42
4.2	Isotherme Messmethode . . . . .	43
4.3	Reproduzierbarkeit der Messungen . . . . .	47
4.4	Verlauf der Grenzflächenspannung des $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -Systems . . . . .	48
4.5	Aufnahme von Gashydraten . . . . .	49
4.6	Tropfen bei 278 K und 19 MPa . . . . .	49
4.7	Temperaturabhängigkeit im $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -System . . . . .	51
4.8	Grenzflächenspannung gegen Dichtedifferenz . . . . .	52
4.9	Änderung der $\text{CO}_2$ -Dichte mit der Temperatur . . . . .	53
4.10	Literaturdaten der Grenzflächenspannung des $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -Systems . . . . .	55
4.11	Auswirkung von Messfehlern bei der Temperaturbestimmung . . . . .	57
4.12	Grenzflächenspannung gegen Dichtedifferenz . . . . .	59
4.13	Flussdiagramm der Iteration der Regressionsfunktion . . . . .	60
4.14	Relative Abweichung der Regressionsfunktion . . . . .	61
4.15	Berechnete Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur . . . . .	62

5.1	Basisch katalysierte AEO-Synthesewege . . . . .	66
5.2	Vergleich basisch- sauerkatalysierte Reaktionsführung . . . . .	67
5.3	Reinigungsprozess bei Tensidmessungen . . . . .	68
5.4	Tensidverteilungsgleichgewichte . . . . .	71
5.5	Verschiedene Löslichkeiten in Kohlendioxid . . . . .	72
5.6	Temperatureinfluss auf die Grenzflächenspannung von T-15-S-5 . . . . .	73
5.7	$C_6E_3$ nr- $C_6E_3$ , $C_6E_5$ und nr- $C_6E_5$ bei 283 K . . . . .	75
5.8	$C_8E_3$ nr- $C_8E_3$ , $C_8E_5$ und nr- $C_8E_5$ bei 283 K . . . . .	75
5.9	Grenzflächenspannungserniedrigung gegen Ethylenoxidzahl und Alkylkettenlänge . . . . .	77

# Tabellenverzeichnis

1.1	Vergleich der CO <sub>2</sub> -Eigenschaften mit anderen Reinigungsmedien . . . . .	3
3.1	Unterschiede der verwendeten Apparaturen . . . . .	31
3.2	Virialkoeffizienten für Stickstoff . . . . .	34
3.3	Vergleich der beiden Varianten . . . . .	35
4.1	Grenzflächenspannungswerte in Luft- oder CO <sub>2</sub> -Atmosphäre . . . . .	46
4.2	Reproduzierbarkeit der Messungen . . . . .	47
4.3	Literaturübersicht zur Grenzflächenspannung im CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-System . . . . .	54
4.4	Regressionsparameter . . . . .	59
5.1	Untersuchte Tenside . . . . .	70
5.2	Druckabhängige Tensidkonzentrationsänderung . . . . .	71
5.3	Einfluss der Verteilungsfunktion der Tenside auf den Wert der Grenzflächenspannung . . . . .	74
A.1	Messprotokoll A zur Volumenkalibrierung von PeDro . . . . .	79
A.2	Messprotokoll B zur Volumenkalibrierung von PeDro . . . . .	80
A.3	Messprotokoll Probenschleifenkalibrierung: Lambert-Beer-Gerade . . . . .	81
A.4	Messprotokoll Probenschleifenkalibrierung: Volumina . . . . .	81
A.5	Absolutkalibrierung der Messanordnung . . . . .	82
B.1	Reproduzierbarkeit . . . . .	83
B.2	Isothermen der Grenzflächenspannung des CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Systems . . . . .	84
C.1	Löslichkeitsverhalten am Beispiel dreier ausgewählter Tenside. . . . .	93
C.2	Temperatureinfluss auf die Grenzflächenspannung des CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Tensid-Systems . . . . .	94
C.3	Einfluss der Verteilungsfunktion auf den Wert der Grenzflächenspannung . . . . .	96
C.4	Struktur-Wirkungsmechanismus bei 283 K und 5 MPa . . . . .	98



# Kapitel 1

## Einleitung

*Das Einsatzgebiet von komprimiertem Kohlendioxid als Fluid ist sehr breit gefächert. Die Spannbreite reicht von Reaktionen, z.B. Polymerisationen und Zwei-Phasen-Katalysen, über Extraktionen von Naturstoffen bis hin zu Reinigungsverfahren. Die Aufgaben, die das Kohlendioxid hierbei erfüllt, sind vielfältig: Es fungiert als Lösungsmittel, unpolares Reaktionsmedium, Reinigungsmedium und auch als Reaktand. Viele dieser Anwendungen enthalten mehrphasige Systeme, in denen die Grenzfläche zwischen den einzelnen Phasen eine wesentliche Rolle spielt.*

*Vor dem Hintergrund der Entwicklung eines Reinigungsverfahren unter Einsatz von flüssigem oder überkritischem Kohlendioxid ist diese Arbeit entstanden. Wie fast alle Reinigungsmedien kommt auch komprimiertes Kohlendioxid nicht ohne Reinigungsverstärker oder Lösungsvermittler aus. Ein Auswahlkriterium für brauchbare Tenside ist die Fähigkeit, die Grenzflächenspannung im Reinigungssystem zu verringern. In dieser Arbeit wurde die Grenzflächenspannung des binären Systems  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  untersucht. Auf dieser Grundlage konnte dann eine geeignete Tensidklasse, die Alkoholethoxylate, untersucht werden.*

Hintergrund der Arbeit ist die Entwicklung eines Reinigungsverfahrens unter Einsatz von flüssigem oder überkritischem Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ). Der Vorteil gegenüber herkömmlichen Reinigungsverfahren liegt neben der Umweltverträglichkeit in spezifischen Verfahrensvorteilen [1]. Aus diesem Grund sind Teile der Arbeit auch über ein Forschungsprojekt<sup>1</sup> des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie entstanden.

Zur Zeit werden im Wesentlichen folgende Verfahren zur Reinigung eingesetzt [2]:

- **Chlorkohlenwasserstoff (CKW)-Waschverfahren,**
- **Kohlenwasserstoff (KWL)-Waschverfahren** und
- **wässrige Reinigungsmittel.**

Bei den **CKW-Waschverfahren** wird das Reinigungsgut mit nicht brennbaren Chlorkohlenwasserstoffen (Tri- und Perchlorethylen, MAK-Werte zwischen 50 und 100 ppm) gereinigt. Die abgelösten Verunreinigungen werden anschließend durch Destillation vom Lösungsmittel abgetrennt, das wieder in das Reinigungsbad eingebracht werden kann. Die Entsorgung der Destillationssümpfe ist allerdings sehr kostenaufwändig. Darüber hinaus wird der Einsatz der CKW durch die "Verordnung zur Emissionsbegrenzung von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen" (2. BImSchV) in den vergangenen Jahren stark eingeschränkt beziehungsweise zwingt zum Einsatz von teureren geschlossenen Anlagen.

Als Reinigungsmittel werden bei den **KWL-Waschverfahren** Kohlenwasserstoffe und deren Gemische eingesetzt. Die Fettlöslichkeit der CKW- und KWL-Verfahren ist ähnlich. Wegen ihrer Brennbarkeit und den daraus resultierenden Anforderungen an den Explosions- und Brandschutz bleibt ihre Anwendung jedoch auf spezielle Reinigungsprobleme beschränkt. Zudem haben die häufig eingesetzten Lösungsmittel der Gefährklasse A III (Flammpunkt  $[55-100]^\circ\text{C}$ ) wegen ihres im Vergleich zu den CKW niedrigen Dampfdrucks schlechte Trocknungseigenschaften.

Die **wässrigen Reinigungsmittel** haben teilweise eine sehr komplexe Rezeptur, die hinsichtlich der Zusammensetzung für das jeweilige Reinigungsproblem eingestellt werden kann. Sowohl die Pflege als auch die Entsorgung gebrauchter Bäder ist unter Berücksichtigung der geltenden Bestimmungen zur Abwasserbehandlung aufwändig. Die Grenzen der wässrigen Reiniger liegen bei kapillaraktiven Werkstücken z.B. mit Sacklöchern oder Gewinden, da die relativ hohe Grenzflächenspannung und Viskosität eine ausreichende Reinigung verhindern. Neben den korrosiven Eigenschaften des Wassers ist aufgrund seines niedrigen Dampfdrucks eine energieaufwändige Umluft- oder Vakuumtrocknung notwendig, um ein rückstands- und fleckenfreies Reinigungsgut zu erhalten.

---

<sup>1</sup>Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Tensiden zur Reinigung von Textilien in komprimiertem Kohlendioxid, Förderzeichen: 033 9911.

In Tabelle 1.1 werden die Eigenschaften dieser drei Reinigungsmedien mit denen des Kohlendioxids verglichen. Die Dichte entspricht etwa den wässrigen und brennbaren Reinigern. Sehr vorteilhaft für die Reinigung ist zum Beispiel bei komplexen Geometrien die geringe Viskosität und Grenzflächenspannung, so dass das Reinigungsgut gut benetzt wird. Durch die viel niedrigere Wärmekapazität des Kohlendioxids ist die destillative Aufarbeitung der Reinigungsflotte erheblich günstiger.

Tabelle 1.1: Vergleich der CO<sub>2</sub>-Eigenschaften mit anderen Reinigungsmedien.

<i>Eigenschaft</i>	Reinigungsmedium			
	<i>wässrig</i>	<i>brennbar</i>	<i>halogeniert</i>	CO <sub>2</sub> <sup>2</sup>
<i>Dichte</i> / kg/m <sup>3</sup>	≈ 1000	750–900	1430–1620	400–900
<i>Viskosität</i> / mPa s	≈ 1	1,25–3,0	0,58–0,88	0,03–0,1
<i>Grenzflächenspannung</i> / mN/m	≈ 73	24–30	26–32	1,2 <sup>3</sup>
<i>Wärmekapazität</i> / kJ/kg K	≈ 4,2	1,9–2,6	≈ 0,9	≈ 0,04

Komprimiertes Kohlendioxid hat einen ausgeprägten unpolaren Charakter, welcher dem von Hexan ähnelt, so dass es wie die brennbaren und halogenierten Reiniger gut Öle und Fette löst. Das Entfernen von Ölen und Fetten wird in der Technik *Entfettung* genannt [3]. *Reinigen* hingegen beinhaltet das Entfernen von löslichem und unlöslichem Schmutz wie Pigmenten, unlöslichen Verbindungen, Mikrospänen und so weiter.

Der Reinigungsvorgang in komprimiertem Kohlendioxid entspricht prinzipiell dem der herkömmlichen Reinigungsmaschinen. Dabei werden die fettlöslichen Verschmutzungen leicht von dem unpolaren Medium aufgenommen. Die polaren, wasserlöslichen Stoffe und Partikel können nicht gelöst beziehungsweise nicht vollständig entfernt werden. Um diese Verschmutzungen entfernen zu können, müssen geringe Mengen Wasser und waschaktive Substanzen zugegeben werden. Zur Zeit werden für die Reinigung mit Kohlendioxid mechanische (Druckdüsen, Umfluten, Ultraschall) wie auch chemische Hilfsmittel (Modifier<sup>4</sup>) erprobt und eingesetzt [4]. Von den vier verschiedenen in wässrigen Lösungsmitteln eingesetzten Tensidarten (anionische, kationische, nichtionische und amphotere Tenside) versprechen nur die nichtionischen Tenside gute Brauchbarkeit in Kohlendioxid. Aus dem Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Medien mit Kohlendioxid ist eine für Kohlendioxid vielversprechende Tensidklasse, die der Alkoholethoxylate, ausgesucht worden.

<sup>2</sup>Im Druckbereich von [10–30] MPa und 333 K.

<sup>3</sup>Bei 293 K und 0,1 MPa.

<sup>4</sup>Meistens werden Lösungsvermittler wie Kohlenwasserstoffe oder Alkohole eingesetzt.



# Kapitel 2

## Theorie

*Die Theorie der Grenzflächenspannung erwuchs aus der Diskussion der Kapillarkräfte. Da Mitte des 19. Jahrhunderts die Mechanik gut, die Thermodynamik und Kinetik jedoch noch schlecht verstanden wurden, haben die ersten Lösungsansätze einen mechanischen Ansatz. Man kannte die Anziehungs- und Abstoßungskräfte nicht, so dass Rayleigh [5] zu dem Schluss kam:*

*The attractive forces were left to perform the impossible feat of balancing themselves.*

*Um diesem Widerspruch zu entgehen, nahm Laplace einen internen oder intrinsischen Druck an, der die unbekannte Gegenkraft der Anziehungskraft darstellt. Dieser Druck ist heute mit der Grenzflächenspannung gleichzusetzen!*

*Vor dem Hintergrund der zwischenmolekularen Wechselwirkungen wird in diesem Kapitel ein Modell der Grenzfläche diskutiert (siehe Abbildung 2.1). Auf dieses Modell wird in Kapitel 4.2.1 und Kapitel 5.3.2 zurückgegriffen. Anschließend werden die gängigen Methoden zur Bestimmung der Grenzflächenspannung beschrieben.*

*In dieser Arbeit wird mittels der Tropfenprofilmethode die Grenzflächenspannung bestimmt. Diese Methode wird in Kapitel 2.3 diskutiert. Im Gleichgewichtszustand kompensiert die Grenzflächenspannung die Gewichtskraft des Tropfens, so dass die Tropfenkontur ein Maß für die Grenzflächenspannung ist. Mit der Young-Laplace-Gleichung (Gleichung 2.14) wird die Grenzflächenspannung bestimmt. Diese Gleichung wird in Kapitel 2.3.1 hergeleitet.*

*Ein aufgehängter Tropfen durchläuft verschiedene Stadien (Entstehung, Konvektionsprozesse, stationärer Bereich, Tropfenalterung). Reproduzierbare Messwerte der Grenzflächenspannung können im zeitlich konstanten Bereich ermittelt werden. Die Prozesse, die während des Alterungsprozesses dominierend sind, werden in Kapitel 2.4 diskutiert.*

## 2.1 Grundlagen der Grenzfläche und der Grenzflächen- spannung

An der *Grenzfläche* berühren sich zwei Phasen, die unterschiedliche physikalische wie auch chemische Eigenschaften besitzen können. Als Spezialfall wird in der Literatur oft die Grenzfläche gegen Vakuum betrachtet. Eine flüssige oder feste Reinstoffphase gegen Vakuum wird als *Oberfläche* bezeichnet. Im Gleichgewichtszustand hat jede Flüssigkeit aber eine Dampfphase, so dass es laut obiger Definition keine Oberfläche geben kann. Da sich die Grenzflächenenergie einer Substanz gegen Vakuum und der gleichen Substanz gegen ihren Dampfdruck bis zu Drücken von etwa einer Atmosphäre kaum unterscheiden, wird der Begriff Oberfläche auch für Einkomponentensysteme, die im Gleichgewicht mit ihrem Dampf stehen, verwendet. In dieser Arbeit wird nicht zwischen diesen beiden Begriffen unterschieden, sondern immer von Grenzflächen beziehungsweise Grenzflächen-*spannung* gesprochen.

Ein Schrägstrich (z.B.  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) wird analog der Elektrochemie als Symbol für die Grenzfläche verwendet. Das Stoffgemisch wird durch einen horizontalen Strich (z.B.  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ ) dargestellt.

Die Grenzfläche kann kein unendlich dünner Film sein, sondern setzt sich mindestens aus einer Schicht mit der Dicke zusammen, die vergleichbar mit der Reichweite der beteiligten zwischenmolekularen Wechselwirkungen ist. In diesem Bereich ändern sich die Eigenschaften der beiden Phasen. Durch Ellipsometriemessungen [6] konnte diese Schichtdicke der Grenzfläche auf eine bis mehrere Molekülschichten bestimmt werden. Diese Schicht kann zum Beispiel bei elektrischen Doppelschichten oder in der Nähe des kritischen Punktes eine viel größere Ausdehnung haben.

### 2.1.1 Mechanisches Modell der Grenzfläche

In Abbildung 2.1 ist das mechanische Modell der Grenzfläche skizziert [7]. Die Pfeile entsprechen den gegenseitigen Anziehungskräften der Moleküle. Innerhalb der Volumenphase ist jedes Molekül gleichmäßig von Nachbarmolekülen umgeben; die Wechselwirkungen heben sich auf. An der Grenzfläche hingegen bildet sich eine resultierende Kraft ( $F_r$ ), die die Moleküle von der Oberfläche in die Volumenphase zieht. Das energetische Minimum besteht in einer minimalen Oberfläche; im schwerelosen Raum ist dies die Kugelform. Die Moleküle der Oberfläche haben somit eine größere Energie als diejenigen der Volumenphase. Bezieht man diesen Unterschied auf eine Flächeneinheit der Grenzfläche, so erhält man die *Grenzflächenspannung* ( $\sigma$ ). Die Einheit der Grenzflächenspannung ist die einer Energie pro Fläche ( $\text{Nm}/\text{m}^2$ ), oder einer Kraft pro Länge ( $\text{N}/\text{m}$ ).

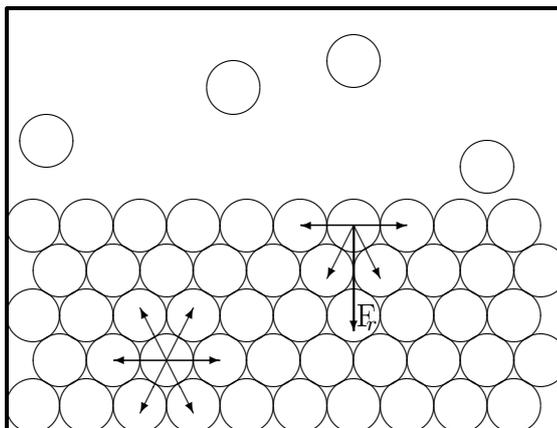


Abbildung 2.1: Zwischenmolekulare Wechselwirkung in der Volumenphase und an der Grenzfläche [7]. An der Phasengrenze gibt es eine in die Volumenphase gerichtete resultierende Kraft  $F_r$ .

Die zwischenmolekulare Anziehung, die die Kondensation bewirkt, wird bei Gasen durch die Brown'sche Molekularbewegung überwunden. Aus diesem Grund haben Gase keine Grenzflächenspannung, da sie freiwillig den ihnen zur Verfügung stehenden Raum ausnutzen [6]. Dieses Verhältnis gilt auch im überkritischen Bereich; diese Fluide haben somit auch keine Grenzflächenspannung [8].

### 2.1.2 Druck- und Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung

Durch eine Druck- oder Temperaturänderung wird die Zusammensetzung der vorhandenen Phasen geändert. Aus diesem Grund kann z.B. die Druckabhängigkeit der Grenzflächenspannung nicht bei konstanter Temperatur und gleicher Zusammensetzung aller vorhandenen Phasen bestimmt werden; desgleichen gilt für die Temperaturabhängigkeit. Man behilft sich, indem die Druckabhängigkeit der Grenzflächenspannung mit einem inerten Druckmedium, die Temperaturabhängigkeit entlang der Koexistenzlinie bestimmt wird. Bei beiden Varianten ändert sich zusätzlich die Zusammensetzung der beteiligten Phasen; es kann nicht von einer reinen Abhängigkeit gesprochen werden. In den folgenden Kapiteln wird trotzdem der Versuch unternommen, die Einflüsse von Temperatur und Druck bei gleicher Zusammensetzung der einzelnen Phasen zu betrachten.

### 2.1.2.1 Druckabhängigkeit der Grenzflächenspannung

Anhand Abbildung 2.1 kann man den Druckeinfluss auf ein Einstoffsystem aufzeigen. Erhöht man den Druck bei gleichbleibender Temperatur, so verringert sich der Molekülabstand im zeitlichen Mittel. Solange der mittlere Abstand der Moleküle noch größer ist als der Abstand am Potentialminimum nehmen die attraktiven Wechselwirkungen zu. Die Grenzflächenspannung steigt. Die Dichte der Flüssigkeit kann als Maß für den zwischenmolekularen Abstand herangezogen werden. Mit steigendem Druck einer Flüssigkeit nimmt deren Dichte zu.

Um den realen Druckeinfluss bei gleicher Temperatur bestimmen zu können, muss man eine inerte Komponente als Druckübertragungsmedium verwenden. Hierbei ist zwangsläufig die Löslichkeit der beiden Stoffe ineinander zu berücksichtigen.

### 2.1.2.2 Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung

Die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung kann mit dem mechanischen Modell (siehe Abbildung 2.1) erklärt werden. Bei einer Temperaturerhöhung besitzen die Moleküle eine größere kinetische Energie. Im zeitlichen Mittel sind pro Volumeneinheit weniger Moleküle vorhanden. Die resultierende Kraft der attraktiven Wechselwirkungen wird kleiner; die Grenzflächenspannung nimmt ab. Dies spiegelt sich in der Abnahme der Dichte eines Stoffes mit der Zunahme der Temperatur wider.

Die Grenzflächenspannung als Funktion der Temperatur ist für sehr viele Systeme untersucht worden. Für alle Systeme wird die Grenzflächenspannung mit steigender Temperatur kleiner. Am kritischen Punkt verschwindet die Grenzfläche, da hier nicht mehr zwischen den Phasen unterschieden werden kann; die physikalischen Eigenschaften beider Phasen werden identisch.

Dieses Verhalten beobachtete Eötvös bei Flüssigkeiten gegenüber ihrem eigenen Dampf. Daraufhin publizierte er im Jahre 1886 folgende empirische Beziehung [9]:

$$\sigma = k_S (T_k - \tau - T) \quad \tau \approx 6K. \quad (2.1)$$

Bis nahe an die kritische Temperatur verläuft der Abfall der Grenzflächenspannung linear. Der Proportionalitätsfaktor ist  $k_S$ . Wenige Grade vor dem kritischen Punkt flacht der Abfall der Funktion ab. Diese Abweichung wird durch den von Ramsay und Shields [10] eingeführten Parameter  $\tau$  berücksichtigt. Er beträgt bei fast allen Flüssigkeiten 6 K.

## 2.2 Messmethoden zur Bestimmung der Grenzflächen- spannung von Flüssigkeiten

In diesem Kapitel werden einige Messmethoden zur Bestimmung der Grenzflächenspannung vorgestellt. Formal kann man die Methoden in statische und dynamische einteilen. Bei den dynamischen Methoden wird während der Messung eine neue Grenzfläche erzeugt; die statischen vermessen die Grenzfläche im Gleichgewicht. Die dynamischen Methoden verfolgen die Alterung der Grenzflächenspannung im Allgemeinen mit einer hohen zeitlichen Auflösung (typischerweise um 0,01 s). Zu dieser Kategorie gehören unter anderem die Kapillarwellen-Methode (*capillary wave method*) und die Methode der schwingenden Strahlen (*flow method*). Grenzflächenspannungen, die mit diesen Methoden bestimmt werden, werden als *dynamische Grenzflächenspannungen* bezeichnet. Die *statischen Methoden* bestimmen dagegen die *statische Grenzflächenspannung*. Eine statische Methode liefert nicht immer einen konstanten Messwert, da sich die Grenzflächenspannung aufgrund von Alterungsprozessen (siehe Kapitel 2.4) ändern kann. Im Folgenden werden die Messprinzipien der am häufigsten verwendeten Messmethoden kurz vorgestellt. Im Hochdruckbereich werden die Tropfenprofilmethoden und die Kapillarsteighöhenmethode eingesetzt. Eine detaillierte Beschreibung findet man in einschlägigen Lehrbüchern [6, 11].

### 2.2.1 Kapillarsteighöhenmethode

Die Steighöhenmethode ist die älteste und noch immer eine der genauesten Messmethoden zur Bestimmung der Grenzflächenspannung. Sie erreicht eine Messgenauigkeit von maximal 0,01 %. Durch ihren einfachen Aufbau hat sie eine weite Verbreitung gefunden. In einer vertikalen Kapillare steigt eine voll benetzende Flüssigkeit so hoch, bis der hydrostatische Druck dem Binnendruck der Flüssigkeit gleicht. Der sich bildende Miniskus wird durch die *Young-Laplace Gleichung* 2.14 beschrieben. Die Grenzflächenspannung kann mit der Gleichung 2.2 berechnet werden:

$$\sigma = \frac{\Delta\rho g h r}{2 \cos \theta}. \quad (2.2)$$

Hierbei sind  $\sigma$  die Grenzflächenspannung,  $\Delta\rho$  die Dichtedifferenz,  $g$  die Erdbeschleunigung,  $h$  die Steighöhe in der Kapillare,  $r$  der Radius der Kapillare und  $\theta$  der Randwinkel, der sich zwischen der Kapillarwand und der Flüssigkeitsoberfläche einstellt.

### 2.2.2 Wilhelmy-Plattenmethode

Folgendes Messprinzip wurde von Wilhelmy entwickelt: Er hat die Unterkante einer senkrecht aufgehängten Platte (üblicherweise aus Platin) mit der ebenen Flüssigkeitsoberfläche in Kontakt gebracht und dadurch benetzt. Gemessen wird die Kraft, mit der die Platte in die Flüssigkeit hineingezogen wird. Die Vertikalkomponente der Grenzflächenspannung ist  $F_\sigma = 2(l + d)\sigma \cos\theta$ , wenn  $l$  und  $d$  die Breite und die Dicke der Platte bezeichnen sowie  $\theta$  den Randwinkel darstellt. Der hydrostatische Druck verringert die Gewichtskraft der Platte um  $F_h = e dl \rho g$ . Hierbei ist  $e$  die Eintauchtiefe der Platte,  $\rho$  die Dichte der Flüssigkeit und  $g$  die Erdbeschleunigung. Für die gemessene Kraft  $F_g$  gilt somit:

$$F_g = 2(l + d)\sigma \cos\theta - e dl \rho g. \quad (2.3)$$

Für einen bekannten oder abgeschätzten Randwinkel kann mit dieser Formel die Grenzflächenspannung bestimmt werden.

Eine andere Möglichkeit ist, die Kraft zu messen, die benötigt wird, die eingetauchte Platte von der Flüssigkeit abzureißen (*detachment method*).

Die Wilhelmy-Plattenmethode lässt eine kontinuierliche Messung der Grenzflächenspannung zu, ohne dass die Flüssigkeitsoberfläche gestört wird. Das heißt, es wird während der Messung keine neue Grenzfläche gebildet. Somit kann man die Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung von tensidhaltigen Lösungen messen.

### 2.2.3 Du Noüy-Ringmethode

Auch bei dieser Methode handelt es sich um eine Abreißmethode. Sie ist weit verbreitet und viele kommerzielle Apparaturen zur Bestimmung von Grenzflächenspannungen basieren auf ihrem Prinzip. Ihr Vorteil liegt darin, dass sie für sehr geringe Flüssigkeitsmengen eingesetzt werden kann. Sie ist eine relative Methode, da das Ergebnis vom Ring- und Drahtdurchmesser abhängig ist. Üblicherweise wird ein Ring aus einer Platin-Iridium Legierung verwendet, um einen sehr kleinen Kontaktwinkel zu erhalten. Dieser wird von unten an die Ober- bzw. Grenzfläche der Flüssigkeit gezogen. Das um die Gewichtskraft der am Ring hängenden Flüssigkeit korrigierte Kräfte maximum ist der Grenzflächenspannung direkt proportional. Die Kraft wird entweder durch eine Präzisionswaage oder einen Tensiometer bestimmt.

Bei dieser Methode wird während des Messvorganges ständig die Grenzfläche vergrößert, so dass bei der Ringmethode die Gleichgewichtseinstellung viel langsamer verläuft als bei der Plattenmethode.

### 2.2.4 Tropfengewichtsmethode

Die Methode des Tropfengewichts ist eine sehr einfache Methode, die Grenzflächenspannung mit einer brauchbaren Genauigkeit zu bestimmen. Die Grenzflächenspannung bestimmt die Gestalt, das Gewicht und das Volumen eines Tropfens – egal, ob er hängt, fällt oder auf einer Oberfläche sitzt. Somit kann über die Bestimmung des Tropfengewichtes unter Annahme einer Kugelform die Grenzflächenspannung bestimmt werden.

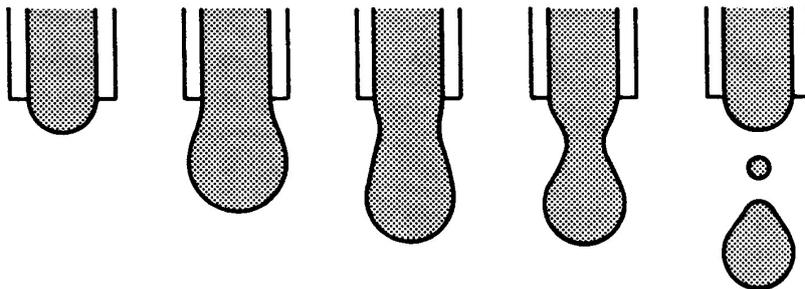


Abbildung 2.2: Tropfenbildung an einem Kapillarende.

Viele Tropfen fallen vom Ende einer Kapillare in einen Behälter. Nachdem sich eine genügend große Flüssigkeitsmenge angesammelt hat, wird aus dem Gesamtgewicht und der Tropfenanzahl das Gewicht eines einzelnen Tropfens bestimmt ( $m_g$ ). Die Grenzflächenspannung ist proportional zu dieser Gewichtskraft:

$$F_G = 2\pi \sigma r f = m_g g. \quad (2.4)$$

Hierbei ist  $r$  der Röhrendurchmesser,  $f$  ein tabellierter Proportionalitätsfaktor [12, 13], sowie  $g$  die Erdbeschleunigung. Mit dieser Methode kann man auch die flüssig/flüssig-Grenzflächenspannung bestimmen; hier wird die Gewichtszunahme der schwereren Flüssigkeit gemessen.

In Abbildung 2.2 werden die verschiedenen Tropfenstadien, die ein Tropfen bis zum Abriss durchläuft, dargestellt. Diese Messmethode eignet sich gut für schnelle, relative Messungen. Für absolute Werte der Grenzflächenspannung müssen Korrekturfaktoren ermittelt werden, da ein Teil des Tropfens nicht abreißt und die Bestimmung der Grenzflächenspannung somit verfälscht.

### 2.2.5 Blasendruckmethode

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einem Probengefäß vorgelegt. Durch eine scharfkantige Kapillare mit definierter Eintauchtiefe ( $h$ ) wird mit einem Inertgas eine Gasblase in der Flüssigkeit erzeugt. Das eindringende Gas drückt die Flüssigkeit aus der Kapillare, bis es zur Blasenbildung kommt. Mittels Drucksensor wird der maximal erreichbare Druck in der Blase bestimmt  $p_{\max}$ . Zu diesem Zeitpunkt hat die Blase idealerweise die Form einer Halbkugel. Wird weiter Gas gefördert, fällt der Druck wieder ab, und es löst sich eine Gasblase von der Kapillarenspitze. Die Grenzflächenspannung wird über folgende Gleichung berechnet:

$$\sigma = \frac{r}{2} (p_{\max} - \rho g h). \quad (2.5)$$

In dieser Gleichung stellt  $\rho$  die Flüssigkeitsdichte und  $r$  den Blasenradius, der bei dem maximal messbaren Blasendruck erreicht wurde, dar. Abweichungen von der Idealform werden hauptsächlich durch Benetzungen der Kapillare mit der Probeflüssigkeit verursacht. Ist dies der Fall, kann mit Hilfe von Korrekturtafeln [14, 15] trotzdem die Grenzflächenspannung berechnet werden.

Mit der Blasendruckmethode wird die *dynamische Grenzflächenspannung* der Flüssigkeit bestimmt, da sich die Grenzfläche ständig neu bildet. Es werden üblicherweise bis zu zehn Blasen pro Sekunde gebildet, so dass schnelle zeitliche Änderungen der Grenzflächenspannung wie zum Beispiel bei tensidhaltigen Lösungen untersucht werden können. Diese Änderungen entsprechen *nicht* den Änderungen, die durch Alterungsprozesse hervorgerufen werden. Sie beschreiben die Diffusionsprozesse der Tenside an die Grenzfläche.

### 2.2.6 Tropfenprofilmethoden

Die Tropfenprofilmethoden bestimmen das Tropfenprofil eines Tropfens oder einer Blase im Gleichgewichtszustand. Zu dieser Gruppe von Methoden gehört die Methode des hängenden Tropfens (*pendant drop*), die des liegenden Tropfens oder die Blasenmethode (*sessile drop or bubble method*) und die Methode des rotierenden Tropfens (*spinning or rotating drop method*). Der große Vorteil der Tropfenprofilmethoden besteht darin, dass sie Grenzflächenspannungen sowohl von gas/flüssig- als auch flüssig/flüssig-Grenzflächen untersuchen können. Sie sind leicht auf die Hochdruck- und Hochtemperaturtechnik adaptierbar.

Das Profil eines Tropfens wird exakt durch die Young-Laplace Gleichung beschrieben (Gleichung 2.14). Sie ist analytisch nicht lösbar. Aus diesem Grund gab es in der Geschichte der Anwendung dieser Methoden viele Näherungsverfahren, die auf empirischen Formeln und Tabellen auf der Grundlage von Messungen basierten. Mit diesen Verfahren ist es möglich, die Grenzflächenspannung nach Messungen von einigen kritischen

Koordinaten des Profils – meist durch Auswertung stark vergrößerter Photographien – zu berechnen. Die Hauptfehlerquelle dieser Methoden liegt in den erzeugten Profilparametern. Als Parameter, die die Tropfenkontur beschreiben, werden zum Beispiel die Wendepunkte der Profilkurve verwendet (*Wendepunktmethode*). Eine weitere stark verbreitete Methode ist die *selected plane methode*. Der Bestimmungsfehler der Tropfenprofilmethoden ist umgekehrt proportional zu den verwendeten Profilparametern. Je mehr Punkte des Tropfenprofils für die Auswertung herangezogen wurden, desto geringer ist der Einfluss der Genauigkeit jedes einzelnen Parameters auf den Gesamtfehler; die Messmethode wird exakter. Da diese Auswertungen sehr zeitaufwändig sind, wird die Tropfenprofilmethode nur bei sonst schlecht zugänglichen Systemen angewendet. Mit der Einführung der Computer rückt die numerische Lösung der Gleichung in den Vordergrund; die berücksichtigte Anzahl von Profilkordinaten pro Tropfenprofil wird immer größer. Durch die rasante Entwicklung im Bereich der digitalen Bildauswertung wird seit Anfang 1980 [16] das gesamte Tropfenprofil ausgewertet. Dank der deutlichen Verbesserung der digitalen Kameras in den vergangenen Jahren können jetzt kommerzielle Systeme mit einer zeitnahen, genauen und zudem vollautomatischen Auswertung der Messungen genutzt werden<sup>1</sup>.

Die theoretischen Grundlagen und das Auswerteverfahren für den hängenden Tropfen werden in Kapitel 2.3 ausführlich behandelt. Im Folgenden wird das Prinzip des rotierenden Tropfens beschrieben.

### 2.2.6.1 Methode des rotierenden Tropfens

Bei dieser Grenzflächenspannungsmessung wird eine Flüssigkeit (*A*) niedriger Dichte in der Flüssigkeit (*B*) mit einer höheren Dichte, die sich in einer zylindrischen Glasröhre befindet, suspendiert (siehe Abbildung 2.3). Durch die horizontale Rotation um die Längsachse wandert der Tropfen in die Mitte des Zylinders. Die Rotation zwingt dem Tropfen eine ellipsoide Form auf. Diesem Zwang wirkt die Grenzflächenspannung entgegen, da sie die Grenzfläche minimiert und eine Kugelgestalt bevorzugt. Der Gleichgewichtszustand wird durch diese beiden entgegengesetzten Kräfte definiert. Die Grenzflächenspannung ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\sigma = \frac{\omega^2 \Delta\rho}{4C}. \quad (2.6)$$

In dieser Gleichung ist  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit und  $C$  der Proportionalitätsfaktor, der nach folgender Gleichung berechnet werden kann:

$$I_0 = \frac{\frac{4}{3}(Cr^3 + 1)}{\sqrt[3]{Cr^3}}. \quad (2.7)$$

---

<sup>1</sup>Firmen: z.B. Krüss, Hamburg und DataPhysics, Filderstadt.

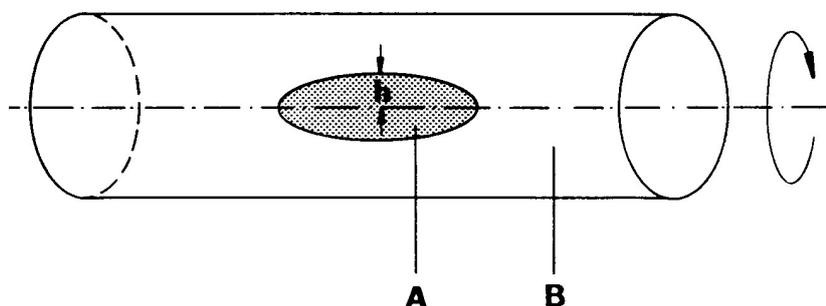


Abbildung 2.3: Rotierender Tropfen,  $A$  und  $B$  entsprechen den beiden Flüssigkeiten,  $h$  der Tropfenhöhe.

$I_0$  ist die Gleichgewichtslänge des rotierenden Tropfens und  $r$  sein Anfangsradius. Bei einer genügend schnellen Rotation nähert sich die Tropfenform einem verlängerten Zylinder an. In diesem Fall ist die Grenzflächenspannung durch die *Vonnegutsche Gleichung* [17] gegeben:

$$\sigma = \frac{1}{4} \omega^2 \Delta \rho r_0^3. \quad (2.8)$$

In dieser Gleichung ist  $r_0^3$  der Radius des verlängerten Zylinders.

Die Methode des rotierenden Tropfens ist gut geeignet, niedrige Grenzflächenspannungen an flüssig/flüssig-Grenzflächen zu ermitteln. Mit ihr ist es möglich, Grenzflächenspannungen von ca.  $0,001 \text{ mN/m}$  schnell und genau zu bestimmen. Flüssigkeiten mit einer hohen Viskosität haben eine zu große Trägheit und sind mit dieser Methode schlecht zu vermessen.

## 2.3 Bestimmung der Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten aus dem Tropfenprofil

In diesem Kapitel wird die Theorie der in Kapitel 2.2.6 beschriebenen Messverfahren hergeleitet. Die Form eines hängenden Tropfens wird durch die Young-Laplace-Gleichung beschrieben. Aus dieser Gleichung (Gleichung 2.14) wird die Fundamentalgleichung, ein Satz von Differenzialgleichungen eines hängenden Tropfens, entwickelt (Gleichung 2.24 und Gleichung 2.25). Diese Gleichungen lassen sich numerisch lösen. Moderne Verfahren der Tropfenprofilmethoden verwenden Mehrkoordinatensysteme als Basis, um die Fehler der Anpassungen so gering wie möglich zu halten. Die verwendete, kommerzielle Software hat die Robust-shape-Methode implementiert (siehe Kapitel 2.3.3.1).

### 2.3.1 Die Young-Laplace-Gleichung

1805 haben Young [18] und Laplace [19] eine Gleichung zur Beschreibung der Kapillarität entwickelt: die *Young-Laplace-Gleichung*. Laplace hat eine Theorie der Grenzfläche für kugelförmige Oberflächen entwickelt, welche von Young für gekrümmte Flächen verallgemeinert wurde.

Die Annahmen der *Laplace-Theorie* sind, dass die Materie sowie die Dichte gleichmäßig verteilt sind und dass es in der Größenordnung der Reichweite der Anziehungskräfte keine Anordnungsstruktur in den Flüssigkeiten gibt. Im Folgenden wird die Herleitung der Young-Laplace-Gleichung skizziert.

Die Form mit dem kleinsten Oberfläche zu Volumenverhältnis liegt in der Kugel vor. Sie besitzt die geringste Grenzflächenenergie  $E$ . Diese wird nach folgender Gleichung aus der Kugelform berechnet:

$$E = 4 \pi r^2 \sigma. \quad (2.9)$$

In dieser Gleichung gibt  $r$  den Radius der Kugel und  $\sigma$  die Grenzflächenspannung wieder. Wird das Volumen um einen kleinen Teil vergrößert, so muss Energie gemäß der Änderung der Grenzflächenenergie aufgewendet werden:

$$dE = 8 \pi r \sigma dr. \quad (2.10)$$

Das Verkleinern des Volumens würde Energie freisetzen. Der Minimierung des Kugelvolumens wirkt der Druck, der in der Kugel herrscht, entgegen. Die Teilchen in der Kugel haben eine um den Binnendruck erhöhte Energie. Diese herrscht im gesamten Kugelvolumen vor:

$$E = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta p. \quad (2.11)$$

Leitet man diese Gleichung nach dem Kugelradius ab, so erhält man:

$$dE = 4 \pi \Delta p r^2 dr. \quad (2.12)$$

Im Gleichgewicht gleicht der Energiegewinn durch das Verringern der Grenzflächen­spannung den Energieverlust durch die Druckerhöhung aus. Durch Gleichsetzen von Gleichung 2.12 mit Gleichung 2.10 erhält man die *Laplace-Gleichung*:

$$\begin{aligned}\Delta p 4 \pi r^2 dr &= 8 \pi r \sigma dr, \\ \Delta p &= 2 \cdot \frac{\sigma}{r}.\end{aligned}\tag{2.13}$$

Diese Gleichung gilt für rotationssymmetrische Körper, wie z.B. Tropfen. Young verallgemeinerte sie für gekrümmte Flächen. Gleichung (2.14) ist als *Young-Laplace-Gleichung* bekannt:

$$\sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta p.\tag{2.14}$$

In dieser Gleichung ist  $\sigma$  die Grenzflächen­spannung,  $R_1, R_2$  sind die Hauptkrümmungsradien der gekrümmten Grenzfläche, und  $\Delta p$  entspricht dem Druckunterschied der beiden Seiten der Grenzfläche.

### 2.3.2 Fundamentalgleichung eines hängenden Tropfens

Abbildung 2.4 zeigt die einem hängenden Tropfen zu Grunde liegende Geometrie auf. Die Symmetrieachse des Tropfens ist die z-Achse. Sie hat ihren Ursprung am Apex (Scheitel) des Tropfens. Senkrecht hierzu liegt die x-Achse in der Papierebene. Das Tropfenprofil in der x,z-Ebene ist somit durch Wertepaare  $(x, z)$  gegeben; der Apex hat die Koordinaten  $(0, 0)$ .

Sind die Krümmungsradien deutlich größer als die Dicke der nicht homogenen Grenzschicht, die die zwei Volumenphasen voneinander trennt, so gilt die Young-Laplace-Gleichung. Falls außer der Erdanziehung keine weiteren Kräfte auf den Tropfen wirken, so ist der Druckunterschied linear von der Auftriebskraft abhängig:

$$\Delta p_z = \Delta p_0 + \Delta \rho g z.\tag{2.15}$$

Hier ist  $\Delta p_0$  die Druckdifferenz am Apex und  $\Delta \rho$  die Dichtedifferenz der beiden Volumenphasen;  $g$  ist die Erdbeschleunigung sowie  $z$  die vertikale Höhe (siehe Abbildung 2.4). Ersetzt man in Gleichung 2.15 die Drücke durch die entsprechenden Young-Laplace-Gleichungen:

$$\begin{aligned}\Delta p_z &= \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{\sin \phi}{x} \right), \\ \Delta p_0 &= \frac{2 \sigma}{R_0},\end{aligned}\tag{2.16}$$

so erhält man:

$$\sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{\sin \phi}{x} \right) = \frac{2 \sigma}{R_0} + \Delta \rho g z.\tag{2.17}$$

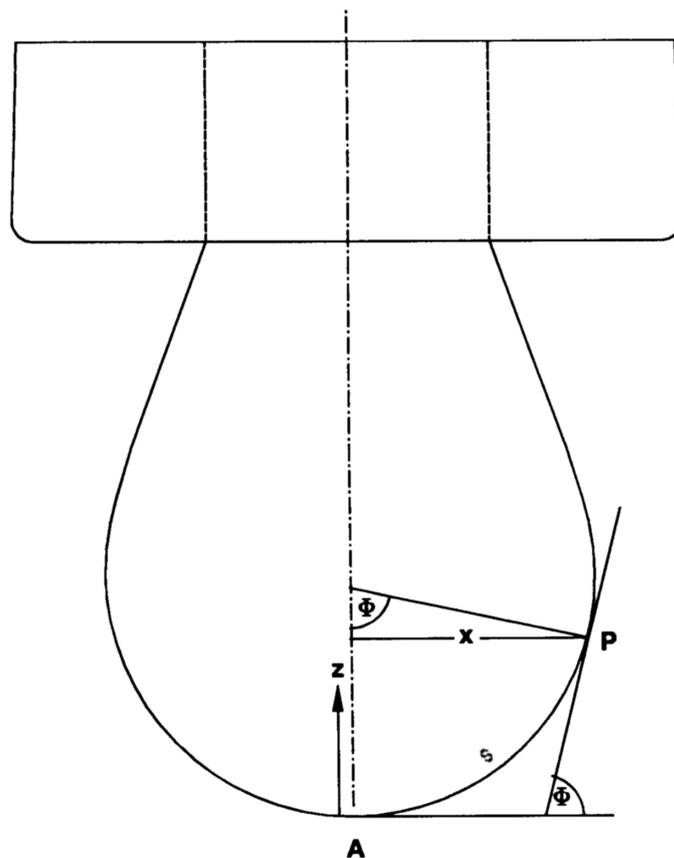


Abbildung 2.4: Geometrie eines hängenden Tropfens.  $A$  entspricht dem Apex,  $P$  ist ein Punkt auf der Tropfenkontur,  $s$  die Bogenlänge und  $x$  der Abstand zur Symmetrieachse ( $z$ -Achse).

In dieser Gleichung ist  $R_1$  der Hauptkrümmungsradius, der in der Papierebene liegt.  $R_2 = \frac{x}{\sin \phi}$  ist derjenige senkrecht zur Papierebene.  $R_0$  ist der Radius am Apex, hier gilt:  $R_0 = R_1 = R_2$ .  $\phi$  ist der Winkel, der sich zwischen der  $z$ -Achse und der Tangente an Punkt  $(x, z)$  einstellt.

Mathematisch kann man die Grenzfläche korrekt mit einer dreidimensionalen Gleichung  $f(x, y) = 0$  beschreiben. Da im Idealfall der Tropfen rotationssymmetrisch ist, kann das Profil aber mit zwei Funktionen der Bogenlänge ( $s$ ) exakt beschrieben werden:

$$\begin{aligned} x &= x(s), \\ z &= z(s). \end{aligned} \tag{2.18}$$

Unter der Annahme der Rotationssymmetrie ist die  $yz$ -Ebene auch die Spiegelebene des Tropfenprofils. Die Analyse der Tropfenkontur kann somit auf eine Hälfte der  $xz$ -Ebene

beschränkt werden. Die Funktionen  $(x(s), z(s))$  ergeben jeweils nur einen Wert für eine Bogenlänge. Aus geometrischen Überlegungen kann man folgende Differenzialgleichungen ableiten:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{ds} &= \cos \phi, \\ \frac{dz}{ds} &= \sin \phi.\end{aligned}\tag{2.19}$$

Der erste Hauptradius  $R_1$  ist definiert als die Änderung des Winkels  $\phi$  mit der Bogenlänge  $s$ :

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d\phi}{ds}.\tag{2.20}$$

Setzt man Gleichung 2.20 in Gleichung 2.17 ein und gruppiert um, so erhält man Gleichung 2.21:

$$\frac{d\phi}{ds} = \frac{2}{R_0} + \frac{\Delta\rho g}{\sigma} z - \frac{\sin \phi}{x}.\tag{2.21}$$

Zusammen mit den Gleichungen 2.19 und den Randbedingungen des Apex:

$$x(0) = z(0) = \phi(0) = 0\tag{2.22}$$

erhält man ein Gleichungssystem aus drei Differenzialgleichungen für  $x, z$  und  $\phi$  in Abhängigkeit der Bogenlänge  $s$ . Dieses System ist nicht geschlossen analytisch lösbar. Es kann mit verschiedenen numerischen Algorithmen berechnet werden. Für eine numerische Bestimmung ist es besser, Gleichung 2.21 in eine dimensionslose Form zu überführen, um Rechenzeit zu sparen. Hierzu definiert man:

$$\begin{aligned}X &= \frac{x}{a}; & Z &= \frac{z}{a}; & S &= \frac{s}{a} \\ B &= \frac{R_0}{a}; & a &= \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta\rho g}}.\end{aligned}\tag{2.23}$$

$X, Z$  und  $S$  sind die jeweiligen dimensionslosen Formen der Variablen  $x, z$  und  $s$ .  $B$  ist ein dimensionsloser Formparameter des hängenden Tropfens, und  $a$  wird üblicherweise als *Kapillarkonstante* bezeichnet. Die Gleichung 2.21 für die Tropfenkontur in der dimensionslosen Form lautet dann:

$$\frac{d\phi}{dS} = \frac{2}{B} - Z - \frac{\sin \phi}{X}.\tag{2.24}$$

Die dimensionslosen  $X$ - und  $Z$ -Koordinaten lassen sich aus Gleichung 2.24 analog Gleichung 2.19 bestimmen:

$$\frac{dX}{dS} = \cos \phi; \quad \frac{dZ}{dS} = \sin \phi.\tag{2.25}$$

Die Randbedingungen am Apex werden entsprechend skaliert:

$$\begin{aligned} X = Z = S = \phi &= 0, \\ \frac{\sin \phi}{X} &= \frac{1}{B}. \end{aligned} \tag{2.26}$$

Aus Gleichung 2.23 entnimmt man, dass die Grenzflächenspannung  $\sigma$  bei bekannter Dichtedifferenz aus dem relativen Größenverhältnis  $a$  des gemessenen Tropfens zu dem entsprechenden theoretischen dimensionslosen Tropfenprofil berechnet werden kann. Zusammen mit den Randbedingungen (Gleichung 2.26) ist Gleichung 2.24 und Gleichung 2.25 die *Fundamentalgleichung* oder die *Systemgleichung* eines hängenden Tropfens.

Der Computer kann ein dimensionsloses Tropfenprofil mit vorgegebenem Formparameter  $B$  über ein Integrationsverfahren berechnen. Durch Multiplikation dieses dimensionslosen Profils mit der Kapillarkonstante  $a$  erhält man ein theoretisches dimensionales Tropfenprofil. Vergleicht man das gemessene mit den für verschiedene Werte von  $B$  und  $a$  berechneten Profilen, so kann man dasjenige ermitteln, welches mit dem gemessenen optimal übereinstimmt. Unter der Annahme, dass das gemessene gleich dem ermittelten Profil ist, kann man bei bekannter Dichtedifferenz die Grenzflächenspannung berechnen. Das Problem der Bestimmung der Grenzflächenspannung besteht also in dem schnellen und exakten Erfassen des realen Tropfenprofils und dessen theoretischer Anpassung. Diese Aufgabe übernimmt in dieser Arbeit ein kommerzielles Software-Paket. Im Folgenden Kapitel wird seine Funktionsweise kurz beschrieben.

### 2.3.3 Verfahren der Tropfenprofilmethoden

Zur Bestimmung der Grenzflächenspannung aus dem Tropfenprofil sind verschiedene Verfahren entwickelt worden. Sie unterscheiden sich in der Anzahl der verwendeten Messpunkte und der erforderlichen Computerrechenzeit. Die ältesten Auswertungen nach diesem Verfahren sind die *Selected-Plane-Methode* [11] und die *Wendepunktmethode* [11]. Mit beiden Methoden kann man über die Bestimmung von zwei tropfenspezifischen Größen die Grenzflächenspannung berechnen. Diese beiden Methoden wurden vor der Computerunterstützung entwickelt. Die aus diesen beiden Parametern resultierende Grenzflächenspannung kann in Tabellen nachgeschlagen werden. Im Gegensatz hierzu sind die anderen Verfahren als sogenannte *Mehrkoordinatenverfahren* bekannt. Für sie ist eine computergestützte Auswertung sinnvoll. Die Grenzflächenspannung wird durch verschiedene Anpassungsalgorithmen der Fundamentalgleichung an die gemessene Tropfenkontur ermittelt. Algorithmen, die in der Literatur verwendet wurden, sind:

- *exhaustive searching* [20],
- *Newton-Raphson-Methode* [21] und
- *Robust-Shape-Methode* [22].

Der Vorteil der Mehrkoordinatenmethoden liegt darin, dass bei gleicher Genauigkeit der Konturbestimmung die Mittelung über viele Profilpunkte zu einem kleineren statistischen Fehler in der Bestimmung der Grenzflächenspannung führt. Generell gilt: Je mehr Profilpunkte ausgewertet werden, desto kleiner ist der Bestimmungsfehler.

Für die Auswertung der Messungen dieser Arbeit wurde auf ein kommerzielles Computerprogramm zurückgegriffen, welches die Robust-Shape-Methode verwendet. Sie ist eine statistische Methode, die zuerst von Anastasiadis [22] zur Auswertung von Tropfenprofilen von hängenden Tropfen verwendet wurde. Im folgenden Abschnitt wird diese Methode kurz beschrieben, für eine genauere Beschreibung der Mehrkoordinatenverfahren sei auf die Arbeit von B. Song [23] und J. Springer [24, 25] verwiesen.

### 2.3.3.1 Robust-Shape-Methode

Die Grundidee der Mehrkoordinatenverfahren besteht darin, ein dimensionsloses, theoretisches Tropfenprofil ( $P_t$ ) mit dem gemessenen ( $P_e$ ) zur Deckung zu bringen. Das dimensionslose Tropfenprofil wird mit Gleichung 2.27 in ein dimensionales Profil transformiert:

$$\begin{pmatrix} x_T \\ z_T \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} x_t \\ z_t \end{pmatrix}. \quad (2.27)$$

In dieser Gleichung steht der Index ( $_T$ ) für das dimensionale Profil, ( $_t$ ) für das dimensionslose.  $a$  ist die schon erwähnte Kapillarkonstante. Als Bezugspunkt der beiden Tropfenprofile wird der Apex des Tropfens verwendet. Für jeden Koordinatenpunkt auf  $P_e$  wird ein Punkt auf  $P_T$  so ausgesucht, dass der Vektor vom Ursprung aus zu diesem Punkt die gleiche Steigung bezüglich der jeweiligen Symmetrieachse besitzt. Mit anderen Worten: Der ausgesuchte Punkt auf  $P_T$  ist geometrisch vergleichbar, kongruent mit dem Punkt auf  $P_e$ . Nacheinander werden nun

- der **Winkel**, mit dem die beiden Profile gegeneinander verdreht sind,
- die **Kapillarkonstante a** Gleichung 2.27,
- der **Formparameter B**, Gleichung 2.23,
- das **Aspektenverhältnis<sup>2</sup>** und
- die genaue Position des **Tropfenscheitelpunktes** berechnet.

Die einzelnen Größen werden nach der *robusten Mathematik* über das Bilden des Medians<sup>3</sup> bestimmt. Nach diesem Verfahren wird die Grenzflächenspannung als Optimierungsfunktion einer Fehlergleichung ermittelt. Diese Methode ist sehr stabil gegenüber Messstörungen, da diese bei der Mittelung nicht berücksichtigt werden.

<sup>2</sup>Das Aspektenverhältnis entspricht dem Höhe-zu-Breiteverhältnis der Kamera-Pixel

<sup>3</sup>*Median* = mittlerer Wert (oder – bei einer geraden Anzahl von Messpunkten – das arithmetische Mittel der beiden Werte in der Mitte) einer nach ihrer Größe sortierten Wertemenge.

## 2.4 Zeitliche Änderung der Grenzflächenspannung

Die Methode des hängenden Tropfens zählt zu den statischen Methoden. Bei statischen Methoden ändert sich die Grenzflächenspannung im Gegensatz zu den dynamischen Methoden während der Messung nicht. Aber auch bei den statischen Methoden können sich die Messwerte über einen längeren Zeitraum ändern. Bei der Bestimmung der Grenzflächenspannung nach der Methode des hängenden Tropfens wird dieses Phänomen in der Literatur als Tropfenalterung (*ageing effects*) bezeichnet [26]. Im Folgenden wird die Tropfenalterung im  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -System bei vorgesättigtem Kohlendioxid diskutiert.

Bei der Methode des hängenden Tropfens können alle Prozesse, die die Oberfläche des Tropfens beeinflussen, einen Anteil an der Tropfenalterung haben. Abbildung 2.5 zeigt einen verallgemeinerten und idealisierten Verlauf der Grenzflächenspannung. Dieser kann in drei Bereiche (**A**, **B** und **C**) aufgeteilt werden. Auch im binären System konnten diese Bereiche gefunden werden (siehe Abbildungen 2.6 und 2.7). Die Bestimmung der statischen Grenzflächenspannung nach der Methode des hängenden Tropfens sollte in Abschnitt B stattfinden.

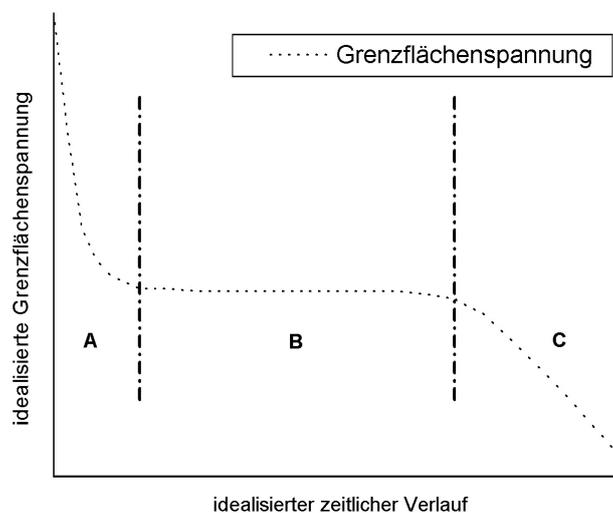


Abbildung 2.5: Theoretischer Verlauf der Grenzflächenspannung mit der Zeit.

**Bereich A** Im ersten Abschnitt haben die schnellen Prozesse den größten Einfluss auf den Verlauf der Grenzflächenspannung. Zu ihnen zählen die Diffusion, die chemische Reaktion und die Konvektionsströme. Eine Druckerhöhung oder zusätzliches

Wasser führen zu einem nicht vollständig gesättigten Wassertropfen<sup>4</sup>. Durch die Diffusion wird das Verteilungsgleichgewicht zwischen beiden Phasen wieder hergestellt. Diese Diffusionsprozesse sind für die Wasserphase laut Kögel [27] innerhalb [0–10] min abgeschlossen. Die Sättigung des gesamten Kohlendioxids dauert viel länger, hat aber aus zwei Gründen keinen messbaren Einfluss. Erstens löst sich aufgrund seiner geringen Löslichkeit in komprimiertem Kohlendioxid sehr wenig Wasser und ändert die Dichte des Kohlendioxids somit kaum, und zweitens ist durch den hohen Dampfdruck oberhalb gekrümmter Flächen die unmittelbare Umgebung des Tropfens mit Wasser gesättigt. Die chemische Reaktion, die Bildung von Kohlensäure, ist in dem  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -System eng mit der Diffusion verbunden. Diese Veränderung der Zusammensetzung der Tropfenphase hat einen großen Einfluss auf die Grenzflächenspannung, da die Struktur der Grenzfläche sehr leicht durch andere Moleküle gestört werden kann. Diese Störung führt zu einer Erniedrigung des Messwertes.

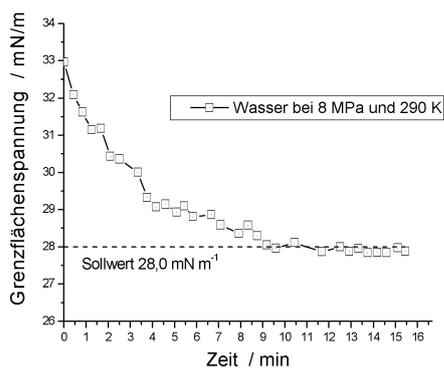


Abbildung 2.6: Verlauf der Grenzflächenspannung: Bereich A und B, schnelle Prozesse.

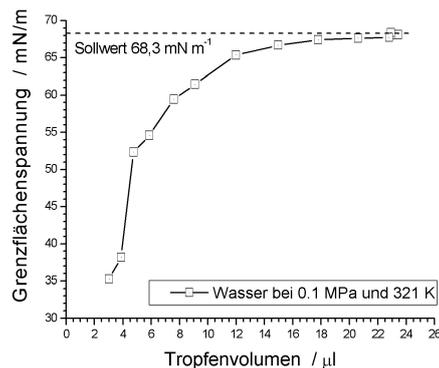


Abbildung 2.7: Verlauf der Grenzflächenspannung: Bereich C, Einfluss der Volumenänderung.

**Bereich B** In diesem Abschnitt ist der Messwert nahezu konstant. Die schnellen Prozesse sind bereits abgeklungen, und manche Langzeiteffekte können sich noch nicht deutlich auswirken.

**Bereich C** Hier wirken sich die langsamen Effekte aus, welche in der Literatur als Alterungsprozesse bezeichnet werden. Zwei nachgewiesene Prozesse werden im nächsten Kapitel beschrieben.

<sup>4</sup>Bei einer Druckerniedrigung reißt der Wassertropfen ab, da sich die Auftriebskraft verringert.

### 2.4.1 Alterungsprozesse

Die Alterungsprozesse wurden untersucht, um deren Einfluss auf die Bestimmung der Grenzflächenspannung minimieren zu können. Zwei Prozesse wurden für das  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -System gefunden:

- die **Korrosion** und
- die **Verdunstung**.

**Die Korrosion.** Für eine Mischung von Wasser und Kohlendioxid hat Toews [28, 29] je nach Druck einen pH-Wert von [1–3] bestimmt. Dieses saure Milieu kann die Legierungsbestandteile, welche in den Edelstahlkapillaren enthalten sind, lösen; es bilden sich Metallcarbonate. Diese haben eine schwammartige Struktur. Nach langem Warten sind im Wassertropfen schneeflockenartige Strukturen, die etwas schwerer als Wasser sind, aufgetreten: Sie konnten nicht isoliert und analysiert werden. Da der Tropfen im Gegenlicht aufgenommen wird, ist auch die Farbe der Partikel unbekannt. Die Strukturen waren so klein, dass sie mit bloßen Auge nicht zu erkennen waren. Diese Strukturen wurden sowohl in dem  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -System als auch im  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ –Tensid-System bemerkt.

**Die Verdunstung.** Über einer positiv gekrümmten Grenzfläche ist der Dampfdruck stets größer als über einer ebenen. Aus diesem Grund ist der Tropfen mit der Umgebung nicht im Gleichgewicht; er wird mit der Zeit immer kleiner. Bei gegebener Kapillarengröße verliert der Tropfen somit immer weiter seine tropfenförmige Gestalt, und die Auswertungssoftware ermittelt falsche Grenzflächenspannungswerte. In Abbildung 2.7 ist diese Abhängigkeit der Grenzflächenspannung vom Tropfenvolumen dargestellt. Bei den angegebenen Druck- und Temperaturwerten liegt der Sollwert bei  $68,3 \text{ mN/m}$  [30]. Der Tropfen ist etwa  $24,5 \mu\text{l}$  groß. Der Effekt der Verdunstung war bei höheren Temperaturen im System  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  besonders ausgeprägt.

Der Einfluss dieser Effekte konnte nicht quantifiziert werden. Diese Alterungsprozesse sind ein Grund für die große Bandbreite der Messdaten in der Literatur [31] (siehe Kapitel 4.2.3). In Kapitel 4.1.1 wird eine Messprozedur entwickelt, die sowohl die schnellen Prozesse wie auch die Alterungsprozesse bei den hier verwendeten Messbedingungen weitestgehend unterdrückt.

Die angesprochenen zeitlichen Änderungen wurden im  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -System bestimmt. Für das  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ –Tensid-Systeme ist die diffusionskontrollierte Änderung der Grenzflächenspannung 1967 von Neumann [32] ausführlich behandelt worden. Neumann hat auch semi-empirische Gleichungen zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung beschrieben. Für sehr niedrige Tensidkonzentrationen ( $c \approx 16 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) kann das Einstellen des Gleichgewichts bis zu fünf Stunden dauern.



# Kapitel 3

## Beschreibung der Messaufbauten

*In diesem Kapitel werden die beiden verwendeten Apparaturen (PeDro I) und (PeDro II), welche im Rahmen dieser Arbeit geplant und gebaut wurden, beschrieben. Der Name PeDro ist ein Akronym für die angewandte Messmethode: Pendant Drop. Beide Geräte sind für einen Druckbereich von  $[0-20]$  MPa und für Temperaturen bis  $350$  K ausgelegt. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen durch das jeweils verwendete Wärmeübertragungsmedium zur Temperierung. Die Temperaturstabilität im Luftthermostat (PeDro I) ist schlecht, da er sehr träge auf Temperaturänderungen reagiert. Diese Schwankungen erhöhen den Messfehler. Eine zweite Apparatur (PeDro II) mit Flüssigkeitsthermostat wurde aufgebaut, um den Einfluss der Temperaturschwankungen zu unterdrücken. Im ersten Abschnitt wird die Apparatur PeDro II beschrieben. Der darauf folgende beschäftigt sich mit den Unterschieden zu PeDro I. Die Apparatur PeDro Ineu ist der Nachfolger von PeDro I. Hier wurde der Lufterhitzer durch einen Kryostaten ersetzt. So können auch Temperaturen unterhalb Raumtemperatur eingestellt werden, und die Regulierung der Temperatur unterliegt geringeren Schwankungen. Anschließend wird die Kalibrierung der Apparatvolumina und der verwendeten Probeschleifen vorgestellt.*

*In Kapitel 3.3 wird das Computerprogramm PeDro.exe beschrieben, welches die Messdaten vollautomatisch aufnimmt. Die verwendete Messprozedur wird für das  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -System in Kapitel 4.1 und für das  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Tensid-System in Kapitel 5.2 beschrieben.*

## 3.1 Aufbau PeDro I und PeDro II

### 3.1.1 Beschreibung von PeDro II

Abbildung 3.1 und 3.2 zeigen die jeweiligen Skizzen der verwendeten Apparaturen. Die Messungen des ternären Systems ( $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O--Tensid}$ ) wurden mit der Apparatur PeDro I durchgeführt. Hier sind im Fluidkreislauf zwei Dosierventile (V5 und V6) für die Zudosierung der Tensidlösung integriert. Mit beiden Apparaturen wurde die Grenzflächenspannung  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  vermessen.

Jede Apparatur und die dazugehörigen Messgeräte wie zum Beispiel die Temperierung sind in einem Stahlgestell aufgebaut. Zentrale Einrichtungen sind die Druckerzeugung, die Abgasentsorgung und das optische System. In einem Messturm sind die Messbrücken für Temperatur und Druck sowie der Computer mit der Mess- und Regeltechnik untergebracht. Die Auswertung der Messungen findet an einem zweiten Computer statt, der über ein Intranet an das Messsystem angeschlossen ist.

Beide Apparaturen teilen sich in folgende fünf Teilsysteme auf:

- den **Messautoklav**,
- den **Fluidkreislauf**,
- das **optische System**,
- die **Temperierung** und
- die **Auswertungssoftware**, siehe Kapitel 3.3.

**Der Messautoklav.** Zwei gegenüber liegende Leuko-Saphirgläser ( $r = 6$  mm, Sitec, Schweiz) erlauben es, den Tropfen im Gegenlicht zu beobachten. In diesen Sichtbereich ragt auch die Messkapillare (Außendurchmesser:  $1/16$  " ), welche an der Spitze auf  $0,8$  mm abgedreht wurde. An dieser Spitze wird der Wassertropfen aufgehängt. Das 3-Wege-2-Positionsventil V4 (C3UW, Valco, Schweiz) schließt die Messkapillare vom Wasserreservoir ab. Der Tropfen wird idealerweise so groß erzeugt, dass seine Gewichtskraft gerade durch die Grenzflächenspannung ausgeglichen wird. Eine weitere Volumenvergrößerung würde dann zum Abreißen des Tropfens führen. Aus diesem Grund wurde ein 3-Wege-2-Positionsventil verwendet, da dies im Gegensatz zu herkömmlichen Feindosierventilen verdrängungsfrei absperrt. Neben der eigentlichen Messkapillare sind in der Messzelle auch noch ein Widerstandsthermometer (PT100, Thermocoax, Hamburg) und ein Hochpräzisionsdrucksensor (8201-5200-H021A, Anzeigegerät 9180-V3010, burster, Gernsbach) in der unmittelbaren Nähe des Tropfens eingebaut. Die Anschlüsse an den Fluidkreislauf sind so angeordnet, dass die Messzelle von unten nach oben durchströmt wird. Durch diese Strömungsrichtung ist eine Fixierung einer schweren Phase, z.B. einer

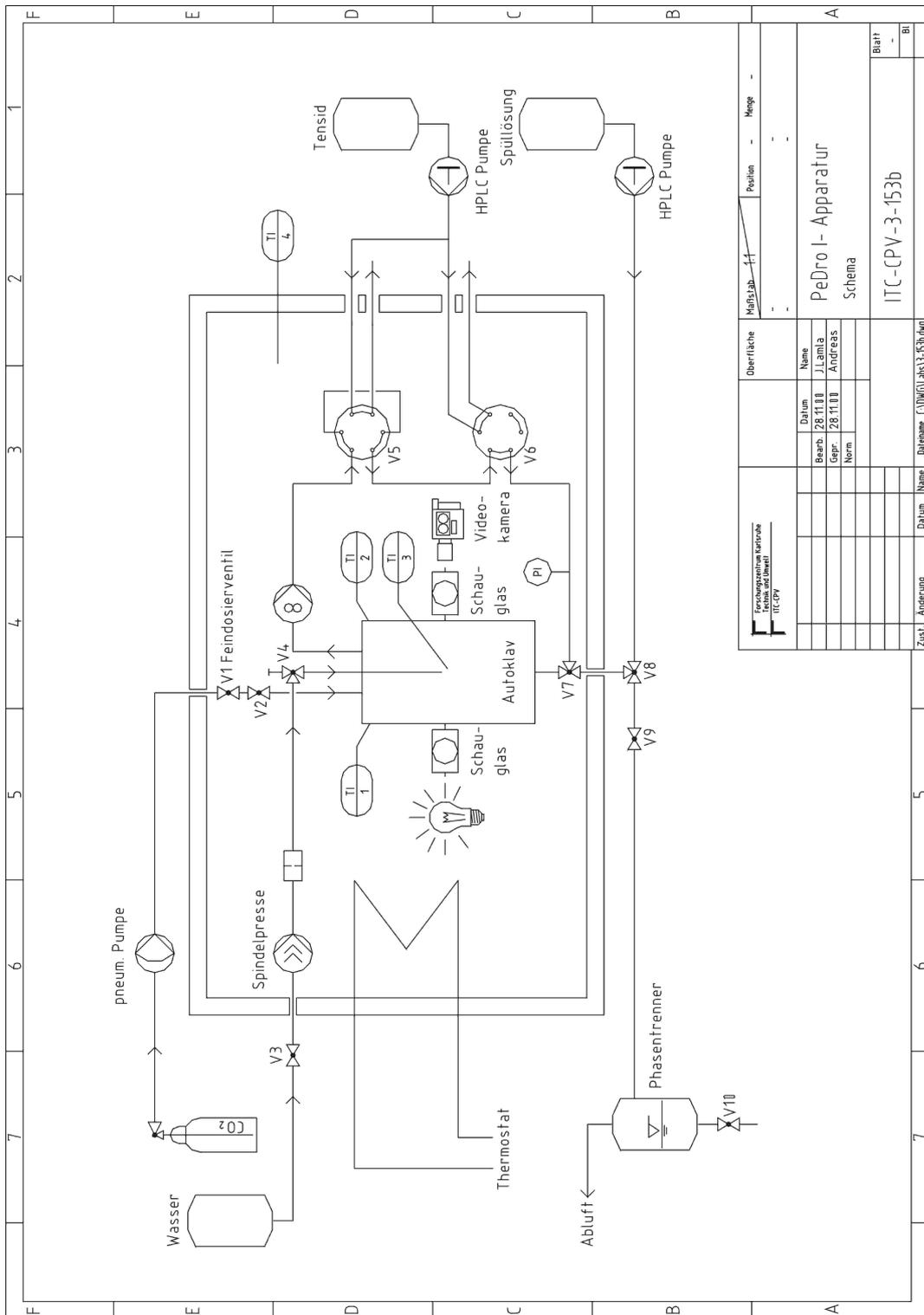
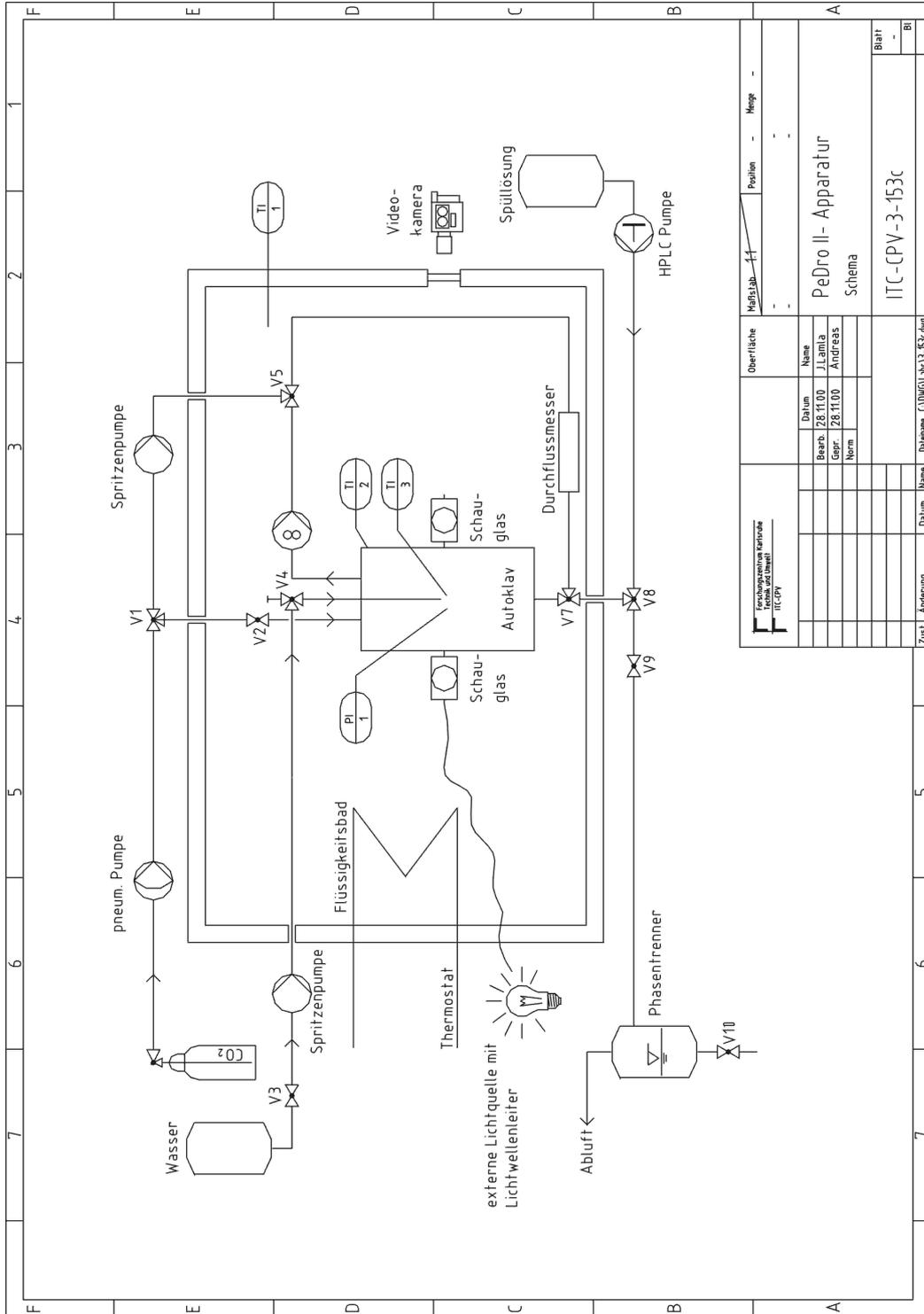


Abbildung 3.1: Skizze der Apparatur Pedro I.

<b>F</b> Forschungsinstitut für Technische Chemie ITC-CPV	Oberfläche: _____	Maßstab: 1:1	Menge: -
	Name: J. Lamla Bearb.: 28.11.00 Gepr.: 28.11.00	Pedro I-Apparatur Schema	
	Datum: _____ Norm: _____	ITC-CPV-3-153b	
	Zust.: _____ Änderung: _____ Datum: _____ Dateiname: C:\DW\Files\153b\04\	Blatt: - Bl.: -	



<b>Forschungsinstitut für ITC-CPV</b>		Oberfläche: <u>ITC-CPV</u>		Maßstab: <u>1:1</u>		Position: <u>-</u> Menge: <u>-</u>	
Name: <u>J.Lamla</u> Name: <u>Andreas</u>		Datum: <u>28.11.00</u> Datum: <u>28.11.00</u>		Name: <u>Pedro II-Apparatur</u> Schema			
Norm: <u>-</u>		Blatt: <u>-</u>		ITC-CPV-3-153c			
Zust.: <u>-</u> Änderung: <u>-</u> Datum: <u>-</u>		Name: <u>(U)MÜL/353/353/353</u>		Blatt: <u>-</u> Blatt: <u>BI</u>			

Abbildung 3.2: Skizze der Apparatur Pedro II .

Wasserphase, im Autoklaven sichergestellt. Hierdurch sind Messungen von z.B. mit Wasser gesättigtem Kohlendioxid durchführbar, ohne dass zusätzlich ein Sättiger eingebaut werden muss.

**Der Fluidkreislauf.** Er verbindet die Apparaturkomponenten, die nicht in den Messautoklaven integriert werden konnten. Beim Fördern mit der Zahnradpumpe (1850C, Micropumps, Merck Eurolab, Bruchsal) kann somit die gesamte Apparatur durchspült werden. Dies ist für eine schnelle Homogenisierung der fluiden Phase bezüglich Druck und Temperatur wichtig. Dieses Kapillarsystem ist so aufgebaut, dass das Totvolumen möglichst gering ist, wodurch das Reinigen stark vereinfacht wird.

**Das optische System.** Es besteht aus einer linearen Anordnung von Lichtquelle, Tropfen und Digitalkamera. Die Lichtquelle muss stark diffus sein, um einen gleichmäßigen Schattenwurf des Tropfens zu gewährleisten. In der Apparatur PeDro II wird eine Kaltlichtquelle (KL 1500 LCD, Schott, Wiesbaden) mit Spezialadapter für die Befestigung an einem Sichtfenster der Messzelle benutzt. Da die gute Auflösung der Messoptik die einzelnen Glasfasern des Lichtwellenleiters sichtbar macht, ist ein Milchglas als Diffusor eingebaut. Die Tropfen, welche etwa einen Durchmesser von [2-5] mm haben, werden mit einem Mikroskop (K2-Long distance microscope, ISCO-OPTIC, Göttingen) formatfüllend auf den  $\frac{2}{3}$ "-CCD-Chip der Digitalkamera (CCD 350 SW, LINOS Photonics GmbH, Göttingen) abgebildet. Je nach Tropfenvolumen wurde eine bis zu 200fache Vergrößerung eingestellt. Die Optik kann mit einer gewichtsfrei gelagerten Hebevorrichtung auf die Höhe des Tropfens ausgerichtet werden. Über die Graphikkarte (Falcon eagle, IDS-imaging, Obersulm) wird das Bild in den Computer eingelesen und mit dem Software Paket SCA22 (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt) ausgewertet. Die Berechnung der Grenzflächenspannung aus diesen Tropfenbildern wurde in Kapitel 2.3 behandelt.

**Die Temperierung.** Bis auf die Dosiereinrichtungen für das komprimierte Kohlendioxid (pneumatische Pumpe, PM-101, NWA, Lörrach und Spritzenpumpe, 500D, Axel Semrau GmbH, Sprockhövel) und für das Wasser (Spritzenpumpe, 100DX, Axel Semrau GmbH, Sprockhövel) ist die gesamte Apparatur in einem Flüssigthermostat untergebracht, dessen Temperatur durch einen Thermostaten (C35-N6, Haake, Bruchsal) auf  $\pm 0,05$  K geregelt wird. Das Flüssigkeitsbad ist eine Plexiglasbox mit 70 l Fassungsvermögen. Hierdurch ist sichergestellt, dass die Wärmekapazität des Bades größer ist als die der enthaltenen Apparaturteile; eine Voraussetzung für ideale Temperierung. Dieses Bad steht seinerseits in einer Isolierbox aus 6 cm Styrodur mit einem 2 cm dicken Holzrahmen. Das Gewicht des gesamten Flüssigkeitsbades wird von einem Stahlgestell getragen. Dieses ist fest mit dem Deckel der Thermobox verbunden. Durch eine Öffnung in diesem Deckel sind die externen Geräte wie die Schrittmotoren für die Valco-Ventile, der Rührer usw. angeschlossen. Die Kühlmitteloberfläche ist mit Isolierkugeln abgedeckt, und der Luftraum darüber ist zusätzlich durch einen Deckel von der Umgebung isoliert.

Um keinen großen Wärmeeintrag über die Befestigung des Messautoklavs oder der Ventile zu haben, sind sie alle auf einer Platte montiert, welche an drei Gewindestangen mit dem Stahlgestell verbunden ist. Für Montagearbeiten an der Apparatur kann das Flüssigkeitsbad nach unten abgelassen werden. Die Apparatur ist dann frei zugänglich.

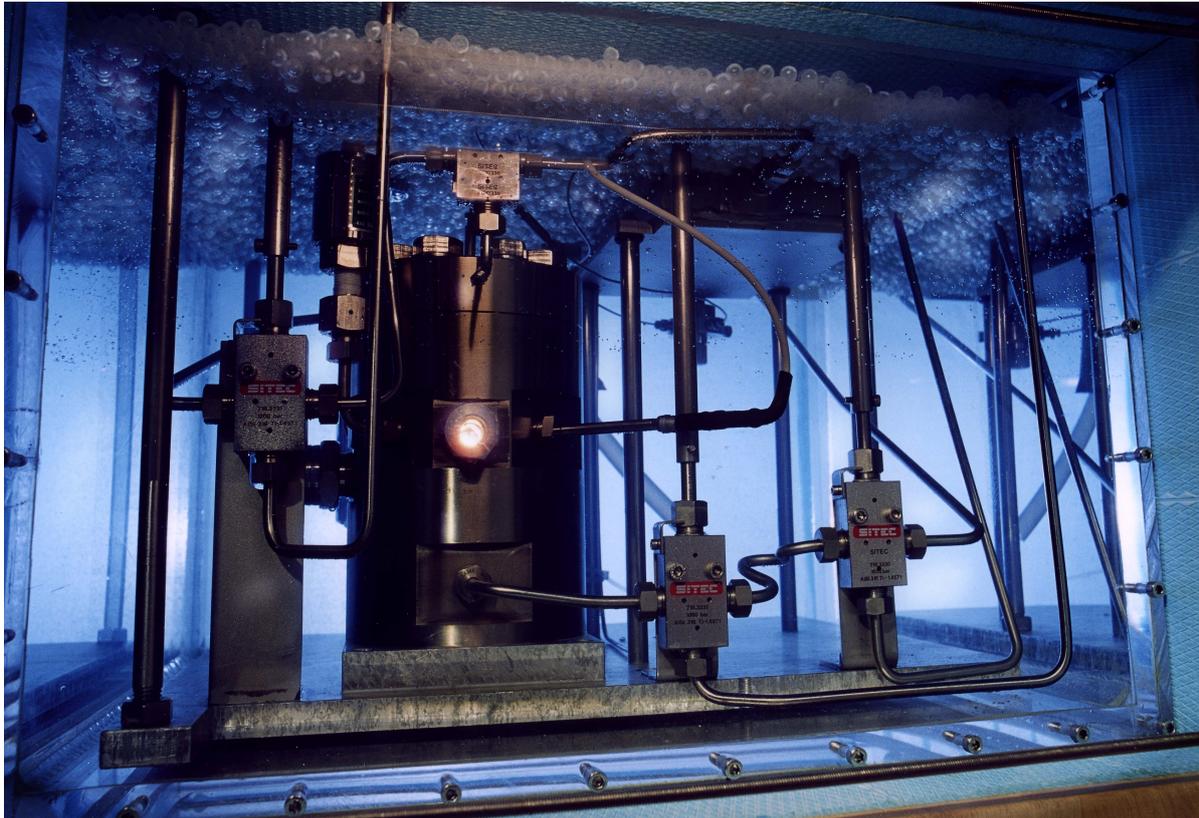


Abbildung 3.3: Flüssigkeitsbad Apparatur der PeDro II. Zu sehen ist die Befestigungsplatte, auf der der Autoklav und drei Ventile verschraubt sind. Rechts vom Sichtfenster ist der Temperaturfühler, der in der Nähe des Tropfens angebracht ist, zu erkennen.

### 3.1.2 Unterschiede der Apparaturen

In Tabelle 3.1 sind die Unterschiede zwischen den beiden Apparaturen tabellarisch aufgeführt. Der maßgebliche Unterschied liegt im verwendeten Temperierbad. Die Verwendung eines Flüssigkeitsbades hat hauptsächlich zwei Vorteile: eine bessere Temperaturstabilität und einen größeren Messbereich. Die Steuersoftware und das optische System sind bei beiden Apparaturen identisch.

Tabelle 3.1: Unterschiede der verwendeten Apparaturen.

<i>Gerät</i>	<i>PeDro I / PeDro Ineu</i>	<i>PeDro II</i>
Thermostat	isolierter Luftthermostat	isoliertes Flüssigkeitsbad
Wärmetauscher	Lufterhitzer (10 000S, Leister, CH) / Thermostat	Thermostat
Wärmetransport	Luft	entsalztes Wasser
Volumen <sup>1</sup> / ml	72,5 / 73,8	189,5
Tensidzugabe	Interne Probeschleife	—
Wasserdosierung	Spindelpresse (720.000, Sitec, Schweiz)	Spritzenpumpe
Drucksensor	50±0,05 MPa	20±0,002 MPa
Lichtquelle	Leuchtstoffröhre, 60 W	Kaltlichtquelle, 150 W

Während der Arbeit wurde auch die Apparatur PeDro I umgebaut. Vorhandene kleinere Totvolumina im Fluidkreislauf wurden durch den Einbau von Durchgangsventilen (siehe Abbildung 3.1) eliminiert. Hierdurch hat sich das Volumen der Apparatur leicht geändert. Deshalb sind in Tabelle 3.1 zwei Werte für das Apparatevolumen von PeDro I angegeben.

Aufgrund der besseren Temperierung führt die Apparatur PeDro II zu genaueren Messwerten. Sowohl der Temperaturbereich unter Raumtemperatur als auch der Sprung der Grenzflächenspannung am Satttdampfdruck des Kohlendioxids konnten mit dieser Apparatur besser vermessen werden. Außerdem wurden in dieser Apparatur keine Tenside vermessen, so dass eine Rückverschmutzung der Apparatur von vornherein ausgeschlossen war. Da beide Apparaturen innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Messwerte der Grenzflächenspannungen liefern, wird im folgenden Text nicht weiter zwischen ihnen unterschieden.

---

<sup>1</sup>Die angegebenen Volumina entsprechen den jeweiligen Volumen des Hochdruckbereichs bei geschlossenen Ventilen V2, V4 und V7. Sie werden zur Berechnung der Konzentration der Tenside benötigt (siehe Kapitel 5.2.1).

## 3.2 Kalibrierung der Einzelkomponenten

Zur Bestimmung des Einflusses der Tenside auf die Grenzflächenspannung muss die Tensidkonzentration im Autoklaven bekannt sein. Hierzu werden das Volumen des Autoklavens und der Probeschleifen bestimmt. Das Autoklavenvolumen wurde mit zwei verschiedenen Methoden bestimmt, die innerhalb der Fehlergrenzen das gleiche Volumen ergaben.

### 3.2.1 Kalibrierung des Apparatevolumens

Die Bestimmung des Volumens der entsprechenden Apparatur wurde auf zwei verschiedene, unabhängige Weisen durchgeführt. Beide Verfahren verwenden den Druckabfall, der sich nach der Expansion einer Probegasmenge in der Apparatur ergibt. Das erste nutzt die Virialgleichung, um direkt das Volumen mit einer Iterationsfunktion zu ermitteln. Das zweite Verfahren berechnet das Volumen über die Dichte. Beide Varianten führen innerhalb der Fehlergrenzen zu dem gleichen Ergebnis. Im experimentellen Teil ist der Messwert der Iterationsmethode verwendet worden.

Die Druckdifferenz wird bestimmt, indem ein zweiter Autoklav (ATest) mit bekanntem Volumen ( $V_T = 44$  ml) mit der Apparatur verbunden wird. Dieser ist mit Stickstoff gefüllt. Mit Hilfe einer Differenzwägung des evakuierten (Ölrotationspumpenvakuum) und gefüllten ( $N_2$ , 5.0, Messer Griesheim) Autoklavens wird die enthaltene Gasmenge bestimmt ( $n_T$ ). Der Druck im Autoklaven wird mit einem Präzisionsdruckmesser gemessen. Nach mehrmaligem Spülen der Apparatur mit Stickstoff werden beide Autoklaven miteinander über eine Hochdruckverschraubung verbunden und das Gas in das Gesamtsystem entspannt. Die Druckdifferenz ( $p_{PeDro}$ ) ergibt sich aus dem Raumdruck zu Beginn und dem sich einstellenden Systemdruck nach der Expansion.

#### 3.2.1.1 Iterationsverfahren unter Verwendung der Virialgleichung

Falls Druck, Temperatur und Teilchenanzahl eines Behälters bekannt sind, kann man über ein Gasgesetz sein Volumen berechnen. Die Virialgleichung 3.1 berücksichtigt Abweichungen vom idealen Verhalten bei höheren Drücken. Sie wird zur Ermittlung des Apparatevolumens verwendet:

$$p = \frac{nRT}{V} \cdot \left( 1 + B \frac{n}{V} + C \frac{n^2}{V^2} \right). \quad (3.1)$$

Löst man diese Gleichung nach dem Volumen  $V$  auf, so erhält man eine kubische Gleichung, deren einzige reelle Lösung Gleichung 3.2 darstellt.

$$V = \frac{1}{6} (2d + M + N) \quad (3.2)$$

mit

$$M = \frac{\sqrt[3]{16} \cdot d (d + 3Bn)}{\left( D + \sqrt{-4d^3 (d + 3Bn)^3 + (D)^2} \right)^{1/3}}$$

$$N = \left( D \sqrt{-4d^3 (d + 3Bn)^3 + (D)^2} \right)^{1/3}$$

$$D = 2d^3 + 9Bnd^2 + 27Cdn^2$$

$$d = \frac{nRT}{V}.$$

Wäre die Anzahl der Stickstoffmoleküle des Gesamtsystems  $n_{gesamt}$  bekannt, so könnte man aus ihr direkt das Volumen berechnen. Die Teilchenanzahl der in PeDro befindlichen Moleküle (Raumdruck: 1005 mbar) ist aber unbekannt und muss über eine Iterationsfolge (Fließschema Abbildung 3.4) bestimmt werden. Die hervorgehobenen Bezeichnungen sind Platzhalter für die entsprechenden Funktionen, in die die Werte in den Klammern eingesetzt werden müssen.

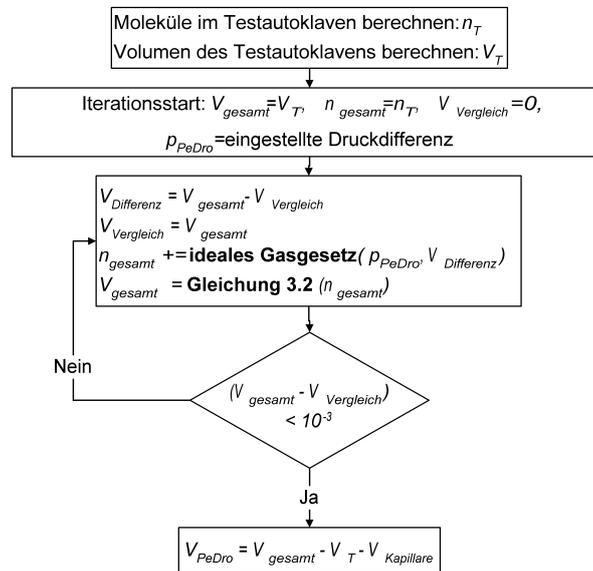


Abbildung 3.4: Iterationsfolge der Kalibrierung der Apparatevolumina unter Verwendung der Virialgleichung.

Pro Iterationsschritt wird  $V_{gesamt}$  neu berechnet. Die Differenz des alten und neuen Wertes entspricht einem weiteren Volumenanteil der Apparatur PeDro, in dem sich Stickstoffmoleküle bei Raumdruck befanden. Da sich Stickstoff bei Raumtemperatur

beinahe ideal verhält (Realgasfaktor  $Z \approx 1$ ), wird die Anzahl dieser Moleküle mit einem sehr geringen Fehler über das ideale Gasgesetz berechnet. Die Gesamtanzahl erhöht sich um diesen Beitrag. Aus der neuen Gesamtteilchenanzahl wird wiederum das Gesamtvolumen über Gleichung 3.2 bestimmt, und ein neuer Iterationsschritt beginnt. Ist die Differenz zwischen altem und neuem Wert von  $V_{gesamt}$  kleiner  $10^{-3}$  ml, so wird die Folge abgebrochen. Das Volumen der Apparatur PeDro wird berechnet, indem man das Gesamtvolumen um das Volumen der Verbindungskapillare (0,20 ml) und das des Testautoklavens verringert. Das Volumen von ATest wird mit Gleichung 3.2 bestimmt. Das Volumen von PeDro I beträgt nach dieser Methode 72,477 ml, das von PeDro II 189,76 ml. Für die benötigten Virialkoeffizienten ist der Mittelwert der in der Literatur vorgeschlagenen Werte verwendet worden (siehe Tabelle 3.2). Die Messdaten finden sich in Anhang A.1.

Tabelle 3.2: Virialkoeffizienten für Stickstoff.

Literaturstelle	Temperatur /K	$B$ /ml mol <sup>-1</sup>	$C$ /ml <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup>
[33]	298,15	-4,87	1405
[34]	298,15	-4,71	1315
[35]	298,15	-4,46	1063
verwendet:	298,15	-4,68	1305,4

### 3.2.1.2 Bestimmung des Volumens über die Dichteänderung

Für die Bestimmung des Volumens über die Dichteänderung wurden die in der Literatur [36] angegebenen Messwerte der Dichten von Stickstoff bei verschiedenen Drücken mit einem Polynom 4-ten Grades interpoliert. Die Güte der Interpolationsfunktion beträgt 1:

$$\rho = 4 \cdot 10^{-5} \cdot p^4 - 0,0038 \cdot p^3 + 0,0307 \cdot p^2 + 11,202 \cdot p + 0,0237. \quad (3.3)$$

Unter Vernachlässigung der Gasmoleküle, die sich bei Atmosphärendruck in der Messapparatur befinden, kann man aus der Dichte direkt das Volumen des Gesamtsystems bestimmen. Aus dem Druck, der sich in den miteinander verbundenen Apparaturen einstellt, wird über Gleichung 3.3 die Dichte ausgerechnet. Über die eindosierte Stickstoffmenge kann man das Volumen aus der Dichte berechnen. Tabelle A.2 im Anhang enthält die Messprotokolle. Nach dieser Methode ist das Volumen der Apparatur PeDro I zu 72,7 ml, das der Apparatur PeDro II zu 189,5 ml bestimmt worden.

### 3.2.1.3 Vergleich der Methoden

Die über die Bestimmung der Dichte berechneten Volumina stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen des Iterationsverfahrens überein (siehe Tabelle 3.3). Die Volumina des Testautoklavens weichen im Mittel 2,3 % voneinander ab.

Tabelle 3.3: Vergleich der beiden Varianten zur Bestimmung der Apparatevolumina.

Apparatur	Iterationsmethode		Dichtebestimmung	
	Wert	Abweichung	Wert	Abweichung
PeDro I	72,48	$\pm 0,36$	72,73	$\pm 0,70$
PeDro II	189,76	$\pm 0,90$	189,50	$\pm 0,92$

## 3.2.2 Kalibrierung der Probeschleifen

Eine genaue Dosierung der Tenside ist für die Bestimmung der Grenzflächenspannung sehr wichtig, da diese konzentrationsabhängig ist. Aus diesem Grund wurde über eine Absorptionsmessung das Volumen der Probeschleifen ermittelt (siehe Abbildung 3.5).

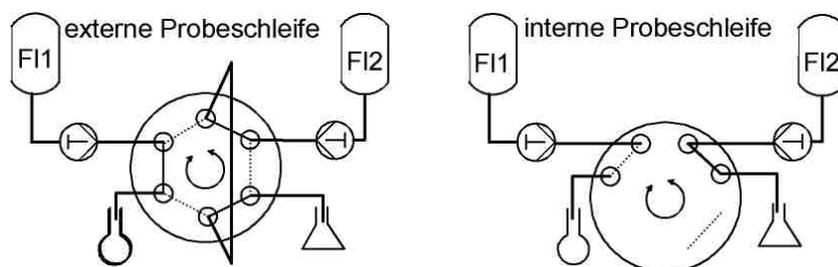


Abbildung 3.5: Versuchsaufbau der Kalibrierung der Probeschleifen.

Für stark verdünnte Lösungen gilt das *Lambert-Beer-Gesetz*. Es besagt, dass die Absorption von Licht der Konzentration der gelösten Substanz proportional ist. Eine phenolische Wasserlösung mit einem Konzentrationsbereich von  $[10-50] \text{ mg/l}$  erfüllt diese Bedingung. Die Absorptionslinie bei  $269,5 \text{ nm}$  von Phenol wurde zur Bestimmung verwendet. Mit einem Zweistrahl-UV Spektrometer (Lambda 16, Perkin Elmer, GAT GmbH, Bremerhaven), welches eine spektrale Bandbreite von  $1 \text{ nm}$  aufweist, ist die Absorption ermittelt worden. Die Konzentration der Maßlösung wurde so gewählt, dass die zu detektierende Konzentration um  $25 \text{ mg/l}$  lag.

Die Probeschleifen werden mit den Ventilen verschraubt, an denen sie später angeschlossen sind. Das bei den Hochdruckverschraubungen enthaltene Totvolumen wird

somit bei der Kalibrierung mitberücksichtigt. Abbildung 3.5 zeigt die Kalibrierungsanordnung. Die beiden Fluidströme F11 (Maßlösung) und F12 (destilliertes Wasser) werden mittels HPLC-Pumpen gefördert. Zuerst wird die Probeschleife vier Minuten lang mit Wasser gespült. Danach wird die Maßlösung zwei Minuten lang gefördert. Die gefüllte Probeschleife wird in einen 10 ml Messkolben ausgewaschen. Die Bestimmung der Volumina ergab  $2,7 \mu\text{l}$  für die interne Probeschleife und  $256 \mu\text{l}$  für die externe. In Tabelle A.3 sind die Messprotokolle aufgeführt.

### 3.3 Steuersoftware

Die Steuersoftware der Anlagen PeDro I und II ist in der Programmiersprache C++ (Microsoft Visual Studio 6.0) geschrieben. Die Wasser- und die Kohlendioxidreinstoffdichten werden jeweils über externe Referenzgleichungen berechnet. Beide Referenzgleichungen sind in Form von Computerprogrammen erhältlich [37, 38], welche in Fortran 77 geschrieben sind. Sie sind als externe DLLs (*Dynamic Link Library*) im Programm eingebunden. Die Auswertung des Tropfenprofils wird von einem kommerziellen Programm durchgeführt. Mit der Steuersoftware kann man auf alle Funktionen der angeschlossenen Geräte über entsprechende Menüpunkte zugreifen, so dass z.B. das Kalibrieren eines neuen Temperatursensors auch mit ihrer Hilfe durchgeführt werden sollte.

Nach dem Aufruf der Messfunktion werden alle ausgewählten Messgeräte von der Steuersoftware initialisiert. Gegebenenfalls werden z.B. bei der Temperatureinheit die Kalibrierdaten übergeben. Auf diese Weise ist sicher gestellt, dass die Datenübertragung funktioniert und die Messgeräte richtig eingestellt sind.

Im Messdialog muss der Anwender einen Namen (Messnamen) für die Messung vergeben. Die Dauer der Messung sowie die Intervalle für die Messwerterfassung und Bildspeicherung können abweichend vom voreingestellten Standard angegeben werden. Nach dem Starten der Messung legt der Computer mit dem angegebenen Messnamen ein Unterverzeichnis an. In diesem werden die Messungen mit einem generischen Dateinamen, der sich aus dem Namen der Messung und ihrer Laufzahl zusammensetzt, gespeichert. Die Laufzahl entspricht der Anzahl der schon durchgeführten Messungen<sup>2</sup>. Die so vorliegenden Messdaten können dann einfach mit einem Makro in Microsoft Excel ausgewertet werden. Durch das Starten der Messung wird die Messdatei inklusive der Überschriften der einzelnen Messdaten angelegt. Danach werden mehrere Zeitgeber für das Messintervall, die Bildspeicherung und die gesamte Messzeit gestartet.

Jedes Mal, wenn das Messintervall abgelaufen ist, wird ein Messpunkt aufgenommen. Pro Messpunkt speichert der Computer die Zeit, die verschiedenen Temperaturen, den Druck, Tropfendaten wie Grenzflächenspannung und Volumen sowie die berechneten Reinstoffdichten von Wasser und Kohlendioxid ab. Es werden auch in regelmäßigen Abständen Tropfenbilder gespeichert, um die Berechnung der Grenzflächenspannung überprüfen zu können und um eventuelle Störungen der Messung erkennen zu können. Auch können diese Bilder nach einem Referenzverfahren ausgewertet werden; somit kann die kommerzielle Software kontrolliert werden. Nach Ablauf der Messzeit wird die Messung beendet, und die Grundeinstellungen des Messdialogs werden wieder hergestellt.

---

<sup>2</sup>Der Computer beginnt bei Null mit der Zählung; es werden keine Daten überschrieben!

### 3.3.1 Fehleranalyse der Software

Das analoge Bild, welches auf dem Kamera-Chip abgebildet wird, muss in rechnerkompatible Signale umgewandelt werden. Diese *Digitalisierung* wird durch die Verwendung von Analog/Digital (A/D)-Wandlern realisiert.

Zur Digitalisierung wird die Bildvorlage durch Überlagerung eines rechteckigen Gitters gerastert und in einzelne Bildpunkte aufgeteilt. In der verwendeten CCD-Kamera wird jedem Bildpunkt (*Pixel*) ein der Helligkeit entsprechender Grauwert (0-255) zugewiesen. Je größer die Zahl ist, desto heller ist das entsprechende Pixel. Diese Stromsignale werden von der Bilderfassungskarte (*Frame Grabber*) eingelesen und weiterverarbeitet. Die Videokamera tastet die Vorlage üblicherweise mit einer Bildrate von 50 Halbbildern pro Sekunde ab. Dieses so erhaltene digitalisierte Tropfenbild wird von der Software SCA22 zur Auswertung herangezogen.

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung mit diesem Software-Paket hat zwei Fehlerquellen:

- die **Digitalisierung des Bildes** und
- die Bestimmung des **Kapillardurchmessers**.

**Die Digitalisierung des Bildes.** Fehler in der Bestimmung der Grenzflächenspannung können durch dieses Digitalisierungsraster entstehen, da keine kontinuierlichen Helligkeitsänderungen vorliegen. Um überhaupt die Kontur des Tropfens aus den Daten extrahieren zu können, muss man der Software einen Schwellenwert (*gradient threshold*) angeben, ab welchem Helligkeitsunterschied zwischen zwei Pixeln der Schattenwurf des Tropfens beginnen oder enden soll. Die *Subpixelauswertung*, die in dem Paket implementiert ist, berechnet über diesen Gradienten die Randkoordinate des Tropfenprofils. Würde man sich dieses Profil in einer sehr großen Vergrößerung ansehen, so würde sich die Kontur aus einer Treppenfunktion zusammensetzen. Aus diesem Grund wird eine Glättung durchgeführt.

**Der Kapillardurchmesser.** Der interne Standard, die Breite der Messkapillare, kann durch diese Glättungsfunktion verzerrt werden. Durch eine schlechte Ausleuchtung, einen falsch gewählten Schwellenwert oder auch Spiegelungen am Kapillarrand können Schwankungen pro Kamerazeile auftreten. Sind diese nicht gleich verteilt, so wird ein falscher Normierungsfaktor bestimmt. Die mit diesem Wert berechnete Grenzflächenspannung sollte nicht zur Auswertung herangezogen werden. Erkennen kann man den schlecht bestimmten Normierungsfaktor an dem berechneten Wert der Tropfenvergrößerung. Ändert sich dieser stark mit den einzelnen Messpunkten, so ist die Bestimmung der Kapillarenbreite fehlerhaft.

# Kapitel 4

## Auswertung und Ergebnisse Teil A: Das binäre System $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$

*Die Grenzflächenspannung ist eine Stoffeigenschaft. Da hängende Tropfen mit der Zeit ihre Form ändern, ist bei den Tropfenkonturmethode die Grenzflächenspannung zeitabhängig. Dieses Phänomen wird in der Literatur als Tropfenalterung beschrieben und wurde in Kapitel 2.4 näher betrachtet. Um reproduzierbare Messungen zu erhalten, wurde dieser Verlauf der Grenzflächenspannung analysiert (siehe Abbildung 2.5 auf Seite 21) und ein Messverfahren der pendant drop Methode (das quasistationäre Messverfahren, siehe Kapitel 4.1.1) entwickelt. Durch Reproduktionsmessungen am Beispiel dreier Isothermen bei 283 K wird diese Methode überprüft.*

*Zuerst wird das Messverfahren beschrieben, danach die Auswertung. Durch eine Kalibrierung gegen Standardwerte der Grenzflächenspannung von Wasser [39, 40, 30] bei Raumdruck im interessierenden Temperaturbereich können – unter der Annahme, dass sich der Messfehler nicht ändert – Absolutwerte der Grenzflächenspannung bestimmt werden. Der Messfehler wird in Kapitel 4.1.3 zu 2 % bestimmt.*

*Der Sprung der Kohlendioxidichte beim Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Bereich spiegelt sich auch in den Messergebnissen wieder. Am Gleichgewichtsdampfdruck springt die Grenzflächenspannung zu kleineren Werten (siehe Abbildung 4.4).*

*Mit den erhaltenen Messwerten der Grenzflächenspannung konnte eine Regressionsfunktion erstellt und diese in einem C<sup>++</sup>-Programm (SigmaTheo.exe, Listing siehe Anhang D.2) implementiert werden. Mit dieser Funktion ist es möglich Grenzflächenspannungswerte im Temperatur- und Druckbereich von [276-333] K und [0-25] MPa mit einer Genauigkeit größer 95 % zu bestimmen. Die Daten der dreidimensionalen Auftragung (siehe Abbildung 4.15) wurden mit der Regressionsfunktion (Gleichung 4.5) erhalten.*

## 4.1 Durchführung der Messungen

Für die Bestimmung der Grenzflächenspannung in Drucksystemen nach der Methode des hängenden Tropfens werden in der Literatur stark unterschiedliche Messbedingungen beschrieben, aber es werden keine genauen Messdurchführungen diskutiert. Aus diesem Grund wurde ein Messverfahren, das *quasistationäre Verfahren* [31], entwickelt. Dieses Verfahren führt zu reproduzierbaren Messwerten mit einem möglichst geringen Messfehler. Im folgenden Text werden die Begriffe Isotherme, Messwert und Messpunkt als Bezeichnung der Messungen verwendet. Eine Isotherme setzt sich aus mehreren Messwerten zusammen, die wiederum durch eine Mittelung von Messpunkten gewonnen werden.

### 4.1.1 Das quasistationäre Messverfahren

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung nach der Methode des hängenden Tropfens ist sehr zeitaufwändig, wenn unter hochreinen Bedingungen gemessen werden muss. Um möglichst genaue und schnelle Messungen durchführen zu können, sind drei wichtige Einflussgruppen auf das Ergebnis gefunden worden:

1. **methodische Einflüsse**, wie Änderung der Tropfenkontur (Tropfenalterung),
2. **technische Einflüsse**, wie Druck- und Temperaturstabilität und
3. **praktische Einflüsse**, wie Messzeit und -aufwand.

**Die methodischen Einflüsse.** Der Einfluss der Tropfenalterung wurde im Kapitel 2.4 besprochen. Der Verlauf der Grenzflächenspannung eines Tropfens gegenüber der Zeit setzt sich aus drei Abschnitten zusammen. Am Anfang dominieren die schnellen Prozesse, wie der Stofftransport der beteiligten Phasen ineinander. Hier sinkt der Wert der Grenzflächenspannung mit der Zeit sehr steil ab. Danach erreicht die Kurve ein Plateau annähernd konstanter Werte; auf diesem sollte die Messung durchgeführt werden. Im dritten Bereich sind die Langzeiteffekte wie zum Beispiel die Änderung der Grenzflächenspannung durch Verdunstung bestimmend; hier nimmt der Wert der Grenzflächenspannung stark ab.

**Die technischen Einflüsse.** Sie beziehen sich auf die Druck- und Temperaturstabilität sowie deren genaue Bestimmung. Änderungen der Temperatur und des Druckes während der Messzeit haben einen großen Einfluss auf die Dichte des Kohlendioxids. Die Temperaturstabilität ist durch eine gute Isolierung und bei PeDro II zusätzlich durch eine viel größere Wärmekapazität des temperierenden Mediums im Vergleich zur Apparatur sichergestellt. Beide Apparaturen haben eine Temperaturkonstanz von  $\pm 0.05$  K. Da die Dichte aus den entsprechenden Druck- und Temperaturmesswerten über Referenzgleichungen der beiden Reinstoffe berechnet wird (siehe Kapitel 3.3), ist eine exakte,

absolute Bestimmung von Druck und Temperatur sehr wichtig. Um die Dichteverhältnisse in der Nähe des Wassertropfens gut beschreiben zu können, haben beide Apparaturen im Druckraum in der Nähe des hängenden Tropfens einen Temperaturfühler, da eine ungenaue Temperaturbestimmung zu deutlichen Messfehlern führt (siehe Abbildung 4.11). Zusätzlich wird der Druck in der Apparatur PeDro II über einen genauen Drucksensor ( $\pm 0,002$  MPa) bestimmt. Bei niedrigen Temperaturen muss der Wärmeeintrag der Lichtquelle in den Tropfen berücksichtigt werden (siehe Kapitel 2.4).

**Die praktischen Einflüsse.** Die praktischen Einflüsse betreffen hauptsächlich die Messzeit. Das Reinigen und Temperieren der Apparatur beansprucht viel mehr Zeit als das Messen und Auswerten. Die Auswertung ist fast vollständig automatisiert. Für reproduzierbare Werte muss die Apparatur nach jedem Messwert gereinigt werden. Um diesen Zeitaufwand zu umgehen, wurde ein Messverfahren entwickelt, welches es erlaubt, pro Tropfen mehrere Messwerte bei verschiedenen Drücken zu bestimmen<sup>1</sup>: Ein Tropfen wird über den gesamten Druckbereich vermessen. Um den Anteil der Verdunstung an der Tropfenalterung zu unterdrücken, wird er nach jeder Druckänderung auf seine Idealform aufgefüllt. Da pro Druckpunkt nur ein geringer Anteil an mit Kohlendioxid ungesättigtem Wasser dem Tropfen zugefügt wird, ist der Sättigungsprozess nicht messbar.

Um nachzuweisen, dass dieses Verfahren zu keinen falschen Ergebnissen führt, ist eine Isotherme auf drei verschiedene Weisen gemessen worden: erstens mit Druckerhöhung, zweitens mit Druckerniedrigung und drittens durch einzelne, separate Messwerte. Innerhalb der Fehlergrenze der Apparatur stimmten die Werte überein, so dass die quasistationäre Methode einen erheblichen Zeitgewinn bei gleichbleibender Genauigkeit liefert.

#### 4.1.1.1 Messprozedur

Die Messprozedur teilt sich in drei Abschnitte auf:

- die **Temperierung**,
- die **Reinigung** und
- die **Messung**.

**Die Temperierung.** Über Nacht wird die gewünschte Temperatur der Apparatur mit dem Wärmetauscher eingestellt. Diese Zeitspanne ist ausreichend für die Einstellung des Wärmegleichgewichts, so dass kein Temperaturgradient innerhalb der Apparatur vorherrscht, welcher das Messergebnis verfälschen würde.

---

<sup>1</sup>Dieses Verfahren ist auch für die Bestimmung der grenzflächenaktiven Eigenschaften der Tenside wichtig, da hier nach jedem Tropfenabriss die Apparatur neu gereinigt werden muss. Sobald zwei Wassergrenzflächen in der Apparatur vorhanden sind, lagern sich die Tenside gleichmäßig an den beiden Grenzflächen an, und die Messergebnisse können nicht mehr miteinander verglichen werden.

**Die Reinigung.** Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts wird die Apparatur gründlich gereinigt, da die Grenzflächenspannung sehr empfindlich auf Verunreinigungen reagiert. Zuerst wird das Wasser im Vorratsbehälter (PeDro I: Spindelpresse, PeDro II: Spritzenpumpe) und der Zuleitung ausgetauscht. Hierdurch ist sichergestellt, dass bei jeder Messung die gleiche Wasserqualität eingesetzt wurde.

1. **Spülen** der Apparatur mit  $\text{CO}_2$
2. **Kontrollmessung:**  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  in
  - (a) **gasförmigem** Kohlendioxid;  
Abweichungen vom Sollwert deuten auf schmutziges Wasser oder flüchtige Verunreinigungen im Gasraum hin.
  - (b) **komprimiertem** Kohlendioxid;  
Abweichungen deuten auf eine Verschmutzung des komprimierten  $\text{CO}_2$  hin, meist durch noch vorhandene Tensidreste vorangegangener Messungen.

Abbildung 4.1: Reinigungsprozess im  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -System.

Die Schritte in Abbildung 4.1 werden wiederholt, bis die Grenzflächenspannung von Wasser innerhalb der Messgenauigkeit der Messapparatur liegt. Die Apparatur ist sauber, und man kann mit der Messung der Isothermen beginnen.

Werden Isothermen mit einer niedrigen Temperatur ( $\leq 283\text{ K}$ ) vermessen, so wird gründlich bei Raumtemperatur gereinigt und erst danach temperiert. Vor den Messungen wird die Reinheit noch einmal kontrolliert. Diese Vorgehensweise hat sich als optimal erwiesen, um den Reinigungsvorgang zu beschleunigen, da das übliche Vorgehen (zuerst temperieren und danach reinigen) zu vermehrter Trockeneisbildung führt. Das beim Reinigen ausströmende komprimierte Kohlendioxid kühlt sich aufgrund des *Joule-Thomson-Effekts* ( $\mu_{JT} = 10,95\text{ K/MPa}$  [41]) stark ab; je niedriger die Anfangstemperatur ist, desto mehr Trockeneis entsteht. Um die Bildung von Trockeneis zu unterbinden, muss der Druck langsam abgebaut werden, was wiederum zu langen Wartezeiten bei der Reinigung führt.

**Die Messung.** Die Messung führt der Messrechner aus. Durch das Starten des Programms *PeDro.exe* werden alle externen Geräte automatisch auf die entsprechenden Standardeinstellungen gesetzt; nur die Einstellungen des Tropfenanalyseprogramms müssen überprüft werden. Die Isotherme wird Messpunkt für Messpunkt nach der Prozedur in Abbildung 4.2 vermessen.

**Druckeinstellen.** Hierbei erwärmt sich das Kohlendioxid.

**Tropfenauffüllen.** Mit zunehmender Kohlendioxidichte kann das Tropfenvolumen durch die Erhöhung der Auftriebskraft vergrößert werden. Die Tropfen werden auf ihre Idealform aufgefüllt. Die Kameraeinstellungen werden so verändert, dass das Bild vollständig vom Tropfen ausgefüllt (*formatfüllend*) ist. Auf diese Weise werden beim Digitalisieren und Auswerten des Bildes eine ähnliche Anzahl an Bildpunkten verwendet; der Bestimmungsfehler der Software (siehe Kapitel 3.3.1) bleibt gleich.

**Softwareeinstellungen überprüfen.** Den Bildbereich, indem sich der Tropfen befindet, einstellen.

**Abwarten.** Durch das Erwärmen und die schnellen Sättigungsprozesse ändert sich die Grenzflächenspannung in den ersten [3–5] min stark (siehe Kapitel 2.4).

**Messung ausführen.** Das Messprogramm PeDro.exe nimmt in den nächsten [5–15] min die Messdaten auf (siehe Kapitel 3.3).

Abbildung 4.2: Beschreibung der Messprozedur der isothermen Messmethode.

#### 4.1.1.2 Einfluss der Beleuchtungsquelle auf die Grenzflächenspannung

Bei PeDro II wird das Licht einer Kaltlichtquelle über einen Lichtwellenleiter in die Apparatur eingekoppelt. Hierdurch kann die maximale Vergrößerung der Optik ausgenutzt werden, welche bei den erwarteten kleinen Tropfen (Durchmesser etwa 1 mm) erforderlich ist. Das Objektiv der Kamera ist nicht sehr lichtstark. Für die maximale Vergrößerung reicht die Lichtstärke der Leuchtstoffröhre (PeDro I) nicht aus, so dass eine stärkere Lichtquelle, die Kaltlichtquelle, verwendet werden musste. Ein Vorteil der externen Lichtquelle ist die einfache Handhabung; so muss die Lichtquelle weder wasserdicht sein, noch muss die Apparatur gegen die Heizwärme der Quelle isoliert werden.

Bei Messungen unterhalb 283 K trat ein großer Nachteil der starken Lichtintensität auf: Sie führt zu messbaren Änderungen der Grenzflächenspannung. Durch teilweise Absorption des Lichtes erwärmt sich der Wassertropfen; die Grenzflächenspannung sinkt. Dieser Einfluss ist besonders bei niedrigen Temperaturen ( $< 283$  K) und kleinen Drücken ( $\leq 1$  MPa) stark bemerkbar. Für die Quantifizierung dieses Einflusses wurde ein Tropfen mehrmals bei 276,14 K und 0,1 MPa vermessen. Der Wert der Grenzflächenspannung fiel

innerhalb 1,5 h von anfänglich  $76,5 \text{ mN/m}$  auf  $71,0 \text{ mN/m}$ . Nach Gleichung 4.1 entspricht dieser Wert einer Temperatur von  $308,2 \text{ K}$ . Die Lichtquelle hat den Tropfen um fast  $30 \text{ K}$  erwärmt! Diese deutliche Erniedrigung der Grenzflächenspannung ist reversibel. Kühlt ein Luftstrom den Tropfen, so steigt der Wert wieder. Dieser Einfluss auf die Bestimmung der Grenzflächenspannung kann durch eine Verkürzung der Messzeit und das ausschließliche Einschalten der Lichtquelle während der Messung unterbunden werden.

### 4.1.2 Auswertung

Die vom Computerprogramm PeDro.exe angelegten Messprotokolle (siehe Kapitel 3.3 auf Seite 37) werden mit einem *Microsoft Excel*-Macro ausgewertet. Anschließend werden Ausreißer unter den Messpunkten nach folgenden Kriterien entfernt:

- bei einer Güte der Tropfenanpassung schlechter als  $1 \mu\text{m}/\text{Pixel}$ ,
- oder bei einer starken Schwankung der ermittelten Vergrößerung.

Der Grenzwert der Güte für die Tropfenanpassung wurde vom Hersteller der Software empfohlen. Die schwankende Vergrößerung deutet auf einen Fehler in der Bilddatenerfassung hin (siehe Kapitel 3.3.1).

Aus den restlichen Messpunkten (mindestens 10 pro Messwert) wird der Wert der Grenzflächenspannung durch Mittelung bestimmt. Die Ergebnisse werden auf zwei verschiedene Arten gespeichert; einmal als eine Excel-Auswertungsdatei pro Isotherme und einmal in einer Access-Datenbank. Die unveränderten Messprotokolle werden als solche archiviert. Die einzelnen Isothermen sind in Anhang B.2 ab Seite 84 aufgelistet. Die angegebenen Fehler entsprechen der einfachen Standardabweichung.

Nach Gleichung 2.17 existiert ein linearer Zusammenhang zwischen Dichtedifferenz und Grenzflächenspannung. Das Computerprogramm PeDro.exe bestimmt die Werte der Grenzflächenspannung aus diesem Grund bei einer konstanten Dichtedifferenz von  $1000 \text{ kg/m}^3$ . Die so erhaltenen Roh-Daten werden von dem Excel-Makro mit der Dichtedifferenz der Reinstoffdichten multipliziert; die tatsächlich vorliegende Grenzflächenspannung wird bestimmt. Diese Vorgehensweise hat hauptsächlich zwei Vorteile:

#### 1. Genauigkeit.

- (a) Die Bestimmung der aktuellen Dichtedifferenz des Messpunktes führt zu einem kleineren Messfehler, als bei der kommerziellen Software, weil dort die Dichtedifferenz nur manuell eingegeben werden kann und diese somit während einer Messreihe konstant ist. Da sich die Temperatur pro Messpunkt ändert, führt das Konstanthalten der Dichte zu einem größeren Messfehler als eine nachträgliche Berechnung.

(b) Die Verwendung der Reinstoffdichten gegenüber den Gemischdichten verursacht einen Fehler in der Dichtedifferenz von maximal 1,5 % [42]. Dieser Fehler kann durch die Messung der realen Dichten weiter verringert werden. Durch die Verwendung der Roh-Daten können ältere Messdaten im Nachhinein mit den besseren Dichtedaten korrigiert werden.

2. **Vergleichbarkeit.** Die Roh-Werte können leichter mit denen anderer Arbeitsgruppen verglichen werden, da der Fehler in der Bestimmung der Dichtedifferenz nicht in diesem Messwert enthalten ist.

### 4.1.3 Kalibrierung des CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O-Systems bei 0,1 MPa

Zur Bestimmung des Absolutfehlers der beiden Apparaturen ist eine Kalibrierung gegen Literaturdaten der Grenzflächenspannung von Wasser gegen Luft durchgeführt worden. Jasper [39] und die Stoffdatensammlung Landolt Boernstein [40] enthalten tabellierte Messwerte ohne Regressionsfunktion. Bei diesen Daten wird der Bestimmungsfehler um den Temperaturfehler erhöht, falls nicht exakt bei den gleichen Temperaturen gemessen werden konnte. Die *International Tables of the Surface Tension of Water* [30] geben eine Formel (Gleichung 4.1) zur Berechnung der Grenzflächenspannung von Wasser gegen Luft im interessierenden Temperaturbereich an:

$$\sigma = B \left[ \frac{T_c - T}{T_c} \right]^\mu \cdot \left[ 1 + b \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right) \right] \quad (4.1)$$

mit

$$B = 235,8 \text{ mN/m,}$$

$$T_c = 647,15 \text{ K,}$$

$$\mu = 1,256 \text{ und}$$

$$b = -0,625.$$

Die Messwerte der Isothermen bei 0,1 MPa sind für die Kalibrierung verwendet worden. Existieren pro Temperatur mehrere Messwerte, so wurde gemittelt. Tabelle A.5 auf Seite 82 enthält die Kalibrierungsdaten. Aufgrund der besseren Temperatur- und Druckkontrolle sind die Abweichungen bei PeDro II geringer. Die Messgenauigkeit beider Apparaturen wurde zu besser als 2 % bestimmt.

Die Vergleichswerte der Literatur beziehen sich auf H<sub>2</sub>O /Luft-Messungen. Die durch das Verwenden einer Kohlendioxidatmosphäre möglichen systematischen Fehler werden im Folgenden kurz skizziert: Drei mögliche Fehlerquellen können bei der Bestimmung der Grenzflächenspannung in dem Luft–H<sub>2</sub>O-System und dem CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O-System gefunden werden. Die erste beeinflusst die Bestimmung der Grenzflächenspannung beider Systeme, die letzten beiden sind zusätzliche Fehlerquellen, die durch das Kohlendioxid hinzukommen.

1. **Die Beleuchtung.** In der Apparatur PeDro II wird bei niedrigen Temperaturen ( $< 283$  K) der Tropfen durch die Absorption von Licht aufgeheizt (siehe Kapitel 4.1.1.2); bei PeDro I ist aufgrund der geringen Lichtausbeute der Leuchtstoffröhre dieser Einfluss nicht bestimmbar. Für diesen Temperaturbereich wurde deswegen für PeDro II ein leicht abgewandeltes Messverfahren verwendet, bei dem die Beleuchtung nur während der eigentlichen Messung angeschaltet blieb.
2. **Die chemische Reaktion.** Ein Teil des in Wasser gelösten Kohlendioxids reagiert zu Kohlensäure. Diese „Verunreinigung“ führt zu einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung.
3. **Die Gasdichte.** Die Dichte des Kohlendioxids wird über eine Zustandsgleichung bestimmt. Bei niedrigen Drücken ist die Genauigkeit der Drucksensoren schlecht, so dass die Gasdichte nicht sehr genau berechnet werden kann.

Tabelle 4.1: Grenzflächenspannungswerte von Wasser gegenüber einer Luft- oder CO<sub>2</sub>-Atmosphäre.

<i>Gas</i>	$p$ / MPa	$T$ / K	$\sigma$ / mN/m		$\sigma_{roh}$ / mN/m		$\Delta\rho$ / kg/m <sup>3</sup>
Luft	0,10	283,55	74,03	$\pm 0,10$	74,19	$\pm 0,10$	997,82
Luft	0,10	283,24	73,92	$\pm 0,04$	74,08	$\pm 0,09$	997,84
Luft	0,10	283,39	74,59	$\pm 0,05$	74,76	$\pm 0,20$	997,83
CO <sub>2</sub>	0,10	283,35	73,25	$\pm 0,10$	73,41	$\pm 0,12$	997,83
CO <sub>2</sub>	0,10	283,39	73,15	$\pm 0,05$	73,30	$\pm 0,17$	997,83

Fasst man alle systematischen Fehler zusammen, so resultieren durch das Verwenden von Kohlendioxid als Gasphase geringere Grenzflächenspannungswerte. Bei 283,4 K und 0,1 MPa ist der Wert der Grenzflächenspannung in Luft um 1,3 % höher als in Kohlendioxid (siehe Tabelle 4.1).

#### 4.1.4 Reproduzierbarkeit der Messungen

Abbildung 4.3 zeigt drei Messungen um 283 K, die mit drei verschiedenen Apparaturen durchgeführt wurden. Der Name der Messung setzt sich aus dem Apparatenamen und der Jahreszahl der Messung zusammen. Die Isothermen der Apparatur PeDro II liefern bei 0,1 MPa generell größere Messwerte. Bei diesem Druck weichen die drei Isothermen auch am stärksten voneinander ab (siehe Anhang B.1 auf Seite 83). Die relative Abweichung vom Sollwert für die H<sub>2</sub>O /Luft-Grenzfläche (74,23 mN/m) ist in Tabelle 4.2 wiedergegeben. Diese Abweichungen liegen innerhalb der Messgenauigkeit beider Apparaturen von 2% (siehe vorangegangenes Kapitel). Mit steigendem Druck wird die Abweichung der drei Isothermen voneinander geringer.

Tabelle 4.2: Maximale Abweichung der Reproduzierbarkeit der Messungen bei 283 K und einem Sollwert von 74,23 mN/m [30].

Apparatur	Grenzflächenspannung / mN/m	Abweichung / %
PeDroI2001	73,1 ± 0,0	1,5
PeDroII2001	74,9 ± 0,0	0,9
PeDroIneu2002	73,9 ± 0,1	0,4

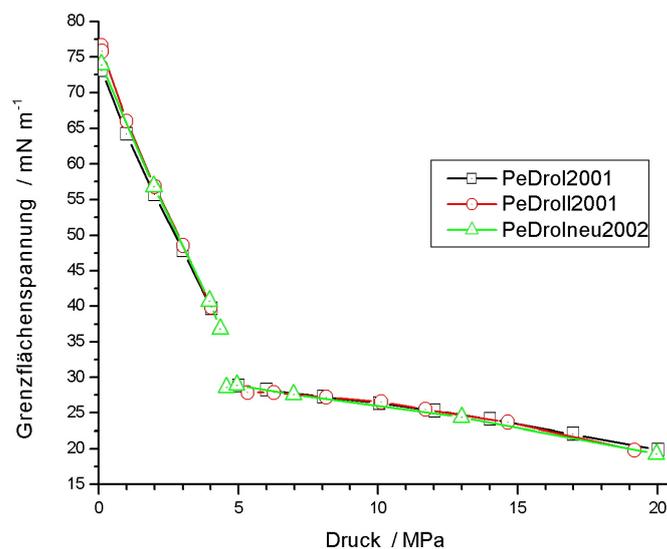


Abbildung 4.3: Reproduzierbarkeit der Messungen am Beispiel dreier 283 K-Isothermen mit unterschiedlichen Versuchsaufbauten.

## 4.2 Messergebnisse

In Abbildung 4.4 ist eine Auswahl der gemessenen Isothermen aufgetragen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden über 30 Isothermen bestimmt. Die Messdaten befinden sich in Anhang B.2 Seite 84f. Sie wurden mit der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Messmethode erhalten.

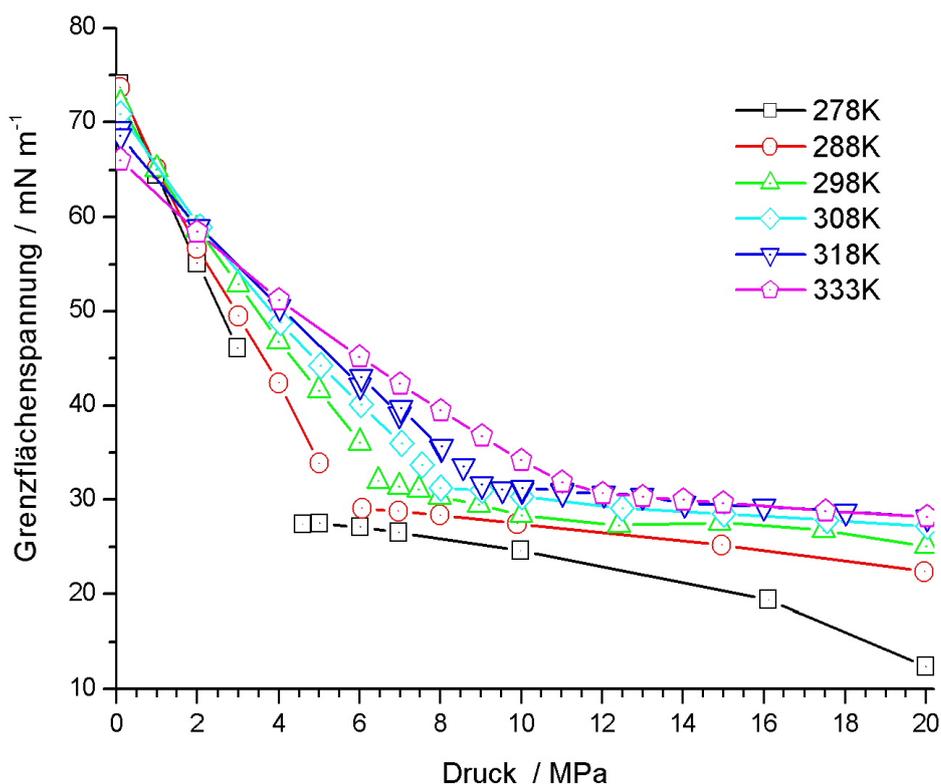


Abbildung 4.4: Verlauf der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit vom Druck des  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Systems bei verschiedenen Temperaturen von 278 K bis 333 K.

Die Bestimmung der Isothermen unterhalb von 283 K wird durch die Bildung von Gashydraten erschwert. Die Gashydrate bilden sich oberhalb von 4 MPa und unterhalb von 283 K [43]. Bei vorsichtiger Druckerhöhung gelang es aber, den metastabilen Bereich teilweise zu vermessen. Bei einer Temperatur von 276 K war es nicht möglich, einen Druck größer als 7 MPa einzustellen. Die Gashydrate können an einer kantigen, unförmigen Tropfenkontur erkannt werden (siehe Abbildung 4.5). Nach der Bildung von Gashydraten wurde die Messung abgebrochen, die Apparatur auf Raumtemperatur aufgewärmt

und danach gereinigt. Auf diese Weise war die weitere Entstehung von Gashydraten unterbunden.

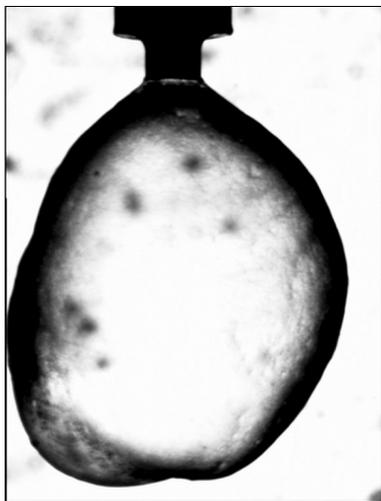


Abbildung 4.5: Tropfen mit Bildung von Gashydraten bei 276 K und 7 MPa.



Abbildung 4.6: Tropfen bei 278 K und 19 MPa.

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung bei niedrigen Temperaturen war auch durch das Annähern der Dichten von Wasser und Kohlendioxid erschwert. Die Tropfen werden sehr groß und beinahe kugelförmig, da sich die Auftriebskraft der Gewichtskraft des Tropfens annähert. Das Sichtfenster der Hochdruckzelle lässt nur einen definierten Ausschnitt für die Auswertung der Tropfenkontur frei<sup>2</sup>, so dass nur solche Profile vermessen werden konnten, die nicht über das Sichtfeld hinausragten. Der Messbereich der Apparatur PeDro II konnte für niedrige Temperaturen und hohe Drücke erweitert werden, indem die Kapillare, an der der Tropfen hängt, auf 0,8 mm abgedreht wurde<sup>3</sup>. Hierdurch konnten noch Tropfen mit einem Volumen von 140  $\mu\text{l}$  (278 K und 19 MPa) erzeugt werden, die fast das gesamte Sichtfeld einnahmen (siehe Abbildung 4.6).

---

<sup>2</sup>Der Schatten in Abbildung 4.6 wird von der Hochdruckverschraubung des Sichtfensters geworfen.

<sup>3</sup>Die Grenzflächenspannung ist die Gegenkraft zur Gewichtskraft. Bei einer kleineren Aufhängungsfläche wird der Tropfen kleiner.

### 4.2.1 Verhalten der Grenzflächenspannung im $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -System gegenüber Druck- und Temperaturänderungen

Für die Diskussion des Verhaltens der Grenzflächenspannung des  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -Systems gegenüber Druck und Temperatur wird das in Kapitel 2.1.1 vorgestellte mechanische Modell der Grenzfläche verwendet. Aus dem Vergleich von Messungen, die bei gleicher Dichtedifferenz durchgeführt wurden, wird deutlich, dass der Temperatureinfluss größer als der Druckeinfluss ist (siehe Kapitel 4.2.1.3). Die Diskussion in den folgenden beiden Kapiteln bezieht sich auf die Abbildungen 4.4 auf Seite 48 und 4.15 auf Seite 62.

#### 4.2.1.1 Druckabhängigkeit der Grenzflächenspannung

Die Druckabhängigkeit ist bei allen Isothermen prinzipiell gleich: Mit zunehmendem Druck sinkt die Grenzflächenspannung zunächst schnell. Bei höheren Drücken nimmt die Grenzflächenspannung nur noch sehr langsam mit steigendem Druck ab. Der Verlauf der Isotherme bei 333 K in Abbildung 4.4 auf Seite 48 hat einen hyperbelartigen Verlauf. Dieser knickt um so stärker ein, je näher sich die Messtemperatur der kritischen Isotherme nähert. Diese entspricht dem Übergang zwischen zwei Kurventypen. Unterhalb dieser Temperatur setzt sich die Änderung der Grenzflächenspannung mit dem Druck aus zwei fast geraden Kurven zusammen. Der erste steil abfallende Ast der Isotherme entspricht der flüssig/gas-Grenzfläche; der zweite der flüssig/flüssig-Grenzfläche. Der Sprung der Grenzflächenspannung entspricht dem Sprung der Dichte des Kohlendioxids am Phasenübergang. Kapitel 4.2.2 beschäftigt sich mit dieser Unstetigkeit.

Gleichen sich die Dichtewerte der Volumenphasen einander an, so nimmt die Grenzflächenspannung die niedrigsten Werte an. Im Punkt gleicher Dichten wird der Wert der Grenzflächenspannung nicht zwangsläufig Null<sup>4</sup>, aber sehr klein.

#### 4.2.1.2 Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung

Bei konstantem Druck kann die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung aus Abbildung 4.4 abgelesen werden. Bei niedrigen Drücken ( $< 1$  MPa) sinkt die Grenzflächenspannung mit steigender Temperatur (Eötvös-Regel). Bereits zwischen ein und drei MPa jedoch kehrt sich dieser Gang um; bei Drücken oberhalb drei MPa steigt die Grenzflächenspannung mit der Temperatur.

Dieser Verlauf kann mit dem mechanischen Modell der Grenzflächenspannung (Kapitel 2.1.1) erklärt werden (siehe Abbildung 4.7): In diesem Beispiel ist  $T_1 < T_2$ .  $\text{WW}_1$  entspricht der resultierenden Wechselwirkung der Wassermoleküle;  $\text{WW}_2$  die der Wechselwirkung zwischen Wasser und Kohlendioxid. Bei niedrigen Drücken, also gasförmigem Kohlendioxid, hat das Gas fast keinen Einfluss auf die Phasengrenze und der Tempe-

---

<sup>4</sup>Eine Grenzflächenspannung von Null würde vollständiger Mischbarkeit entsprechen.

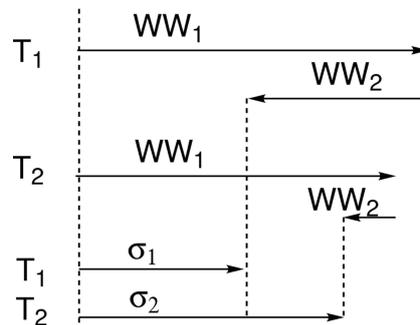


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit im  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -System.  $T_1 < T_2$ ,  $\text{WW}_1$  ist die Wechselwirkung der Wassermoleküle untereinander,  $\text{WW}_2$  die zwischen Wasser- und Kohlendioxidmolekülen.  $\sigma_1, \sigma_2$  entsprechen den Grenzflächenspannungen.

ratureinfluss des Wassersystems ist bestimmend; die Grenzflächenspannung sinkt mit steigender Temperatur (siehe auch Kapitel 2.1.2.2). Bei stark verdichtetem Gas können die Wechselwirkungen des Gasraumes mit der Flüssigkeit nicht mehr vernachlässigt werden. Hier überlagert sich der Temperatureinfluss beider Komponenten. Beide Wechselwirkungen werden mit der Temperatur kleiner,  $\text{WW}_2$  aber stärker als  $\text{WW}_1$ <sup>5</sup>. Als Resultat ist  $\sigma_2 > \sigma_1$ , die Grenzflächenspannung steigt mit der Temperatur.

#### 4.2.1.3 Vergleich der Messwerte bei gleicher Dichtedifferenz

Ob der Druck oder die Temperatur den dominierenden Einfluss auf die Grenzflächenspannung des binären Systems ausübt, kann durch einen Vergleich der Grenzflächenspannungswerte bei gleicher Dichtedifferenz abgeschätzt werden. Laut Van der Waals [44] ist die Grenzflächenspannung nur vom Dichtegradienten senkrecht zur Grenzfläche abhängig (siehe Gleichung 4.2 auf Seite 57). Sind sowohl der Druck- als auch der Temperatureinfluss gleich groß, so sollten bei gleicher Dichtedifferenz gleiche Grenzflächenspannungswerte bestimmt werden. Dies trifft auf die Spannung der Phasengrenze  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  nicht zu, wie in Abbildung 4.8 zu erkennen ist. Die Erniedrigung der Grenzflächenspannung (bis zu 11,3 % bei  $210 \text{ kg/m}^3$ ) ist viel größer als der Fehler, der durch die Verwendung der Reinstoffdichten (1,3 % siehe Kapitel 4.1.3) resultiert.

Um den Graphen übersichtlich zu gestalten, wurden die einzelnen Messwerte in zwei Temperaturbereiche, den unterkritischen und den überkritischen, eingeteilt. Der überkritische Bereich hat bei gleicher Dichtedifferenz jeweils höhere Druck- und Temperaturwerte.

<sup>5</sup>Dies entspricht einer stärkeren Abnahme der Wasser-Kohlendioxid-Wechselwirkung als der der Wasser-Wasser-Wechselwirkung.

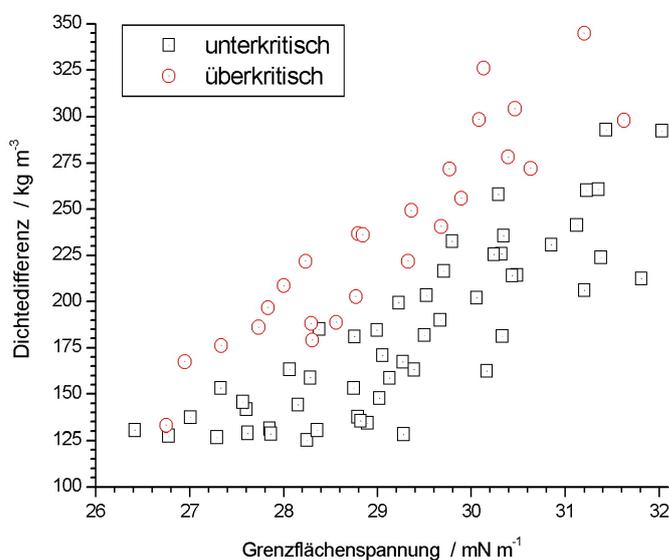


Abbildung 4.8: Grenzflächenspannung gegen Dichtedifferenz.

In Kapitel 2.1.2.1 und 2.1.2.2 wurden der theoretische Druck- und Temperatureinfluss auf ein Einkomponentensystem diskutiert. Die Grenzflächenspannung sollte mit dem Druck zu und mit der Temperatur abnehmen. In dem experimentellen  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -System dominiert der Temperatureinfluss, da die Grenzflächenspannung bei gleicher Dichtedifferenz mit der Temperatur sinkt.

#### 4.2.2 Unstetigkeit der Grenzflächenspannung am gas/flüssig Phasenübergang

Der in Abbildung 4.4 gezeigte Verlauf der unterkritischen Isothermen ist beim Übergang von gasförmigem zu flüssigem Kohlendioxid unstetig. An dem der Messtemperatur entsprechenden Dampfdruck springt die Isotherme zu kleineren Werten. Dieser Sprung ist durch die abrupte Änderung der Dichtedifferenz des Messsystems von Wasser gegenüber gasförmigem beziehungsweise flüssigem Kohlendioxid bedingt (siehe Abbildung 4.9). Die prozentuale Änderung der Grenzflächenspannung ist kleiner als die der Dichte. Zum einen wirkt die sprunghaft gestiegene Wechselwirkung des flüssigen Kohlendioxids mit dem Wasser diesem Effekt entgegen, zum anderen wird die Dichteänderung des Kohlendioxids durch Adsorption von gasförmigem Kohlendioxid am Wassertropfen verringert, so dass die Kohlendioxidichte in der Nähe des Tropfens größer ist als die im Gasraum gemessene.

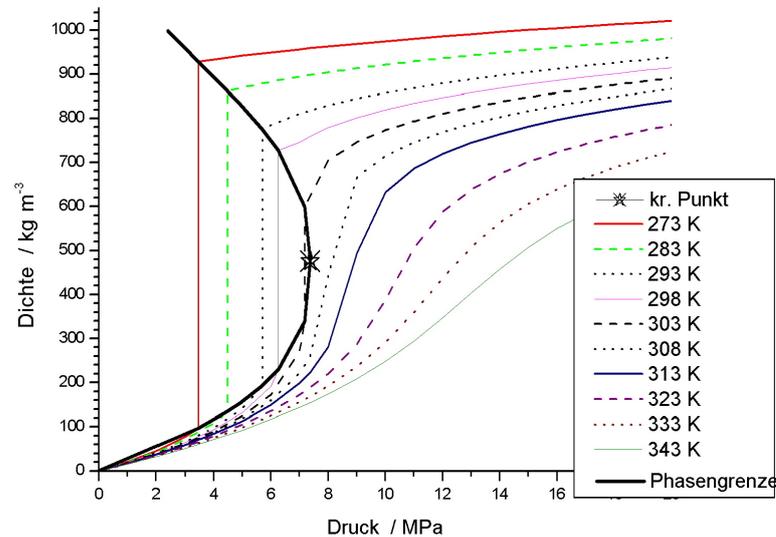


Abbildung 4.9: Änderung der  $\text{CO}_2$ -Dichte mit der Temperatur. Berechnet nach der Referenzgleichung für Kohlendioxid von Wagner [37].

An diesem Phasenübergang kann die Grenzflächenspannung des Wassers gegenüber dem gasförmigen Kohlendioxid nicht bestimmt werden, da das Kohlendioxid am Wassertropfen kondensiert und abtropft. Der Schattenwurf der Tropfenkontur wird hierdurch stark verändert, so dass die Software das eigentliche Tropfenprofil nicht ermitteln kann. Mit der genaueren Druck- und Temperaturkontrolle der Apparatur PeDro II konnte man sich dieser Phasengrenze bis auf 0,05 MPa annähern.

Diese Unstetigkeit der Grenzflächenspannung am Phasenübergang von gasförmigem zu flüssigem Kohlendioxid kann durch das mechanische Modell der Grenzfläche (siehe Abbildung 2.1 und 4.7) erklärt werden. Die Wechselwirkungen der Wassermoleküle ( $WW_1$  in Abbildung 4.7) untereinander ändern sich nicht, da Druck und Temperatur konstant sind. Die Wechselwirkungen des Kohlendioxids mit dem Wasser hingegen ändern sich stark. Das gasförmige Kohlendioxid hat aufgrund der großen Molekülabstände eine viel kleinere Wechselwirkung als das flüssige Kohlendioxid mit den Wassermolekülen, so dass  $WW_2$  beim Übergang von gasförmigem zu flüssigem Kohlendioxid stark zunimmt. Die Grenzflächenspannung ergibt sich aus der Differenz dieser beiden Wechselwirkungen [7] und nimmt somit sprunghaft ab. Da die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ( $WW_1$ ) größer sind als die Dipol-induzierter Dipol ( $WW_2$ ), bewirkt die Vergrößerung von  $WW_2$  eine geringere Abnahme der Grenzflächenspannung, als es durch die Dichteänderung vorhergesagt werden kann.

### 4.2.3 Vergleich mit Literaturdaten

Die für die Grenzflächenspannung des  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Systems existierenden Literaturdaten fasst Tabelle 4.3 zusammen. In Abbildung 4.10 auf Seite 55 sind die entsprechenden Grenzflächenspannungswerte gegen den Druck aufgetragen.

Tabelle 4.3: Literaturübersicht zur Grenzflächenspannung im  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -System.

<i>Methode</i>	<i>Druck / MPa</i>	<i>Temperatur / K</i>	<i>Autoren</i>
PD-SP	0,1 – 20	313	Wesch[45]
PD-SP	0,1 – 20	333	Wesch[45]
KSH	8,4 – 15,5	308	Chun[46]
KSH	0,1 – 15,7	318	Chun[46]
PD-SP	7 – 24,1	311	Heuer[47]
PD-SP	0,1 – 32	344	Heuer[47]
PD-TP	6,6 – 20,9	308	da Rocha et al.[47]
PD-TP	13,9 – 27,8	318	da Rocha et al.[47]
KSH	0,4 – 4,6	285	Jho et al.[48]
KSH	0,6 – 6,1	298	Massoudi et al.[49]
PD-TP	0,4 – 27,9	314	Jäger[50]
PD-TP	2,5 – 25	343	Jäger[50]

Die Isothermen reichen von 285 K bis 344 K, der maximal vermessene Druck liegt bei 32 MPa. In der ersten Spalte der Tabelle wird die verwendete Messmethode benannt. Die Abkürzungen bedeuten: PD-SP = pendant drop, nach der Methode der selected plane ausgewertet, PD-TP = pendant drop, nach den Tropfenprofilmethoden ausgewertet und KSH = Kapillarsteighöhenmethode. Die folgenden Spalten geben den Druckbereich und die Temperatur an. In der letzten Spalte werden die Autoren genannt.

Bei den Autoren da Rocha und Jho existieren keine tabellierte Werte, sie wurden aus einem Diagramm abgelesen. Massoudi hat die Grenzflächenspannung als Potenzreihe des Druckes angegeben. Aus den tabellierten Parametern wurden die Messwerte berechnet. Diese Polynomfunktion ist jedoch nur im gasförmigen Bereich des Kohlendioxids gültig. Jäger hat eine konstante Dichte des Wassers angenommen: für 314 K eine Dichte von  $994 \text{ kg/m}^3$  und für 343 K eine von  $984 \text{ kg/m}^3$ . Sein Bestimmungsfehler ist mit  $\leq 8\%$ , der von Wesch mit  $\pm 5\%$  angegeben. Diese Bestimmungsfehler sind mindestens doppelt so groß wie die der in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen.

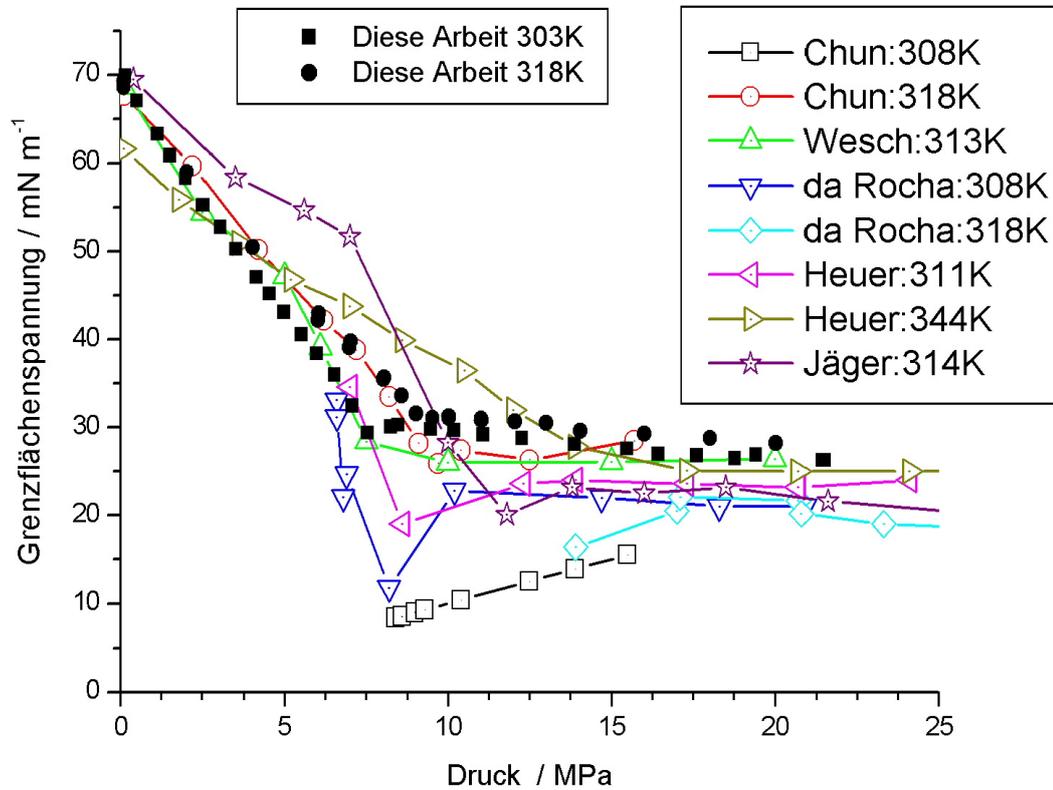


Abbildung 4.10: Literaturdaten der Grenzflächenspannung des  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Systems (un- ausgefüllte Symbole). Die ausgefüllte Symbole entsprechen zwei in dieser Arbeit vermes- senen Isothermen.

Die Messmethode ist bei allen Autoren sehr unterschiedlich; einige der Abweichungen in Abbildung 4.10 können auf eine unzureichende Messmethode zurückgeführt werden. So warteten Heuer und Jäger etwa 10 s nach der Tropfenerzeugung ab. Sie nahmen irr- tümlicherweise an, dass, nachdem sich die Turbulenzen im Tropfen beruhigt hatten, sich das Gleichgewicht bereits eingestellt hatte. Im Gegensatz hierzu hat da Rocha über eine Stunde gewartet. Diese Messzeiten liegen weit außerhalb des stationären Bereichs der Grenzflächenspannung (siehe Kapitel 2.4) und führen somit zu größeren Abweichungen.

Auffällig ist, dass in der Nähe des Gleichgewichtsdampfdruckes fast alle Vergleichs-isothermen ein Minimum haben. Da Rocha diskutiert hier eine Adsorption des fluidisierten Kohlendioxids am Wassertropfen:

Diese vermutete Adsorption ist bei Temperaturen unterhalb der kritischen ausgeprägter. Auch ist hier der Übergang von gasförmiger zu flüssiger Dichte viel größer, so dass eine Exzesskonzentration von Kohlendioxid an der Tropfenoberfläche einen größeren Einfluss auf den Wert der Grenzflächenspannung hat. Die Adsorption führt zu einem Sprung der Messwerte bei Temperaturen unterhalb der kritischen Isothermen, der nicht so groß ist, wie der Dichtesprung des Kohlendioxids [47]<sup>6</sup>.

Diese Argumentation kann erklären, warum die Grenzflächenspannung sich nicht in dem Maße ändert wie die Dichtedifferenz der beteiligten Phasen. Dass die Werte der Grenzflächenspannung wieder ansteigen, kann allerdings nicht begründet werden, da die Adsorption von Kohlendioxid maximal den gleichen Einfluss auf die Grenzfläche ausüben kann wie die flüssige Volumenphase des Kohlendioxids. Die Erklärung über eine Adsorption ist daher wenig plausibel.

Eine fehlerhafte Temperaturbestimmung, die in einer fehlerhaften Bestimmung der Dichtedifferenz resultiert, ist wahrscheinlicher als Grund für die gefundenen Abweichungen unter den Autoren. Sie haben die Dichte des komprimierten Kohlendioxids über den Druck und die Temperatur bestimmt. In der Nähe des Gleichgewichtsdampfdruckes müssen diese Werte sehr zeit- und ortsnah aufgenommen werden. Hier ändert sich die Dichte des Kohlendioxids besonders stark bei kleinen Temperatur- und Druckänderungen (siehe Abbildung 4.9). Bei den vorgenannten Veröffentlichungen wurde die Temperatur in der Autoklavenwand oder im Wärmebad gemessen. Diese Temperatur kann aber von der des Kohlendioxids im Autoklaven erheblich abweichen und zu dem gefundenen Minimum führen.

Abbildung 4.11 zeigt den Einfluss einer unzulänglichen Temperaturbestimmung. Bei 308 K wurden zwei Thermofühler an verschiedenen Messorten plaziert: Einer im Kohlendioxid, ein anderer in der Isolierung der Thermobox. Der beobachtete Temperaturunterschied betrug 4 K. Für die Bestimmung der Grenzflächenspannung wurden die gleichen Tropfenbilder mit der jeweils anderen Temperatur ausgewertet. Der Verlauf der Isotherme („in Isolierung“) entspricht dem von Harrison [51] und da Rocha [47] gemessenen. Verwendet man das in dieser Arbeit beschriebene quasistationäre Verfahren (siehe Kapitel 4.1.1 und Isotherme: „in CO<sub>2</sub>“), so tritt dieser Messfehler nicht auf.

---

<sup>6</sup>Aus dem Englischen übertragen vom Autor.

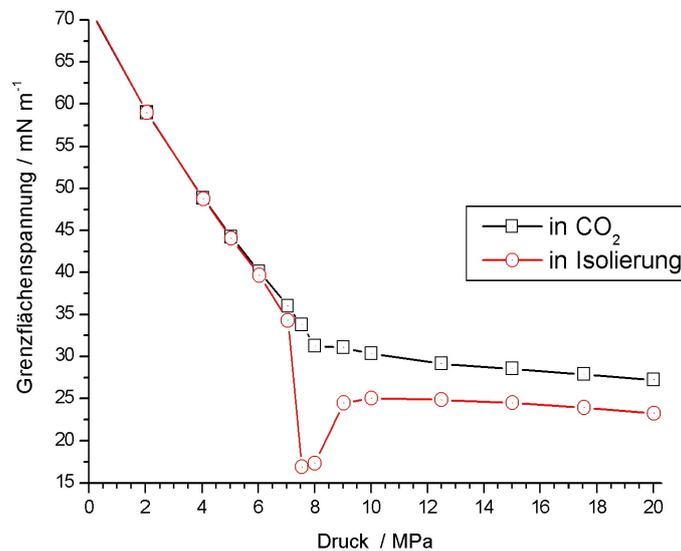


Abbildung 4.11: Auswirkung von Messfehlern bei der Temperaturbestimmung. Der Temperaturfühler wurden bei der Isotherme mit den Kreissymbolen bewusst nicht ins thermische Gleichgewicht mit der Kohlendioxidphase gebracht. Diese Isotherme entspricht derjenigen in [47]. Die Quadrate entsprechen den gleichen, aber im thermischen Gleichgewicht bestimmten Messpunkten.

#### 4.2.4 Bestimmung einer Regressionsfunktion im Druck- und Temperaturbereich von [276–333] K und [0–25] MPa

Aus den in Anhang B.2 angegebenen Messwerten der Grenzflächenspannung ist mit dem *SAS-Programm* (*SigmaIter.sas*, siehe Anhang D.1) eine Regressionsfunktion bezüglich der Druck- und Temperaturabhängigkeit bestimmt worden. Diese wurde in einem C<sup>++</sup>-Programm (*Sigmatheo.exe*, siehe Anhang D.2) implementiert. Mit Hilfe dieses Programms können innerhalb des Druck- und Temperaturbereichs von [0–25] MPa und [276–333] K die Werte der Grenzflächenspannung des CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O-Systems berechnet werden.

In Anlehnung an das mechanische Modell der Grenzflächenspannung (Kapitel 2.1.1) wird die Dichtedifferenz der beteiligten Reinstoffe zur Beschreibung der Druck- und Temperaturabhängigkeit verwendet. Van-der-Waals [44] beschreibt einen quadratischen Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung und dem Dichtegradienten senkrecht zur Grenzfläche:

$$\sigma = m \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\partial \rho(z)}{\partial z} \right)^2 dz. \quad (4.2)$$

In dieser Gleichung stellt  $z$  die Entfernung zur Grenzfläche und  $m$  einen Proportiona-

litätsfaktor dar. Dieses Integral ist näherungsweise durch die quadrierte Dichtedifferenz der beteiligten Phasen zu lösen. Falls der Anstieg der Dichte linear ist oder einer Fehlerfunktion entspricht, ist dieser Ansatz exakt. Gleichung 4.2 vereinfacht sich dann zu:

$$\sigma = m \cdot \frac{\Delta\rho^2}{d} \quad (4.3)$$

In dieser Gleichung entspricht  $d$  der Schichtdicke der Grenzfläche und  $\Delta\rho^2$  der quadrierten Dichtedifferenz der beteiligten Volumenphasen. In Abbildung 4.12A ist die Grenzflächenspannung gegen die quadrierte Dichtedifferenz aufgetragen. Bis auf den gasförmigen Bereich<sup>7</sup> liegen die Werte annähernd auf einer Kurve. Mögliche Ursachen für die Abweichung in diesem Bereich sind:

- falsche Dichtewerte, z.B. verursacht durch Adsorption,
- eine sich ändernde Schichtdicke und
- eine sich ändernde Phasenzusammensetzung.

Die Zapfen in Abbildung 4.12A, die an dem allgemeinen Verlauf hängen, entsprechen den jeweiligen vermessenen Isothermen. Ab etwa einem MPa kommt es zu einer deutlichen Abweichung vom idealen Verhalten. Als Hauptgrund für diese Abweichung wurde die Adsorption, die auch am Phasenübergang von gasförmigem zu flüssigem Kohlendioxid beobachtet wurde, angenommen, da die für diese Messwerte nach den Referenzgleichungen bestimmte quadrierte Dichtedifferenz zu groß ist. Die zu große Dichtedifferenz kann durch eine dünne Adsorptionsschicht auf dem Wassertropfen von Kohlendioxidmolekülen hervorgerufen werden. Mit Hilfe einer Dichtekorrektur von gasförmigem Kohlendioxid können die Messpunkte annähernd auf einen einheitlichen Verlauf gebracht werden (siehe Abbildung 4.12B). Die Dichte wurde nach Gleichung 4.4 für die Messwerte, deren Kohlendioxiddichte im Bereich kleiner  $250 \text{ kg/m}^3$  liegt, korrigiert.  $b_0$  und  $b_1$  sind die Parameter für die Dichtekorrektur;  $p$ ,  $T$  und  $\rho_{CO_2}$  entsprechen Druck, Temperatur und der Reinstoffdichte des jeweiligen Messwertes. Die Kohlendioxiddichte wird in Gramm pro Kubikzentimeter eingesetzt.  $\rho_{korrr}$  entspricht der korrigierten Kohlendioxiddichte.

$$\rho_{korrr} = \begin{cases} \rho_{CO_2} + b_0 \cdot (304 - T) \cdot p^{b_1} & \rho_{CO_2} < 250 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}; T < 304\text{K} \\ \rho_{CO_2} & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.4)$$

Die Kurve in Abbildung 4.12B kann durch ein Polynom 3ten-Grades der quadrierten Dichtedifferenz und zwei Korrekturglieder, die Exponentialfunktionen, beschrieben

<sup>7</sup>Der gasförmige Bereich des Kohlendioxids befindet sich in Abbildung 4.12 bei den großen Dichtedifferenzwerten.

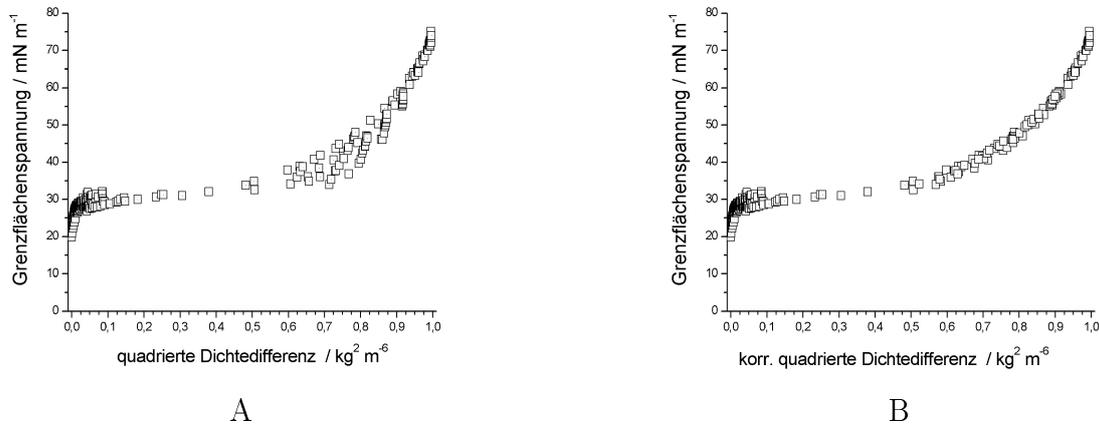


Abbildung 4.12: In Abbildung A ist die Grenzflächenspannung gegen die gemessene quadrierte Dichtedifferenz der Volumenphasen, in B hingegen gegen die korrigierten Dichtewerte aufgetragen.

werden (siehe Gleichung 4.5). Diese beiden Exponentialfunktionen sind nötig, um den steilen Abfall und Anstieg der Randbereiche beschreiben zu können.

$$\sigma = k_0 \left( 1 - \exp \left( k_1 \sqrt{qdd} \right) \right) + k_5 \cdot \exp \left( k_6 \left( qdd - 0,9958 \right) \right) + k_2 \cdot qdd + k_3 \cdot qdd^2 + k_4 \cdot qdd^3 \quad (4.5)$$

mit

$$qdd = (\rho_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{korrr}})^2.$$

$k_0$  bis  $k_6$  sind Regressionsparameter,  $qdd$  entspricht der quadrierten Dichtedifferenz,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  der Reinstoffdichte des Wassers und  $\rho_{\text{korrr}}$  der korrigierten Kohlendioxidichte. Die Regressionsparameter sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Mit einer hohen Genauigkeit stehen sie in Anhang D.2 auf Seite 104.

Tabelle 4.4: Regressionsparameter.

$b_0$	$b_1$	$k_0$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$
27,6236	-34,780	28,7074	-78,206	92,0449	3,72390	44,7550	0,00012	2,3627

Die Parameter für die Regressionsfunktion wurden mit der Marquart-Methode durch eine Iterationsfolge (siehe Abbildung 4.13) erhalten. Die Startwerte wurden unter Vernachlässigung der Isothermen kleiner als 304K bestimmt<sup>8</sup>. Danach werden pro Iterationsschritt die Kohlendioxidichten der unterkritischen Isothermen an die erhaltenen

<sup>8</sup>Erst nachdem eine vorläufige Regressionsfunktion gefunden wurde, können die korrigierten Kohlendioxidichten dieser Isothermen berechnet werden.

theoretischen Werte angepasst. Aus diesen neuen Dichtewerten werden wiederum die Dichtedifferenzen berechnet und die Regressionsparameter bestimmt. Die Iteration wurde nach dem dritten Durchlauf abgebrochen, da sich die Fehlerquadratsumme<sup>9</sup>  $E$  nicht wesentlich verbessert hat.

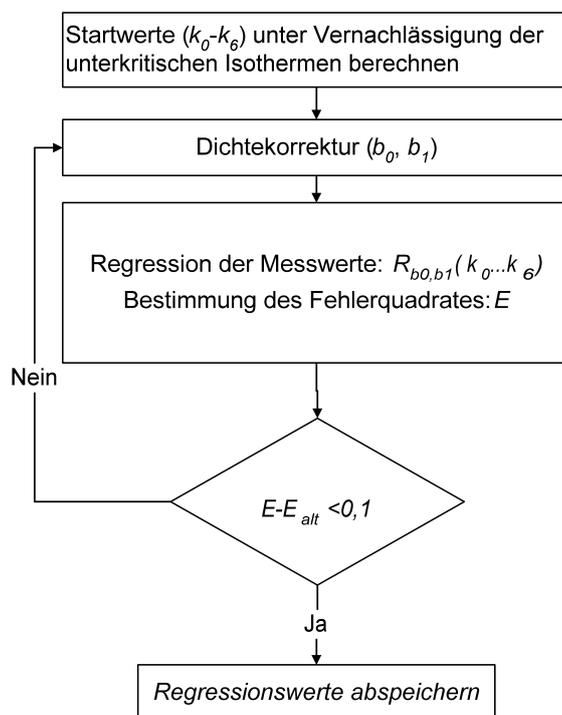


Abbildung 4.13: Flussdiagramm der Iteration der Regressionsfunktion.

Die relative Abweichung der berechneten von den gemessenen Grenzflächenspannungswerten ist im Blasendiagramm, Abbildung 4.14, dargestellt. In dieser Auftragung gibt die Größe der Blasen die Temperatur des Messwertes wieder. Die obere und untere Schranke entsprechen einer Abweichung von 5% des berechneten vom gemessenen Wert. Bei kleinen Dichtedifferenzen ist die Abweichung größer. Ursache hierfür ist, dass die Regressionsfunktion nur in Richtung der y-Werte angepasst werden kann<sup>10</sup>. Bei kleinen Dichtedifferenzen ist der Funktionsgraph sehr steil, und ein kleiner Fehler in der Bestimmung der Dichtedifferenz führt zu einer großen relativen Abweichung der berechneten Grenzflächenspannung.

In Abbildung 4.14 kann man eine Temperaturabhängigkeit beobachten. Die Blasen sind nicht gleichmäßig um den Nullpunkt verteilt; es gibt systematische Abweichungen: die Messwerte, die zu niedrigen Temperaturen gehören haben, einen entgegengesetzten

<sup>9</sup>Die Fehlerquadratsumme ist die Abweichung der regridierten y-Werte von den angegebenen Messwerten.

<sup>10</sup>Dies ist eine Limitierung des SAS-Programms, das nach der *least square method* regridiert.

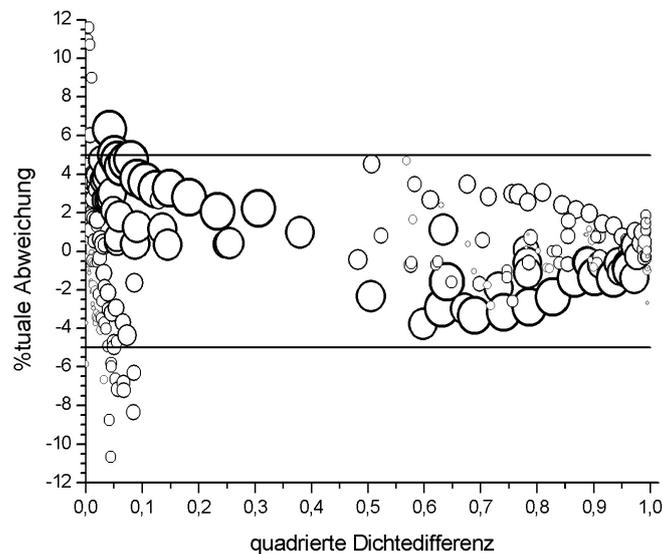


Abbildung 4.14: Bestimmung der relativen Abweichung der Regressionsfunktion. Die Größe der Blasen ist ein Maß für die Temperatur.

Verlauf zu denjenigen, die höheren Temperaturen entsprechen. Dies zeigt, dass nur durch eine Korrektur der Dichte des gasförmigen Kohlendioxids die Grenzflächenspannung des  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -Systems nicht korrekt beschrieben wird. Sowohl die Zusammensetzung der Phasen als auch die Schichtdicke können sich mit Druck und Temperatur ändern und haben somit einen Einfluss auf die Berechnung der Grenzflächenspannung. Auch würden genaue Gemischdichten statt der verwendeten Reinstoffdichten den Bestimmungsfehler minimieren. Im Rahmen einer Nachwuchswissenschaftlerstelle am Forschungszentrum Karlsruhe werden die genannten Einflüsse untersucht. Ziel ist, die Grenzschicht im binären System besser beschreiben und verstehen zu können.

Für einen Druck- und Temperaturbereich von  $[0,1\text{--}25]$  MPa und  $[273\text{--}373]$  K wurden mit dem Programm SigmaTheo.exe Werte der Grenzflächenspannung berechnet. In Abbildung 4.15 auf Seite 62 sind diese Werte gegen Druck und Temperatur aufgetragen. Die in Kapitel 4.2.1 diskutierte Druck- und Temperaturabhängigkeit wird von der Regressionsfunktion richtig wiedergegeben. Die Farbkodierung entspricht der Änderung der Grenzflächenspannung. Das Zweiphasengebiet (Unstetigkeit der Grenzflächenspannung, siehe Kapitel 4.2.2) ist schwarz eingefärbt. Die kritische Isotherme ist rot hervorgehoben. Sie markiert das Ende des Zweiphasengebiets. Auch oberhalb dieser Temperatur ändert sich die Dichte des Kohlendioxids in der Nähe des kritischen Punktes noch stark (siehe Abbildung 4.9 auf Seite 53), was durch den großen Farbgradienten erkennbar wird. Das bei Temperaturen oberhalb 304 K beobachtete Plateau (siehe Abbildung 4.4) liegt bei  $28 \text{ mN/m}$ .

Mit dem in Anhang D.2 beschriebenen Programm, SigmaTheo.exe, kann die Grenzflächenspannung mit einer Güte größer 95 % in Abhängigkeit von  $p, T$  berechnet werden. Diese ist besser, als die zur Zeit in der Literatur genannten Messgenauigkeiten für das binäre System. Hierdurch können z.B. Vergleichswerte für die Beurteilung von Tensidformulierungen schnell und einfach berechnet werden.

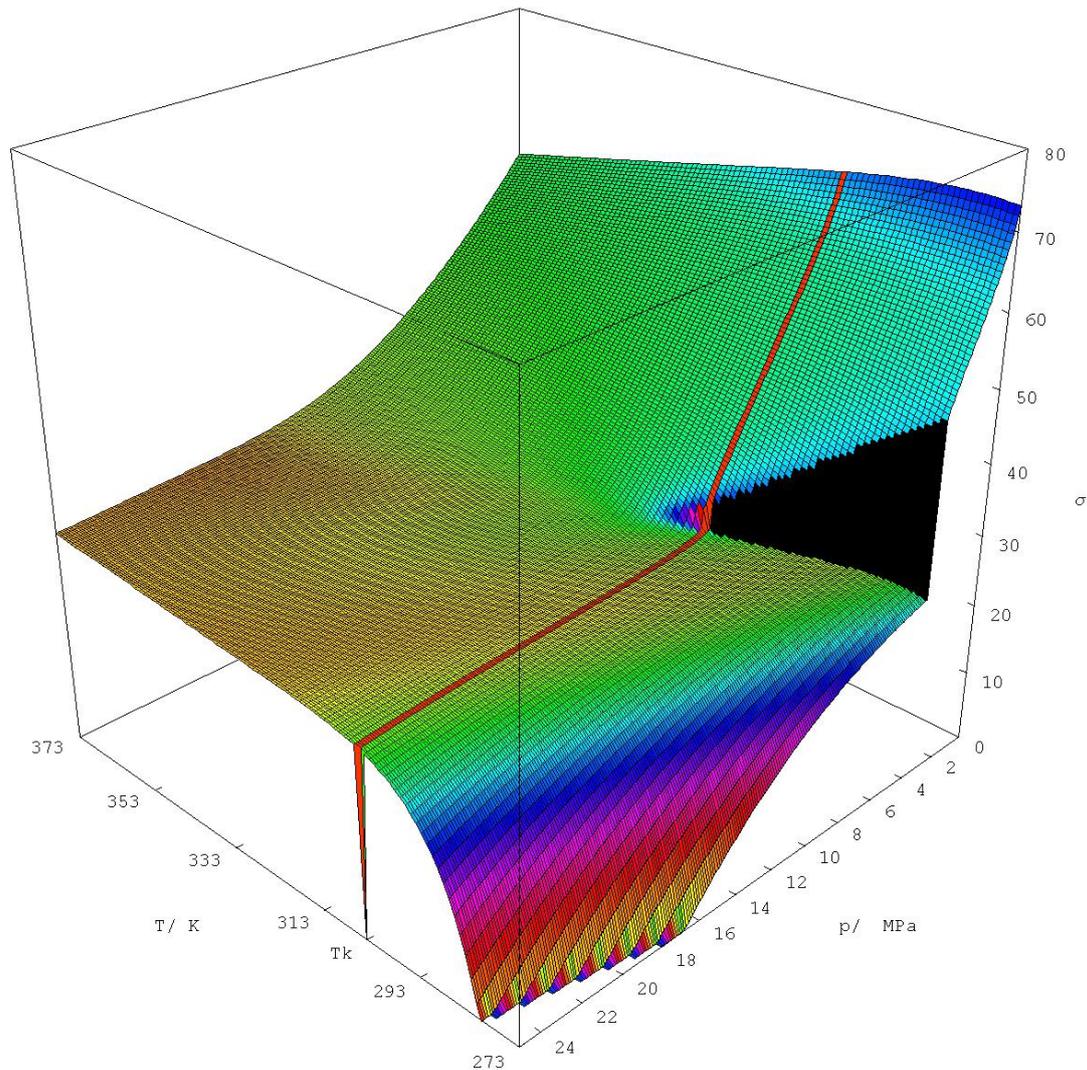


Abbildung 4.15: Mit der Regressionsfunktion erhaltene Grenzflächenspannungswerte in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Die kritische Isotherme ist rot markiert, der Dichtesprung ist schwarz dargestellt.

# Kapitel 5

## Auswertung und Ergebnisse Teil B: Das ternäre System $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O--Tensid}$

*Da das Kohlendioxid den Kohlenwasserstoffen vergleichbare physikalische Eigenschaften besitzt, kann es diese in der Textilreinigung ersetzen. Ein gutes Reinigungssystem zeichnet sich durch eine niedrige Grenzflächenspannung der beteiligten Phasen, gute Wasseremulgierbarkeit und Schmutztragefähigkeit aus. Diese Eigenschaften werden durch Tenside eingestellt. Für den Einsatz in Kohlendioxid wurden gängige Tensidsysteme wie z.B. anionische oder Niotenside in der Literatur untersucht. Gute Emulgiereigenschaften zeichnen anionische Tenside aus; gut löslich sind die Niotenside. Da die Löslichkeit durch Perfluorierung stark erhöht werden kann, wurden mit perfluorierten anionischen Tensiden die besten Tensideigenschaften in komprimiertem Kohlendioxid erreicht. Diese Tenside sind jedoch zu teuer und haben keine Aussicht auf eine Zulassung in Europa, daher sind sie nicht marktfähig.*

*Die Grundlage für die Untersuchung des  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O--Tensid}$ -Systems wurde in Kapitel 4 beschrieben, so dass in diesem Kapitel der Einfluss einer Niotensidklasse, die Alkoholethoxylate, auf die Grenzfläche untersucht wird.*

*Die Tensidklasse der Alkoholethoxylate wurde ausgewählt, da sie sich in komprimiertem Kohlendioxid lösen [52]. Zudem hat Binks [53] im System  $\text{H}_2\text{O--Heptan}$ , welches dem  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  ähnlich ist, auch Öl/Wasser-Emulsionen messen können. Nach einer Einführung über diese Tensidklasse wird ihr Löslichkeitsverhalten in komprimiertem Kohlendioxid und die daraus resultierenden Verläufe der Grenzflächenspannung bei gleicher Temperatur und sich änderndem Druck untersucht. Hiernach wird an einem ausgewählten Tensid der Druck- und Temperatureinfluss auf die Grenzflächenspannung studiert. Die Untersuchung der Wirkung der Zusammensetzung der einzelnen Tenside auf die Grenzfläche resultiert schließlich in einer Struktur-Wirkungsbeziehung für die vermessenen Tenside.*

## 5.1 Tenside

1964 schlug Götte die Bezeichnung *Tenside*<sup>1</sup> für Substanzen vor, die die Grenzflächenspannung herabsetzen. Alle Tenside verfügen über einen charakteristischen Aufbau aus zwei verschiedenen funktionellen Gruppen. Im Allgemeinen gibt es mindestens eine endophile und eine exophile Gruppe. Endophile Gruppen wechselwirken stark mit der Volumenphase; sie werden in die Volumenphase gezogen. Exophile Gruppen haben eine stärkere Wechselwirkung untereinander und werden aus der Volumenphase gedrängt. In wässrigen Medien werden diese Funktionen *hydrophil* und *hydrophob* genannt. In der angelsächsischen Literatur wird für die Reinigung mit komprimiertem Kohlendioxid eine entsprechende Nomenklatur verwendet: *carbon-philic* und *carbon-phobic*.

Die kohlendioxidliebenden Gruppen setzen sich meist aus unpolaren Kohlenwasserstoffresten, welche auch stark fluoriert sein können, zusammen. Eine Fluorierung führt bei allen Stoffen zu einer höheren Löslichkeit in komprimiertem Kohlendioxid. Zur Erklärung wird eine Quadrupol-Wechselwirkung diskutiert [54]. Den wasserlöslichen Teil der Tenside stellen meist polare, selten ionische Strukturen dar.

Eine charakteristische Eigenschaft der Tenside ist die Bildung von Micellen<sup>2</sup>. Sie sind die Aggregatsformen, die sich aus Tensidmolekülen im verwendeten Lösungsmittel oberhalb einer charakteristischen Konzentration (*cmc*, *critical micellization concentration*) bilden. Das Erreichen der *cmc* kann durch eine sprunghafte Änderung verschiedener physikalischer Eigenschaften bestimmt werden:

- der Äquivalentleitfähigkeit,
- der Grenzflächenspannung,
- sowie der Dichte.

Beim Überschreiten der *cmc* bilden die als Monomere vorliegenden Tenside *Micellen*. Diese Micellen sind thermodynamisch stabile Assoziationskolloide grenzflächenaktiver Stoffe. In Wasser zum Beispiel liegen die hydrophoben Reste der Monomere im Innern der Aggregate und werden durch *Van-der-Waals-Kräfte* zusammen gehalten. Die hydrophilen Reste sind dem Lösungsmittel zugewandt und vermitteln hauptsächlich durch Wasserstoffbrücken die Löslichkeit des Kolloids. Zur Zeit sind, von einigen fluorierten Verbindungen [4] abgesehen, keine mizellaren Strukturen im komprimiertem Kohlendioxid bekannt.

---

<sup>1</sup>lat.: tensio = Spannung

<sup>2</sup>lat.: mica = Körnchen

### 5.1.1 Nichtionische Tenside

Die früher als nichtionogene Tenside, häufig auch *Niotenside* bezeichneten Stoffe, weisen grenzflächenaktive Eigenschaften auf, ohne Ionen im wässrigen Medium zu bilden. Die Wasserlöslichkeit der Niotenside wird in der Regel durch hydrophile Polyether-Ketten bedingt und nimmt mit steigender Temperatur ab. Oberhalb einer für jedes Tensid charakteristischen Temperatur ist das Tensid nicht mehr löslich; die Lösung entmischt sich. Dieser Punkt wird *Trübungspunkt* genannt. Die Entmischung ist reversibel: Sobald die Mischung unter den *Klarpunkt* abgekühlt wird, erhält man wieder eine durchsichtige Lösung.

Es gibt zwei große Klassen von Niotensiden. Die erste wird durch eine Ethoxylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoff-Atomen hergestellt. Hauptsächlich werden Fettalkohole (*Alkoholethoxylate*) oder Oxoalkohole verwendet, da die resultierenden Tenside gute Wascheigenschaften und eine hohe ökotoxikologische Verträglichkeit besitzen. Sie sind gemäß OECD-Testmethode 301 A, B und D und ergänzendem Metaboliten-Test als „leicht biologisch abbaubar“ klassifiziert. Ethylenoxid-Addukte sind besser abbaubar als vergleichbare Propylenoxid-Addukte, da es bei letzteren zu Verzweigungen in der Polyether-Kette kommt.

Die zweite Klasse von nichtionischen Tensiden stellen die Alkylglycoside dar. Bei ihnen wird die Wasserlöslichkeit nicht durch Polyether-Ketten, sondern durch die Polyol-Komponenten erreicht. Zusammen mit den Zuckerestern, welche vor allem in Nahrungsmitteln und kosmetischen Produkten verwendet werden, zählen auch die Alkylglycoside zu den umweltverträglichsten Tensiden.

Die Niotenside haben ihren Marktanteil am Welt-Tensidverbrauch zu Lasten der Anionentenside aus mehreren Gründen stark vergrößert. Ihre Vorteile gegenüber Anionentensiden sind:

- geringer Einfluss der Wasserhärte,
- einstellbare Eigenschaften,
- gute Wasserlöslichkeit,
- hohes Waschvermögen bei niedrigen Temperaturen und
- gute Umweltverträglichkeit.

Besonders die letzten beiden Punkte sind durch den Trend zur Nachhaltigkeit die großen Vorteile dieser Tensidklasse.

### 5.1.1.1 Alkoholethoxylate

Die in dieser Arbeit vermessenen Niotenside gehören hauptsächlich der Klasse der *Alkoholethoxylate* (AEO) an. Die technischen Produkte werden unter basischer Katalyse durch Addition von Ethylenoxid an die entsprechenden Alkohole hergestellt und sind somit Mischungen. In der Industrie wird Natriumhydroxid als Katalysator verwendet. Die zu Grunde liegenden Alkohole können auf zwei verschiedene Arten erzeugt werden: durch Extraktion der entsprechenden Fette und Öle aus Naturprodukten oder synthetisch durch die Hydroformylierung von Alkenen (*Oxosynthese*). Die Tenside auf pflanzlicher Basis sind unverzweigt und besitzen eine geradzahlige Alkylkettenlänge (z.B.: C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> = Kokosschnitt). Bei der Oxosynthese können auch verzweigte Alkohole ungerader Alkylkettenlänge entstehen; die Alkohole unterliegen einer Kettenlängenverteilung.

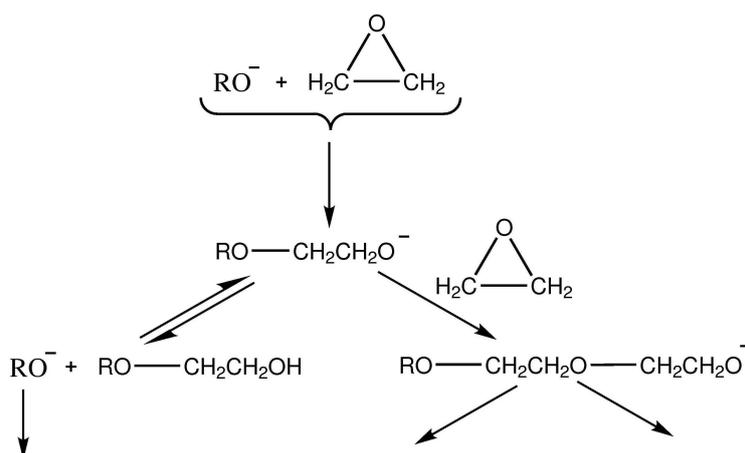


Abbildung 5.1: Basisch katalysierte AEO-Synthesewege.

**Synthese** Bei der basischen Reaktionsführung (Abbildung 5.1) sind die Alkoholate mit den entstehenden Ethoxylaten im Gleichgewicht. Es verlaufen somit viele verschiedene Reaktionspfade parallel. Nur die Addition von Ethylenoxid unter Bildung einer Etherbindung ist keine Gleichgewichtsreaktion. Da die Protonenübertragungsreaktionen schnell sind, reagieren immer die schwächsten Basen mit dem Ethylenoxid. Man erhält eine Mischung von homologen Oligomeren mit eventuell nicht umgesetztem Alkohol.

Nimmt man eine gleich große Acidität aller während der Reaktion entstehenden Produkte an, so erhält man eine *Poisson-Verteilung* der einzelnen Spezies. Das Maximum liegt hier bei dem Homologen, dessen Anzahl an Ethylenoxid-Addukten dem molaren Verhältnis von Ethylenoxid zur zugegebenen Alkoholmenge entspricht. Dadurch, dass

die Acidität mit steigendem Ethoxylierungsgrad zunimmt, wird eine zu längeren Homologen verzerrte Verteilung gefunden. Die Bildung von *Polydiolen* wird unterdrückt, indem das anfänglich entstehende Wasser vor der Ethylenoxidzugabe destillativ entfernt wird. Die Produkte werden meist ohne weitere Reinigung abgefüllt und verkauft, so dass die Ethylenoxide den entsprechenden Alkohol als Verunreinigung enthalten.

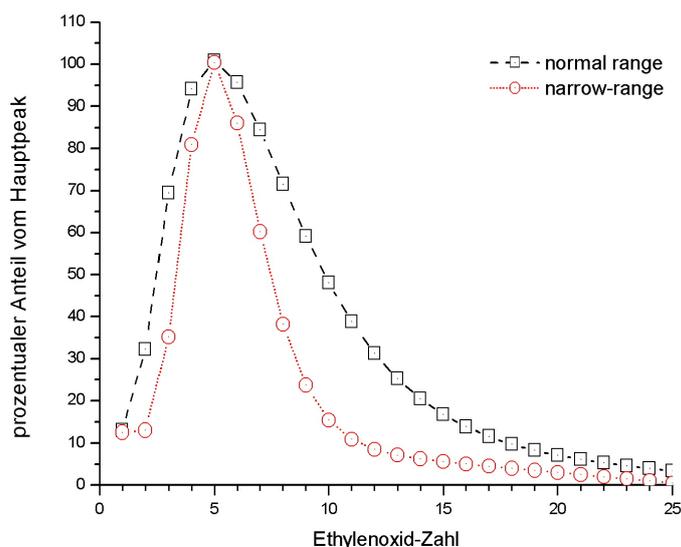


Abbildung 5.2: Vergleich basisch- sauerkatalysierte Reaktionsführung.

Durch die Verwendung von Lewis-Säuren kann man eine enge, Poisson ähnliche Verteilung der Ethoxylierung erhalten. Diese Ethoxylate werden *narrow-Ethoxylate* genannt. Bei ihnen muss das Reaktionsgemisch aufgearbeitet werden, um die Lewis-Säure aus dem Produkt zu entfernen. Die entstehenden Tenside haben einige Vorteile wie: geruchsärmer, bessere Löslichkeit, niedrigere Flüchtigkeit. Abbildung 5.2 zeigt die beiden Verteilungen.

**Nomenklatur** Die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur für die Alkoholethoxylate stützt sich immer auf den Hauptpeak der Homologenverteilung. Der systematische Name lautet:  $C_nE_m$ . In dieser Formel gibt der erste Index die Länge der aliphatischen Alkoholkette an; der zweite die Anzahl der durchschnittlichen Ethylenoxideinheiten. Um den Einfluss der Verteilung auf die grenzflächenaktiven Eigenschaften erkennen zu können, wurden *narrow-Tenside* mit enger Verteilung vermessen. Diese Tenside werden durch das Präfix (*nr-*) kenntlich gemacht (z.B.: nr- $C_6E_6$ ).

## 5.2 Durchführung der Messungen

Die in Kapitel 4.1 beschriebene quasistationäre Messmethode wird auch verwendet, um die verschiedenen  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ –Tensid-Systeme zu vermessen. Zwei Punkte der auf Seite 42 beschriebenen Messprozedur müssen geändert werden: Die Reinigung und die Kontrollmessung. Sowohl die Tensidzuführung als auch die Probeschleife müssen zusätzlich gereinigt werden. Die Toleranz der Kontrollmessungen wurde auf 3 % erhöht, da die meisten vermessenen Tenside technische Produkte sind und sich deren Zusammensetzung von Charge zu Charge leicht ändern kann. Somit fallen Abweichungen unterhalb dieser Marke in die für diese Produkte übliche Messwertschwankung. Abbildung 5.3 zeigt den verwendeten Reinigungsprozess. Dieser wurde auch für Messungen bei 283 K beibehalten.

1. **Reinigen** der Tensidzuleitung
2. **Spülen** der Apparatur mit  $\text{CO}_2$
3. **Kontrollmessung:**  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  in
  - (a) **gasförmigem** Kohlendioxid;  
Abweichungen vom Sollwert deuten auf verunreinigtes Wasser oder flüchtige Verunreinigungen im Gasraum hin.
  - (b) **komprimiertem** Kohlendioxid;  
Abweichungen deuten auf eine Verschmutzung des komprimierten  $\text{CO}_2$  hin, meist durch noch vorhandene Tensidreste vorangegangener Messungen.
4. **Vergleichsmessungen**

Abbildung 5.3: Reinigungsprozess bei Tensidmessungen.

Sowohl die Förderpumpe als auch die Zuführungskapillaren werden im ersten Schritt gereinigt. Die Förderpumpe (HPLC-Pumpe, in Abbildung 3.1 auf Seite 27) wird mehrmals mit Diethylether, danach mit Ethanol gespült. Als Zuleitung zu dem Dosierventil wird für jedes Tensid eine neue *PEEK*<sup>3</sup>-Kapillare verwendet, so dass es keine Verunreinigung der Probe geben kann. Die Probeschleife wird zuerst mehrmals mit Kohlendioxid gespült, danach mit etwa 10 ml Tensid, um Gasblasen in der Schleife auszuschließen.

<sup>3</sup>PEEK steht für *Polyetheretherketon*.

Die Kontrollmessungen werden um die Vergleichsmessungen erweitert; es werden bei sauberer Apparatur mehrere Messungen des  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -Systems durchgeführt. Diese Messungen werden in der Auswertung verwendet, um die Erniedrigung der Grenzflächenspannung der Tenside zu berechnen. Auf diese Weise führt die größere Toleranz für die Reinheit des Systems nicht zu einem größeren Fehler im Messergebnis.

### 5.2.1 Auswertung

Das ternäre System wird wie das binäre System ausgewertet (siehe Kapitel 4.1.2 auf Seite 44). Bei einigen Tensiden hat sich am Apex ein schwammartiger Niederschlag gebildet. Dieser hat selten zu einem Abbruch der Messung geführt, aber die entsprechende Güte der Bestimmung der Tropfenkontur war schlechter. Trat dies bei einer Messung auf, so sind auch Güten mit Werten größer  $1 \mu\text{m}/\text{Pixel}$  ausgewertet worden.

Zusätzlich zu den Daten des  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -Systems berechnet das *Microsoft Excel*-Macro bei den ternären Systemen auch die Konzentration der Tenside im fluiden Kohlendioxid:

$$c_{\text{Tensid}} = \frac{\rho_{\text{Tensid}} \cdot V_{\text{Tensid}}}{\rho_{\text{CO}_2} \cdot V_{\text{Apparatur}}} \equiv \left[ \frac{\text{g/cm}^3 \cdot \mu\text{l}}{\text{g/cm}^3 \cdot \text{ml}} \right]. \quad (5.1)$$

$\rho$  und  $V$  sind die jeweiligen Dichten und Volumina. Um die Tensidkonzentration in Milligramm Tensid pro Gramm Kohlendioxid angeben zu können, wird das Apparatevolumen in Milliliter, das der Probenschleife in Mikroliter eingesetzt.

Die einzelnen Isothermen sind in Anhang C tabellarisch aufgeführt.

### 5.3 Messergebnisse

In diesem Kapitel werden hauptsächlich die mit der Gruppe der Alkoholethoxylate erhaltenen Messergebnisse dargestellt. Lediglich für die Untersuchungen des Verhaltens gegenüber Druck und Temperatur ist ein anderes Niotensid verwendet worden (T-15-S-5, siehe Kapitel 5.3.2 auf Seite 73). Die narrow-Tenside haben im Vergleich zu normal verteilten Tensiden eine geringere Grenzflächenaktivität.

Durch den Vergleich aller vermessenen Alkoholethoxylate bei einem Dichtewert ( $\rho = 870 \text{ kg/m}^3$ ) bei  $T=283 \text{ K}$  und  $p=5 \text{ MPa}$  konnte eine Struktur-Wirkungsbeziehung dieser Tensidklasse erstellt werden: Die schweren Vertreter dieser Tensidklasse erniedrigen die Grenzflächenspannung stark, werden aber von den leichteren in Lösung gehalten. Dieser *synergistische Effekt*<sup>4</sup> ist in den wässrigen Reinigern [55] wohl bekannt.

Tabelle 5.1 enthält alle vermessenen Tenside. Sie sind bei 303 K Flüssigkeiten.

Tabelle 5.1: Untersuchte Tenside

<i>TensidName</i>	<i>Trivialname</i>
Triethylenglycolmono-hexylether	$C_6E_3$
Nr-Triethylenglycolmono-hexylether	nr- $C_6E_3$
Tetraethylenglycolmono-hexylether	$C_6E_4$
Pentaethylenglycolmono-hexylether	$C_6E_5$
Nr-Pentaethylenglycolmono-hexylether	nr- $C_6E_5$
Hexaethylenglycolmono-hexylether	$C_6E_6$
Triethylenglycolmono-octylether	$C_8E_3$
Nr-Triethylenglycolmono-octylether	nr- $C_8E_3$
Tetraethylenglycolmono-octylether	$C_8E_4$
Pentaethylenglycolmono-octylether	$C_8E_5$
Nr-Pentaethylenglycolmono-octylether	nr- $C_8E_5$
Hexaethylenglycolmono-octylether	$C_8E_6$
Triethylenglycolmono-decylether	$C_{10}E_3$
Triethylenglycol-mono-isotridecylether	$C_{11}E_3$
Nonaethylenglycolmono-dodecylether	$C_{12}E_9$
Triethylenglycolmono-tridecylether	$C_{13-15}E_3$
Heptaethylenglycolmono-tridecylether	$C_{13-15}E_7$
T-15-S-5	T-15-S-5

<sup>4</sup>Dieser Effekt bewirkt, dass Substanzen, die als Reinstoffe nur beschränkt wirksam sind, in ihrem Zusammenwirken eine beträchtliche Steigerung ihrer Grenzflächenaktivität erreichen [55].

### 5.3.1 Löslichkeit der Tenside in komprimiertem Kohlendioxid

Von den meisten verwendeten Tensiden wurde die Löslichkeitsgrenze in komprimiertem Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen in einer Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT) in Pfinztal bei 283 K und 5,5 MPa bestimmt.

Alle verwendeten Tenside lösen sich in dem Konzentrationsbereich von  $< 5 \text{ mg/g}$  (Messbereich der Apparatur PeDro I) in komprimiertem Kohlendioxid oberhalb einer Dichte von  $350 \text{ kg/m}^3$  gut. Mit einer Druckerhöhung vergrößert sich auch die in der Apparatur enthaltene Kohlendioxidmasse. Da die Tensidmenge einmal am Anfang der Isothermenvermessung zugegeben wird, nimmt die Konzentration ab. In Tabelle 5.2 werden die maximalen Änderungen der Dichte des Kohlendioxids bei verschiedenen Temperaturen aufgezeigt.

Tabelle 5.2: Druckabhängige Tensidkonzentrationsänderung.

<i>Temperatur</i>	<i>Druckbereich</i>	<i>Dichteänderung</i>	<i>Faktor</i>
283 K	[5–20] MPa	[880–980] $\text{kg/m}^3$	1,1
303 K	[7–20] MPa	[690–890] $\text{kg/m}^3$	1,3
333 K	[10–20] MPa	[300–740] $\text{kg/m}^3$	2,5

Ändert sich die Tensidkonzentration, so hat dies Auswirkungen auf die Phasengrenze  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ . In Abbildung 5.4 sind die beteiligten Gleichgewichte aufgetragen. Das im fluidisierten Kohlendioxid gelöste Tensid steht über die Gleichgewichtskonstante  $k_1$  im Gleichgewicht mit den Tensiden an der Phasengrenze. Diese wiederum befinden sich im Gleichgewicht ( $k_2$ ) mit denen in der Wasserphase.



Abbildung 5.4: Tensidverteilungsgleichgewichte. Die Tenside an der Phasengrenze stehen mit denen in der jeweiligen Volumenphase im Gleichgewicht.

Folgende Verhaltensweisen der Löslichkeit der untersuchten Niotenside können unterschieden werden [56]:

1. **Das Tensid ist gut in  $\text{CO}_2$  löslich**, z.B.:  $\text{C}_{13-15}\text{E}_3$ . Ist das Tensid gut in Kohlendioxid löslich ( $k_1 \gg k_2$ ), lagert es sich kaum an der Phasengrenze an. Die Isotherme der Grenzflächenspannung beginnt auf einem hohen Niveau. Bei zunehmendem Druck steigt die Grenzflächenspannung weiter. Die bessere Löslichkeit des Tensids in der Kohlendioxid-Volumenphase führt bei einer Druckerhöhung zu einer Verarmung der Phasengrenze an Tensid. Hierdurch nähert sich die Grenzflächenspannung mit zunehmendem Druck asymptotisch einem Grenzwert an.
2. **Das Tensid ist gut in  $\text{H}_2\text{O}$  löslich**, z.B.:  $\text{C}_{13-15}\text{E}_7$ . Löst sich das Tensid hingegen gut in Wasser ( $k_2 \gg k_1$ ), so ist der Wert der Grenzflächenspannung bei niedrigen Drücken klein. Mit dem Druck steigt die Grenzflächenspannung, da das Volumen des Wassertropfens stark zunimmt und sich das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen stark verkleinert: Die Wasseroberfläche verarmt an Tensid.
3. **Das Tensid ist sehr grenzflächenaktiv**, z.B.:  $\text{C}_{12}\text{E}_9$ . Diese Tenside lagern sich mit Vorliebe an die Grenzfläche an ( $k_1 \gg k_{-1}$  und  $k_{-2} \gg k_2$ ). Eine Druckänderung sowie die Erhöhung der Wassermenge haben auf dieses Gleichgewicht keinen messbaren Einfluss.

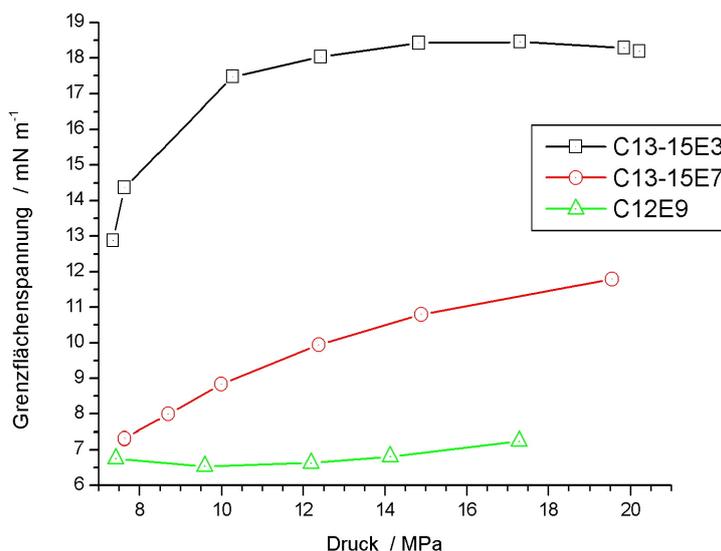


Abbildung 5.5: Der Grenzflächenspannungsverlauf zeigt den Einfluss der verschiedenen Löslichkeiten der Tenside in Kohlendioxid.

### 5.3.2 Verhalten gegenüber Druck- und Temperaturänderungen des $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ – Tensid-Systems

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung in ternären Systemen wurde am Beispiel von T-15-S-5 genauer untersucht. Dieses Tensid besitzt eine mittlere Erniedrigung der Grenzflächenspannung bei guter Kohlendioxidlöslichkeit. Der Druck- als auch der Temperatureinfluss können sich somit sowohl in einer Erhöhung als auch Erniedrigung der Grenzflächenspannung bemerkbar machen. Mit diesem Tensid wurden Isothermen zwischen 283 K und 333 K gemessen. In Abbildung 5.6 ist die Grenzflächenspannung der verschiedenen Isothermen gegen die Dichte des Kohlendioxids aufgetragen. Die Daten befinden sich in Anhang C.2.

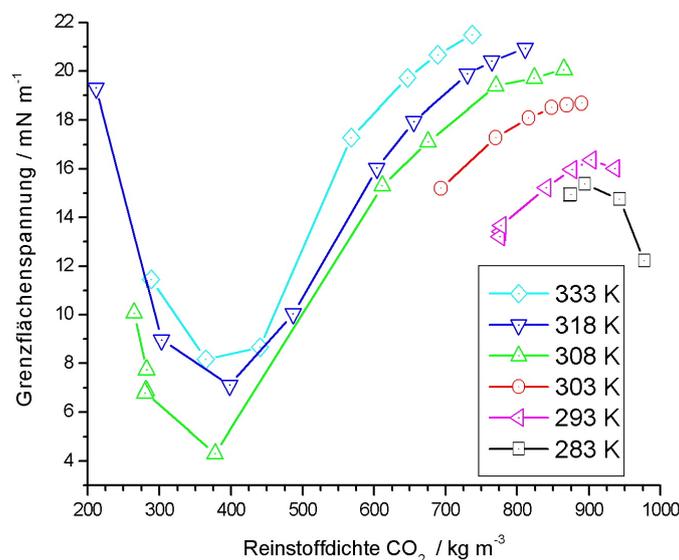


Abbildung 5.6: Temperatureinfluss auf die Grenzflächenspannung von T-15-S-5.

T-15-S-5 ist den Alkoholethoxylaten vergleichbar; statt Ethylenoxid wird Propylenoxid mit einem Alkohol umgesetzt. Bei geringen Kohlendioxidichten lösen sich die niederethoxylierten Bestandteile bereits in Kohlendioxid. Diese haben eine geringere Grenzflächenaktivität als ihre höher ethoxylierten Homologen. Aus diesem Grund fällt der Wert der Grenzflächenspannung am Anfang mit der Druckerhöhung<sup>5</sup>, da mehr und mehr die grenzflächenaktiveren Tensidbestandteile in Lösung gehen. Ist das gesamte Tensid gelöst, so sinkt die Konzentration mit steigendem Druck; die Grenzflächenspannung steigt wieder an.

<sup>5</sup>Eine Druckerhöhung entspricht einer Dichteerhöhung in Abbildung 5.6.

Bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken sinkt die Grenzflächenspannung wieder. Dies entspricht dem in Kapitel 4.2.1.1 beschriebenen Verlauf der Grenzflächenspannung des binären Systems bei sich angleichenden Dichten. Dieser Effekt überlagert die Grenzflächenaktivität der Tenside.

Die Abfolge der einzelnen Isothermen in Abbildung 5.6 ist denen des binären Systems (siehe Abbildung 4.8 auf Seite 52) entgegengesetzt. Mit steigender Temperatur sind die gemessenen Grenzflächenspannungen bei gleicher Kohlendioxidichte größer. Dieses Verhalten kann man mit der abnehmenden Löslichkeit von nichtionischen Tensiden mit steigender Temperatur erklären. Erreicht die Temperatur den Trübungspunkt<sup>6</sup>, reichern sich die Tenside in der bevorzugten Phase an. Die Grenzfläche verarmt an Tensid und die Grenzflächenspannung steigt.

### 5.3.3 Einfluss der Verteilungsfunktion der Alkoholethoxylate auf die Grenzflächenspannung

Die verwendeten Alkoholethoxylate sind technische Gemische mit einer breiten Verteilung der einzelnen Verbindungen (siehe Seite 66). Das Ziel der Untersuchung der Verteilungsfunktion war die Bestätigung des synergistischen Effekts im komprimierten Kohlendioxid. Für diese Untersuchung hat die Firma Kreussler vier ausgewählte Vertreter mit einer Narrow-Verteilung synthetisiert (nr-C<sub>6</sub>E<sub>3</sub>, nr-C<sub>6</sub>E<sub>5</sub>, nr-C<sub>8</sub>E<sub>3</sub> und nr-C<sub>8</sub>E<sub>5</sub>).

Der Anteil der langkettigen Tenside ist bei den narrow-Verteilungen viel kleiner (siehe Abbildung 5.2 auf Seite 67). Eine Gegenüberstellung der narrow- mit den normalverteilten Tensiden zeigen Abbildung 5.7 und 5.8. Die Daten zu den einzelnen Abbildungen befinden sich in Anhang C.3. Tabelle 5.3 gibt die Werte bei 5 MPa wieder.

Tabelle 5.3: Einfluss der Verteilungsfunktion der Tenside auf den Wert der Grenzflächenspannung.

<i>Tensid</i>	<i>Verteilung</i>	$\sigma$ / mN/m
C <sub>6</sub> E <sub>3</sub>	normal	21,4
	narrow	23,7
C <sub>6</sub> E <sub>5</sub>	normal	18,1
	narrow	19,6
C <sub>8</sub> E <sub>3</sub>	normal	17,9
	narrow	22,6
C <sub>8</sub> E <sub>5</sub>	normal	15,8
	narrow	19,0

<sup>6</sup>Die nichtionischen Tenside lösen sich mit zunehmender Temperatur immer schlechter in Wasser.

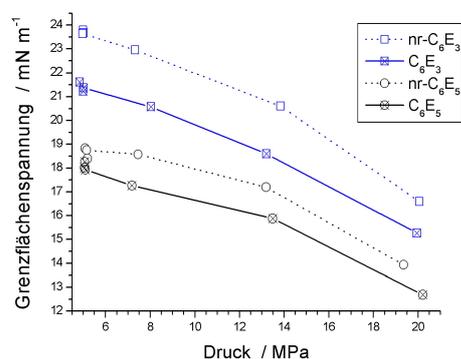


Abbildung 5.7: Grenzflächenspannung von C<sub>6</sub>E<sub>3</sub>, nr-C<sub>6</sub>E<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>E<sub>5</sub> und nr-C<sub>6</sub>E<sub>5</sub> bei 283 K.

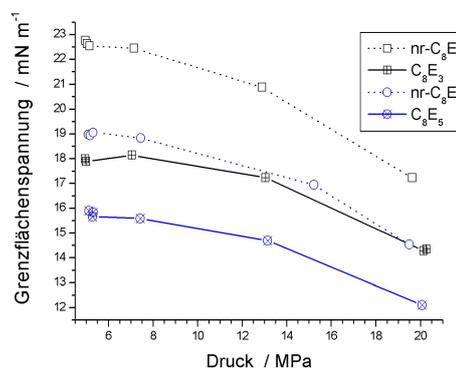


Abbildung 5.8: Grenzflächenspannung von C<sub>8</sub>E<sub>3</sub>, nr-C<sub>8</sub>E<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>E<sub>5</sub> und nr-C<sub>8</sub>E<sub>5</sub> bei 283 K.

Der für übliche Reinigungs-Systeme bekannte synergistische Effekt wurde auch in Kohlendioxid als Reinigungsmedium beobachtet. Die Erklärung für diesen Effekt liefert die Struktur-Wirkungsbeziehung im nächsten Kapitel. Vergleicht man alle Tenside bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, so erhält man folgende Beziehung: Mit der Kettenlänge wächst die grenzflächenerniedrigende Eigenschaft des Tensids. Um aber diese Verbindungen in Lösung zu halten, sind die kurzkettigen Ethoxylierungsprodukte sowie die nichtumgesetzten Alkohole sehr nützlich. Aus diesem Grund werden besonders große Unterschiede zwischen der normalen und der engen Verteilung bei C<sub>8</sub>E<sub>3</sub> beobachtet. Hier beträgt der Unterschied  $4,7 \text{ mN/m}$  oder 20 %.

Extrapoliert man den Vergleich der narrow-AEOs mit den normalverteilten, so kommt man zu dem Schluss, dass ein aufwändiges Reinigen der technischen Tenside unnötig ist. Das Gemisch der Alkoholethoxylate weist bessere grenzflächenaktive Eigenschaften auf als jedes Homologe selbst.

---

Ab einer gewissen Temperatur, dem Trübungspunkt, bilden sie eine eigene Phase.

### 5.3.4 Struktur-Wirkungsbeziehung der Alkoholethoxylate auf den Wert der Grenzflächenspannung

Die Struktur-Wirkungsbeziehung wurde anhand der Alkoholethoxylate bei 283 K und 5 MPa untersucht, da die Feldtestanlagen für die Textilreinigung mit komprimiertem Kohlendioxid für diese Daten ausgelegt sind. Unter diesen Bedingungen ist das Kohlendioxid flüssig, und das binäre System hat eine Grenzflächenspannung von 28,8 mN/m. Die Erniedrigung der Grenzflächenspannung wird durch die Differenz der CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O-Vergleichsmessungen und der bestimmten Grenzflächenspannung mit Tensiden berechnet. Der eingetragene Wert pro Tensid ist der Durchschnittswert aus den in Anhang C.4 angegebenen Werten. Abbildung 5.9 ist die Grenzflächenspannungserniedrigung gegen die Ethoxylierungszahl und die Alkoholkettenlänge aufgetragen.

Die Daten der Abbildung 5.9 stehen in Anhang C.4 auf Seite 98. Die Dreiecke der Abbildung zeigen jeweils den Einfluss der Alkylkettenlänge (rote Dreiecke) und des Ethoxylierungsgrades (türkisfarbene Dreiecke) auf die Erniedrigung der Grenzflächenspannung ( $\Delta\sigma$ ). Je größer die Ethoxylierungszahl als auch die Alkylkettenlänge sind, desto stärker wird die Grenzflächenspannung erniedrigt. Polidocanol (C<sub>12</sub>E<sub>9</sub>) liefert die größte Erniedrigung. Dieses Tensid ist aber schon bei Raumtemperatur fest. Höhere Homologe können somit nur in Mischungen vermessen werden.

Für die Reinigungsleistung eines Tensidsystems ist die Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Kohlendioxid ein wichtiges Auswahlkriterium. Aufgrund der gefundenen Struktur-Wirkungsbeziehung können die grenzflächenaktiven Eigenschaften neuer Vertreter der Alkoholethoxylate vorhergesagt werden. Diese Tensidklasse hat das Potenzial in Industrieanlagen eingesetzt zu werden, da sie gute grenzflächenaktive Eigenschaften besitzt, und da sie nicht fluoriert und gut biologisch abbaubar ist.

Mit der hier aufgestellten Struktur-Wirkungsbeziehung wurden von der Firma Kreuzler Tensidformulierungen entwickelt, welche in ersten Messungen in einer Feldtestmaschine der Hohensteiner Institute [1] zu passablen bis guten Reinigungsergebnissen an Testgeweben führten. Auf einer Notenskala von eins bis fünf konnten Reinigungsnoten zwischen zwei und drei vergeben werden; ein beachtlicher Erfolg.

Diese Arbeit zeigt, dass es, entgegengesetzt der oft in der Literatur vertretenen Meinung, doch möglich ist mit nicht fluorierten, technischen Tensiden gute Resultate in der Textilreinigung zu erhalten. Der kommerzielle Einsatz dieser Technologie zu Reinigungszwecken ist möglich, falls es gelingt die Tensidsysteme zu optimieren, die Angst der Betreiber vor Hochdruckanlagen zu nehmen und die benötigten Investitionskosten zu verringern.

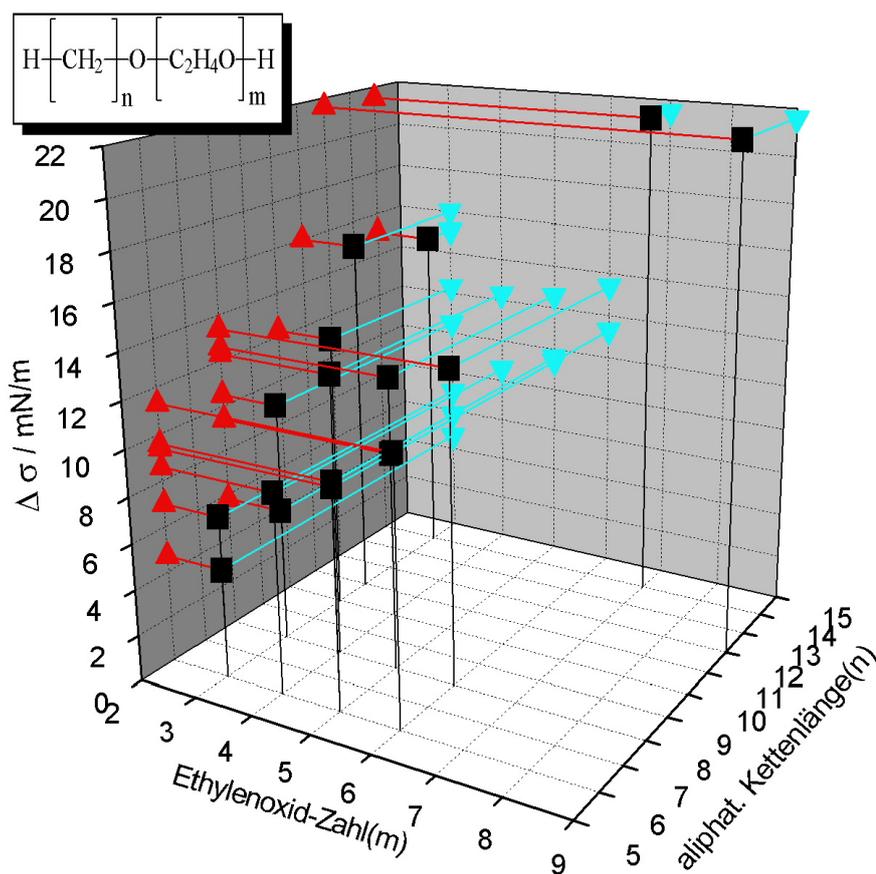


Abbildung 5.9: Grenzflächenspannungserniedrigung gegen Ethylenoxidzahl und Alkylkettenlänge. Als Bezugspunkt für die Erniedrigung dient die Grenzflächenspannung des  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Systems:  $28,8 \text{ mN/m}$  bei  $5 \text{ MPa}$  und  $283 \text{ K}$ . Die schwarzen Quadrate entsprechen den Messwerten. Die roten Dreiecke zeigen die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Alkylkettenlänge, die türkisfarbenen die Abhängigkeit von der Ethylenoxidzahl.



# Anhang A

## Kalibrierungsdaten

Tabelle A.1: Messprotokoll zur Volumenkalibrierung von PeDro nach der Virialgleichung.

$n_T$ / mol	$p_{ATest}$ / MPa	$p$ / MPa	$V_T$ / ml	$V_{PeDro}$ / ml
PeDro I				
6,233	12,23	4,59	44,76	73,00
7,484	14,95	5,58	44,56	72,23
9,529	19,73	7,17	44,11	72,24
PeDro II				
9,979	20,97	3,73	43,38	188,66
10,108	21,00	3,74	43,89	190,54
10,096	20,98	3,74	43,88	190,29
10,052	20,96	3,72	43,71	190,65
PeDro Ineu				
10,200	21,39	7,4	43,96	74,30
10,188	21,36	7,42	43,97	73,85
10,190	21,35	7,42	43,99	73,85
10,111	21,33	7,36	43,69	74,17
10,069	21,29	7,35	43,58	73,78

Tabelle A.2: Messprotokoll zur Volumenkalibrierung von PeDro nach der Dichtebestimmung.

$n_T$ / mol	$p_{ATest}$ / MPa	$p$ / MPa	$V_T$ / ml	$V_{PeDro}$ / ml
PeDro I				
6,151	12,23	4,59	45,38	73,51
7,403	14,95	5,58	45,24	72,53
9,448	19,73	7,17	45,02	72,17
PeDro II				
9,767	20,97	3,73	44,17	188,13
9,894	21,00	3,74	44,69	190,00
9,883	20,98	3,74	44,68	189,75
9,838	20,96	3,72	44,51	190,11
PeDro Ineu				
10,115	21,39	7,40	44,98	76,74
10,104	21,36	7,42	44,99	76,27
10,106	21,35	7,42	45,01	76,27
10,027	21,33	7,36	44,70	76,61
9,985	21,29	7,35	44,58	76,38

Tabelle A.3: Messprotokoll der Kalibrierung der Probenschleifen:  
Bestimmung der Lambert-Beer-Geraden.

$c(\text{Phenol}) / \text{mg l}^{-1}$	<i>Absorption</i>		<i>Abweichung / %</i>
	<i>gemessen</i>	<i>berechnet</i>	
10,189	0,164	0,171	4,4
16,600	0,293	0,270	7,9
20,378	0,321	0,329	2,4
25,473	0,399	0,408	2,2
30,567	0,487	0,486	0,1
40,756	0,639	0,644	0,8
50,945	0,807	0,802	0,6
<i>Lambert-Beer-Gerade: <math>A = 0,015 c + 0,013</math></i>			
<i>Bestimmtheitsmaß = 0,9973</i>			

Tabelle A.4: Messprotokoll der Kalibrierung der Probenschleifen:  
Bestimmung der Volumina.

$c(\text{Phenol}) / \text{mg l}^{-1}$	<i>Absorption</i>	<i>Konzentration /</i> $\text{mg l}^{-1}$	<i>Volumen /</i> $\mu\text{l}$
1,0189	0,4231	26,48	259,89
1,0189	0,4183	26,17	256,82
1,0189	0,4223	26,42	259,34
<i>ermitteltes Volumen:</i>			258,68 $\pm$ 1,24
41,6279	0,2852	17,57	2,11
41,6279	0,2902	17,89	2,15
41,6279	0,2849	17,55	2,11
<i>ermitteltes Volumen:</i>			2,12 $\pm$ 0,02

Tabelle A.5: Absolutkalibrierung der Messanordnung

<i>Temperatur / K</i>	<i>Lit. [39]</i>	<i>Abw.<sup>1</sup> / %</i>	<i>Lit. [40]</i>	<i>Abw. / %</i>	<i>Lit. [30]</i>	<i>Abw. / %</i>	<i>Diese Arbeit</i>	<i>Apparatur</i>
<i>soll</i>								
278,37			74,94	0,44	74,91	0,46	74,61	PeDro II
283,13	74,36	0,19	74,23	0,02	74,23	0,02	74,22	PeDro Ineu
288,13	73,62	0,1	73,49	0,28	73,49	0,12	73,7	PeDro I
293,13	72,88	2,44	72,74	2,25	72,74	2,43	71,1	PeDro I
293,13	72,88	0,11	72,47	0,46	72,74	0,14	72,8	PeDro II
298,13	72,14	0,95	71,98	0,73	71,98	0,83	71,46	PeDro I
303,13	71,4	0,86	71,19	0,57	71,2	0,56	70,78	PeDro I
308,13			70,41	1,02	70,41	0,78	71,13	PeDro I
313,13	70,66	2,2	69,59	0,69	69,6	0,87	69,11	PeDro I
318,13	69,92	1,74	68,78	0,12	68,78	0,14	68,70	PeDro Ineu
323,13	68,45	1,42	67,93	0,66	67,95	0,75	67,48	PeDro Ineu
328,13			67,09		67,11			
333,13	66,97	2,35	66,24	1,28	66,25	1,26	65,39	PeDro I
338,13			65,36		65,37			
343,13	65,49		64,47		64,49			
348,13			63,57		63,59			
353,13	64,01		62,68		62,68			
363,13	62,54		60,82		60,83			
373,13	61,06		58,92		58,92			
Mittelwert		1,52±1,01		1,10±0,92		1,11±0,98		

<sup>1</sup> Abkürzung für prozentuale Abweichung

# Anhang B

## Gemessene Isothermen des CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O-Systems

In den folgenden Tabellen ist  $\sigma$  ist der aus dem Rohwert der Messung  $\sigma_{roh}$  und der bestimmten Dichtedifferenz  $\Delta\rho$  berechnete Wert der Grenzflächenspannung.

Tabelle B.1: Isothermen der Reproduzierbarkeitsmessung.

<i>Druck</i> / MPa	<i>Temperatur</i> / K	$\sigma$ / mN/m	$\sigma_{roh}$ / mN/m	$\Delta\rho$ / kg/m <sup>3</sup>
PeDro I2001				
0,10	283,05	73,1 ± 0,0	73,1 ± 0,0	997,86
1,00	283,17	64,2 ± 0,0	65,5 ± 0,1	980,24
2,00	283,24	55,7 ± 0,0	58,2 ± 0,0	957,65
3,00	283,32	47,8 ± 0,0	51,4 ± 0,1	930,17
4,03	283,39	39,7 ± 0,0	44,5 ± 0,1	892,24
5,00	283,63	28,8 ± 0,1	209,4 ± 0,9	137,53
6,00	283,72	28,3 ± 0,0	225,8 ± 0,4	125,14
8,03	283,80	27,2 ± 0,0	261,0 ± 0,3	104,27
10,04	283,86	26,3 ± 0,0	300,1 ± 0,5	87,72
12,03	283,92	25,3 ± 0,0	342,3 ± 0,8	73,91
14,01	283,97	24,1 ± 0,0	389,2 ± 3,7	61,94
16,98	284,03	22,1 ± 0,0	476,2 ± 7,6	46,32
20,02	284,09	19,9 ± 0,0	609,6 ± 1,9	32,57
PeDro II2001				
0,10	283,43	74,9 ± 0,0	75,0 ± 0,1	997,83
1,00	283,14	66,0 ± 0,0	67,4 ± 0,1	980,24
2,01	282,93	56,8 ± 0,0	59,4 ± 0,2	957,36
<i>Tabelle wird fortgesetzt</i>				

<i>Fortsetzung von Tabelle B.1: Reproduzierbarkeit</i>						
<i>Druck / MPa</i>	<i>Temperatur / K</i>	<i><math>\sigma</math> / mN/m</i>		<i><math>\sigma_{roh}</math> / mN/m</i>		<i><math>\Delta\rho</math> / kg/m<sup>3</sup></i>
3,01	282,97	48,6	± 0,0	52,2	± 0,1	929,70
4,01	283,24	39,9	± 0,0	44,7	± 0,1	892,82
5,32	283,08	27,9	± 0,1	216,8	± 0,9	128,51
6,26	283,05	27,9	± 0,2	238,0	± 1,9	117,05
8,14	283,13	27,2	± 0,1	274,7	± 1,2	98,97
10,11	283,05	26,5	± 0,1	321,5	± 1,5	82,56
11,70	283,02	25,5	± 0,2	356,7	± 2,1	71,40
14,65	283,06	23,7	± 0,3	438,5	± 3,8	54,03
19,17	283,03	19,8	± 0,5	620,7	± 12,2	31,94
<i>PeDro Ineu2002</i>						
0,10	283,11	73,9	± 0,1	74,0	± 0,1	997,85
1,97	283,19	56,9	± 0,2	59,3	± 0,2	958,43
3,95	283,33	40,8	± 0,3	45,5	± 1,0	895,61
4,34	283,26	36,8	± 0,4	42,0	± 0,4	876,46
4,56	283,11	28,5	± 0,1	204,6	± 0,5	139,48
4,94	283,16	28,9	± 0,0	215,0	± 1,0	134,38
6,97	283,36	27,6	± 0,0	247,1	± 0,5	111,62
12,99	283,39	24,4	± 0,1	374,6	± 0,7	65,13
19,96	283,38	19,3	± 0,0	643,0	± 2,2	29,95

Tabelle B.2: Isothermen der Grenzflächenspannung des CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Systems.

<i>Druck / MPa</i>	<i>Temperatur / K</i>	<i><math>\sigma</math> / mN/m</i>		<i><math>\sigma_{roh}</math> / mN/m</i>		<i><math>\Delta\rho</math> / kg/m<sup>3</sup></i>
<i>278 K</i>						
0,10	278,37	74,0	± 0,0	74,1	± 0,1	998,07
1,00	278,43	64,5	± 0,0	65,8	± 0,0	980,08
2,00	278,46	55,1	± 0,0	57,6	± 0,0	956,78
2,99	278,49	46,1	± 0,0	49,6	± 0,0	927,88
4,60	279,12	27,4	± 0,3	257,6	± 2,6	106,29
5,02	279,03	27,5	± 0,0	271,9	± 0,3	101,12
6,03	279,01	27,1	± 0,0	297,4	± 0,3	91,17
6,98	279,00	26,5	± 0,0	320,2	± 0,7	82,86
9,99	278,99	24,6	± 0,1	402,5	± 1,1	61,06
16,13	279,00	19,4	± 0,1	685,1	± 7,3	28,38
20,00	279,00	12,4	± 0,2	1017,1	± 9,1	12,24
<i>Tabelle wird fortgesetzt</i>						

<i>Fortsetzung von Tabelle B.2: gemessene Isothermen</i>						
<i>Druck / MPa</i>	<i>Temperatur / K</i>	<i><math>\sigma</math> / mN/m</i>		<i><math>\sigma_{roh}</math> / mN/m</i>		<i><math>\Delta\rho</math> / kg/m<sup>3</sup></i>
280 K						
0,10	280,41	73,5	$\pm 0,0$	73,7	$\pm 0,1$	998,02
0,12	279,90	75,1	$\pm 0,0$	75,3	$\pm 0,1$	997,67
1,00	280,43	64,7	$\pm 0,0$	66,0	$\pm 0,1$	980,19
2,00	280,46	55,4	$\pm 0,0$	57,9	$\pm 0,1$	957,17
3,09	280,51	46,1	$\pm 0,0$	49,8	$\pm 0,0$	925,90
4,48	280,63	28,4	$\pm 0,0$	237,8	$\pm 0,3$	119,45
5,04	280,59	28,2	$\pm 0,1$	250,6	$\pm 0,5$	112,40
5,55	280,52	27,8	$\pm 0,1$	261,6	$\pm 1,5$	106,38
6,04	280,41	27,5	$\pm 0,0$	273,9	$\pm 0,3$	100,50
7,90	280,27	26,6	$\pm 0,1$	319,4	$\pm 0,9$	83,24
9,94	280,23	25,4	$\pm 0,1$	372,1	$\pm 1,3$	68,14
14,94	280,22	21,4	$\pm 0,2$	543,5	$\pm 3,5$	39,42
19,90	280,21	14,9	$\pm 0,3$	853,2	$\pm 8,8$	17,43
284 K						
0,10	283,08	72,1	$\pm 0,0$	72,2	$\pm 0,1$	997,86
1,00	283,17	64,2	$\pm 0,0$	65,5	$\pm 0,1$	980,24
2,00	283,24	55,7	$\pm 0,0$	58,2	$\pm 0,0$	957,65
3,00	283,32	47,8	$\pm 0,0$	51,4	$\pm 0,1$	930,17
4,03	283,39	39,7	$\pm 0,0$	44,5	$\pm 0,1$	892,24
5,00	283,63	28,8	$\pm 0,1$	209,4	$\pm 0,9$	137,53
6,00	283,72	28,3	$\pm 0,0$	225,8	$\pm 0,4$	125,14
8,03	283,80	27,2	$\pm 0,0$	261,0	$\pm 0,3$	104,27
10,04	283,86	26,3	$\pm 0,0$	300,1	$\pm 0,5$	87,72
12,03	283,92	25,3	$\pm 0,0$	342,3	$\pm 0,8$	73,91
14,01	283,97	24,1	$\pm 0,0$	389,2	$\pm 3,7$	61,94
16,98	284,03	22,1	$\pm 0,0$	476,2	$\pm 7,6$	46,32
20,02	284,09	19,9	$\pm 0,0$	609,6	$\pm 1,9$	32,57
288 K						
0,10	288,25	72,9	$\pm 0,1$	73,1	$\pm 0,1$	997,27
1,01	288,33	64,9	$\pm 0,1$	66,2	$\pm 0,1$	979,90
1,99	288,42	57,7	$\pm 0,1$	60,2	$\pm 0,1$	958,54
2,99	288,50	50,0	$\pm 0,1$	53,6	$\pm 0,1$	932,56
4,00	288,43	43,2	$\pm 0,0$	48,1	$\pm 0,0$	898,79
5,00	288,48	35,3	$\pm 0,0$	41,7	$\pm 0,0$	848,30
<i>Tabelle wird fortgesetzt</i>						

Fortsetzung von Tabelle B.2: gemessene Isothermen						
Druck / MPa	Temperatur / K	$\sigma$ / mN/m	$\sigma_{roh}$ / mN/m	$\Delta\rho$ / kg/m <sup>3</sup>		
5,10	288,27	30,3	± 0,0	167,4	± 0,3	181,20
5,99	288,20	29,4	± 0,0	180,2	± 0,1	163,09
7,00	288,21	29,0	± 0,0	196,7	± 0,3	147,58
8,01	288,29	28,8	± 0,0	212,9	± 0,3	135,36
9,97	288,42	28,0	± 0,0	242,1	± 0,4	115,57
14,94	288,41	25,8	± 0,1	331,3	± 1,1	77,83
19,88	288,39	22,6	± 0,0	445,0	± 2,2	50,75
19,95	288,34	22,2	± 0,1	441,7	± 1,4	50,23
0,10	287,34	73,7	± 0	73,9	± 0,2	997,4
1,00	287,11	65,2	± 0	66,6	± 0,1	980,11
2,00	287,31	56,7	± 0	59,2	± 0	958,1
3,01	287,66	49,5	± 0	53,2	± 0,1	931,57
4,01	287,76	42,4	± 0	47,2	± 0,1	897,78
5,01	287,8	33,9	± 0	40,1	± 0,1	845,18
6,07	287,86	29,1	± 0	183,6	± 0,2	158,65
6,97	287,71	28,8	± 0	199,8	± 0,3	144,09
8,00	287,62	28,4	± 0	217,3	± 0,4	130,55
9,91	287,57	27,5	± 0	248,5	± 0,5	110,77
14,97	287,57	25,2	± 0,1	343,2	± 1,4	73,56
19,96	287,57	20,9	± 0,1	444,9	± 17,8	47,02
19,96	287,57	22,4	± 0,1	476	± 3,7	47,03
292 K						
0,10	292,45	71,4	± 0,0	71,7	± 0,2	996,55
0,10	292,48	71,7	± 0,0	71,9	± 0,2	996,54
0,10	292,53	71,1	± 0,0	71,4	± 0,3	996,53
0,51	292,59	68,3	± 0,0	69,0	± 0,3	989,04
0,99	292,65	64,4	± 0,0	65,8	± 0,1	979,80
2,01	292,61	57,3	± 0,0	59,8	± 0,2	958,09
3,00	292,64	50,7	± 0,0	54,4	± 0,2	933,27
4,00	292,58	44,2	± 0,0	49,0	± 0,2	902,10
5,08	292,61	37,6	± 0,0	44,0	± 0,1	854,22
6,02	292,89	30,5	± 0,1	142,3	± 0,7	214,26
7,00	292,88	29,7	± 0,0	156,3	± 0,4	189,89
8,06	292,88	29,1	± 0,0	170,2	± 0,8	170,77
10,06	292,90	28,2	± 0,0	195,5	± 0,5	144,01
<i>Tabelle wird fortgesetzt</i>						

<i>Fortsetzung von Tabelle B.2: gemessene Isothermen</i>						
<i>Druck / MPa</i>	<i>Temperatur / K</i>	<i><math>\sigma</math> / mN/m</i>		<i><math>\sigma_{roh}</math> / mN/m</i>		<i><math>\Delta\rho</math> / kg/m<sup>3</sup></i>
13,96	292,93	26,6	± 0,0	247,3	± 2,3	107,64
19,69	292,96	24,3	± 0,1	342,0	± 3,7	70,94
0,10	292,13	72,7	± 0,4	72,9	± 0,4	996,62
1,06	292,24	64,3	± 0,1	65,7	± 0,1	978,45
2,00	292,30	57,3	± 0,0	59,8	± 0,1	958,31
3,10	292,42	50,0	± 0,3	53,7	± 0,3	930,57
3,99	292,39	44,4	± 0,1	49,2	± 0,1	902,30
5,04	292,42	37,7	± 0,1	44,0	± 0,1	856,31
5,93	292,56	31,8	± 0,3	149,8	± 1,2	212,42
6,03	292,29	31,2	± 0,5	151,4	± 2,5	206,08
7,99	292,36	29,3	± 0,3	174,9	± 2,2	167,40
9,96	292,40	27,6	± 0,4	194,9	± 3,2	141,65
11,94	292,42	26,7	± 0,3	219,2	± 3,2	121,67
13,91	292,39	24,8	± 0,1	235,6	± 1,7	105,15
15,93	292,35	23,8	± 0,2	263,0	± 2,2	90,56
17,93	292,30	22,9	± 0,2	294,4	± 3,1	77,96
19,95	292,25	22,3	± 0,1	334,6	± 3,1	66,57
293 K						
0,12	292,57	72,4	± 0,1	72,7	± 0,1	996,17
1,00	293,92	65,0	± 0,2	66,3	± 0,2	979,43
2,00	293,93	58,3	± 0,1	60,9	± 0,1	958,31
3,00	293,95	51,5	± 0,0	55,1	± 0,0	933,55
3,99	293,98	45,7	± 0,0	50,5	± 0,0	903,28
5,00	294,05	39,1	± 0,0	45,4	± 0,0	861,49
5,52	294,09	36,1	± 0,1	43,4	± 0,1	830,11
5,88	294,04	30,3	± 0,0	128,8	± 0,2	235,54
6,00	294,02	30,9	± 0,0	133,8	± 0,1	230,72
6,52	293,99	30,4	± 0,0	142,2	± 0,2	214,03
6,99	293,98	30,1	± 0,0	148,9	± 0,2	201,90
8,00	293,99	29,5	± 0,0	162,4	± 0,3	181,65
9,96	294,01	28,7	± 0,0	187,9	± 0,3	152,98
12,44	294,04	27,3	± 0,0	215,5	± 0,6	126,66
14,90	294,06	27,4	± 0,0	257,4	± 1,0	106,41
19,94	294,06	25,0	± 0,1	337,0	± 1,3	74,28
<i>Tabelle wird fortgesetzt</i>						

Fortsetzung von Tabelle B.2: gemessene Isothermen							
Druck / MPa	Temperatur / K	$\sigma$ / mN/m		$\sigma_{roh}$ / mN/m		$\Delta\rho$ / kg/m <sup>3</sup>	
298 K							
0,10	297,67	71,5	± 0,1	71,8	± 0,1	995,39	
1,00	298,13	64,7	± 0,1	66,1	± 0,1	978,72	
2,04	298,35	57,9	± 0,2	60,4	± 0,1	957,34	
3,01	298,46	52,1	± 0,1	55,8	± 0,1	934,10	
3,01	298,71	51,8	± 0,1	55,4	± 0,1	934,18	
4,00	298,80	46,5	± 0,1	51,3	± 0,1	905,87	
5,00	298,77	40,9	± 0,1	47,1	± 0,1	868,78	
6,00	298,56	34,8	± 0,1	42,9	± 0,1	811,24	
6,46	298,44	80,8	± 0,3	106,8	± 0,4	756,74	
6,48	298,41	31,4	± 0,1	107,3	± 0,5	292,89	
6,99	298,31	31,2	± 0,1	120,1	± 0,2	260,02	
7,99	298,26	30,2	± 0,1	134,1	± 0,5	225,48	
10,04	298,29	29,0	± 0,1	157,2	± 0,4	184,42	
11,96	298,36	28,3	± 0,1	178,3	± 0,7	158,69	
15,99	298,43	27,1	± 0,1	225,1	± 0,9	120,55	
19,85	298,45	26,5	± 0,1	282,6	± 2,3	93,83	
0,10	298,25	72,0	± 0,0	72,3	± 0,1	995,24	
1,00	298,20	65,1	± 0,0	66,5	± 0,1	978,73	
2,00	298,26	58,7	± 0,0	61,3	± 0,0	958,12	
3,00	298,25	52,9	± 0,0	56,6	± 0,0	934,27	
4,00	298,28	46,8	± 0,0	51,7	± 0,0	905,68	
5,00	298,30	41,6	± 0,0	47,9	± 0,0	868,04	
6,01	298,33	36,1	± 0,0	44,6	± 0,0	809,08	
6,31	298,37	34,1	± 0,0	43,8	± 0,1	778,95	
6,47	298,37	32,0	± 0,0	109,6	± 0,3	292,23	
6,98	298,32	31,4	± 0,0	120,2	± 0,3	260,78	
7,47	298,29	31,1	± 0,0	129,0	± 0,4	241,27	
7,98	298,27	30,3	± 0,1	134,3	± 0,5	225,83	
8,96	298,27	29,5	± 0,1	145,2	± 0,8	203,35	
10,01	298,31	28,4	± 0,1	153,4	± 0,7	184,99	
12,42	298,31	27,3	± 0,1	178,5	± 0,9	153,12	
14,91	298,33	27,6	± 0,1	214,2	± 1,4	128,93	
17,47	298,33	26,8	± 0,0	246,3	± 1,1	108,94	
20,01	298,32	25,1	± 0,1	272,3	± 1,5	92,32	
<i>Tabelle wird fortgesetzt</i>							

<i>Fortsetzung von Tabelle B.2: gemessene Isothermen</i>						
<i>Druck / MPa</i>	<i>Temperatur / K</i>	<i><math>\sigma</math> / mN/m</i>		<i><math>\sigma_{roh}</math> / mN/m</i>		<i><math>\Delta\rho</math> / kg/m<sup>3</sup></i>
303 K						
0,15	303,06	69,9	$\pm 0,0$	70,4	$\pm 0,2$	993,15
0,50	303,07	67,1	$\pm 0,0$	68,0	$\pm 0,5$	986,91
1,13	302,95	63,3	$\pm 0,1$	64,9	$\pm 0,2$	975,20
1,51	302,90	60,9	$\pm 0,0$	62,9	$\pm 0,1$	967,83
1,99	303,15	58,3	$\pm 0,0$	60,9	$\pm 0,1$	957,87
2,52	302,98	55,3	$\pm 0,0$	58,5	$\pm 0,2$	946,17
3,04	303,23	52,8	$\pm 0,0$	56,5	$\pm 0,3$	933,74
3,51	303,05	50,3	$\pm 0,0$	54,6	$\pm 0,2$	921,52
4,13	303,22	47,1	$\pm 0,0$	52,1	$\pm 0,1$	903,71
4,54	303,02	45,2	$\pm 0,0$	50,8	$\pm 0,1$	890,37
4,98	303,24	43,1	$\pm 0,0$	49,3	$\pm 0,2$	874,67
5,51	303,12	40,6	$\pm 0,0$	47,6	$\pm 0,1$	852,22
5,99	303,48	38,4	$\pm 0,0$	46,3	$\pm 0,0$	828,28
6,53	303,33	36,0	$\pm 0,1$	45,5	$\pm 0,1$	790,43
7,07	302,96	32,5	$\pm 0,6$	45,7	$\pm 0,1$	712,17
7,54	303,84	29,4	$\pm 1,1$	81,9	$\pm 0,2$	359,11
8,25	303,72	30,1	$\pm 0,6$	102,2	$\pm 0,3$	294,31
8,48	302,04	30,3	$\pm 2,5$	117,4	$\pm 0,1$	258,02
9,47	302,30	29,8	$\pm 0,3$	128,2	$\pm 0,4$	232,46
10,19	302,33	29,7	$\pm 0,1$	137,2	$\pm 0,1$	216,50
11,08	302,21	29,2	$\pm 0,2$	146,7	$\pm 0,3$	199,23
12,26	302,16	28,8	$\pm 0,2$	158,8	$\pm 0,7$	181,06
13,87	302,46	28,1	$\pm 0,3$	172,0	$\pm 0,1$	163,16
15,47	302,27	27,6	$\pm 0,2$	189,4	$\pm 0,8$	145,57
16,43	302,37	27,0	$\pm 0,4$	196,5	$\pm 1,9$	137,42
17,61	302,35	26,8	$\pm 0,3$	209,9	$\pm 1,9$	127,54
18,78	302,52	26,5	$\pm 0,4$	221,4	$\pm 1,6$	119,56
19,42	303,82	26,9	$\pm 0,0$	222,1	$\pm 2,1$	120,95
21,43	303,95	26,3	$\pm 0,0$	243,9	$\pm 0,7$	107,94
21,51	303,86	26,3	$\pm 0,2$	246,2	$\pm 1,6$	107,00
<i>Tabelle wird fortgesetzt</i>						

Fortsetzung von Tabelle B.2: gemessene Isothermen						
Druck / MPa	Temperatur / K	$\sigma$ / mN/m	$\sigma_{roh}$ / mN/m	$\Delta\rho$ / kg/m <sup>3</sup>		
308 K						
0,10	307,93	70,9	± 0,0	71,4	± 0,1	992,37
2,06	307,99	59,0	± 0,0	61,7	± 0,1	955,59
4,05	308,03	48,8	± 0,0	53,8	± 0,1	907,69
5,04	308,05	44,2	± 0,0	50,5	± 0,0	876,61
6,04	308,08	40,1	± 0,0	48,0	± 0,0	835,77
7,05	308,12	36,0	± 0,0	46,6	± 0,1	772,60
7,55	308,06	33,7	± 0,0	47,2	± 0,1	715,49
8,01	308,07	31,3	± 0,1	55,7	± 0,1	561,13
9,03	308,17	31,0	± 0,0	92,9	± 0,1	334,20
10,02	308,18	30,3	± 0,0	106,4	± 0,3	285,19
12,51	308,19	29,1	± 0,0	130,8	± 0,3	222,83
15,02	308,19	28,5	± 0,0	153,8	± 0,3	185,45
17,55	308,20	27,9	± 0,0	176,1	± 0,2	158,19
20,03	308,19	27,2	± 0,0	198,7	± 0,3	136,89
318 K						
0,10	318,69	69,3	± 0,0	70,1	± 0,2	988,30
2,03	318,54	59,0	± 0,0	61,8	± 0,1	954,00
4,03	318,45	50,5	± 0,0	55,5	± 0,1	910,05
6,05	318,41	43,0	± 0,0	50,6	± 0,1	849,76
7,03	318,37	39,8	± 0,0	49,1	± 0,1	808,84
8,04	318,41	35,7	± 0,0	47,5	± 0,2	750,85
9,07	318,43	29,6	± 0,0	45,4	± 0,1	652,10
10,03	318,51	31,3	± 0,0	62,4	± 0,1	501,65
11,02	318,39	31,0	± 0,1	78,6	± 0,1	394,70
12,05	318,40	30,7	± 0,0	90,5	± 0,2	338,62
13,01	318,40	30,5	± 0,0	100,0	± 0,2	304,47
14,05	318,01	29,6	± 0,0	108,4	± 0,2	273,29
16,01	318,09	29,3	± 0,0	123,9	± 0,3	236,48
18,02	318,16	28,8	± 0,0	137,9	± 0,2	208,44
20,03	318,21	28,2	± 0,0	151,3	± 0,4	186,05
0,10	318,23	68,6	± 0,0	69,3	± 0,1	988,50
6,02	318,27	42,2	± 0,0	49,6	± 0,1	850,54
6,99	318,26	39,1	± 0,0	48,2	± 0,1	810,52
8,03	318,29	35,5	± 0,0	47,3	± 0,2	751,10
<i>Tabelle wird fortgesetzt</i>						

<i>Fortsetzung von Tabelle B.2: gemessene Isothermen</i>							
<i>Druck / MPa</i>	<i>Temperatur / K</i>	<i><math>\sigma</math> / mN/m</i>		<i><math>\sigma_{roh}</math> / mN/m</i>		<i><math>\Delta\rho</math> / kg/m<sup>3</sup></i>	
8,58	318,29	33,6	$\pm 0,0$	47,6	$\pm 0,2$	705,88	
9,03	318,30	31,6	$\pm 0,0$	48,3	$\pm 0,2$	654,78	
9,53	318,32	31,1	$\pm 0,1$	53,8	$\pm 0,1$	578,33	
10,03	318,35	31,1	$\pm 0,0$	62,5	$\pm 0,1$	497,35	
11,03	318,40	30,8	$\pm 0,0$	78,1	$\pm 0,2$	394,38	
<b>323 K</b>							
0,10	322,91	67,5	$\pm 0,1$	68,4	$\pm 0,1$	986,45	
1,01	323,09	63,1	$\pm 0,1$	65,0	$\pm 0,1$	971,27	
2,50	323,23	56,5	$\pm 0,1$	59,9	$\pm 0,1$	943,49	
5,02	323,30	46,6	$\pm 0,1$	52,7	$\pm 0,1$	884,88	
7,53	323,29	37,4	$\pm 0,1$	47,0	$\pm 0,2$	796,35	
12,53	323,33	30,3	$\pm 0,1$	79,5	$\pm 0,3$	381,30	
14,97	323,29	29,5	$\pm 0,0$	99,5	$\pm 0,3$	296,53	
17,64	323,27	28,6	$\pm 0,1$	116,6	$\pm 0,2$	244,81	
20,01	323,20	28,0	$\pm 0,0$	131,6	$\pm 0,2$	212,41	
21,00	323,18	27,5	$\pm 0,1$	136,5	$\pm 0,3$	201,16	
22,01	323,22	27,4	$\pm 0,0$	143,6	$\pm 0,2$	191,02	
<b>324 K</b>							
0,10	324,02	68,4	$\pm 0,3$	69,4	$\pm 0,3$	985,99	
2,54	323,99	56,3	$\pm 0,2$	59,7	$\pm 0,2$	942,47	
5,00	323,90	47,0	$\pm 0,1$	53,0	$\pm 0,1$	885,59	
6,01	323,85	43,7	$\pm 0,1$	51,0	$\pm 0,1$	855,67	
7,01	323,82	40,7	$\pm 0,1$	49,7	$\pm 0,1$	819,79	
8,01	323,82	37,9	$\pm 0,1$	49,0	$\pm 0,1$	773,64	
9,01	323,85	34,8	$\pm 0,1$	49,0	$\pm 0,1$	710,96	
10,02	323,86	32,0	$\pm 0,1$	51,9	$\pm 0,2$	616,49	
11,01	323,94	31,3	$\pm 0,0$	61,9	$\pm 0,1$	504,62	
13,00	324,02	30,0	$\pm 0,1$	81,4	$\pm 0,3$	367,75	
15,02	324,06	29,3	$\pm 0,1$	97,0	$\pm 0,2$	301,97	
20,02	324,13	27,9	$\pm 0,1$	128,6	$\pm 0,2$	217,25	
<i>Tabelle wird fortgesetzt</i>							

<i>Fortsetzung von Tabelle B.2: gemessene Isothermen</i>							
<i>Druck / MPa</i>	<i>Temperatur / K</i>	<i><math>\sigma</math> / mN/m</i>		<i><math>\sigma_{roh}</math> / mN/m</i>		<i><math>\Delta\rho</math> / kg/m<sup>3</sup></i>	
333 K							
0,10	333,23	66,0	± 0,0	67,3	± 0,2	981,56	
2,00	333,22	58,5	± 0,0	61,6	± 0,1	949,77	
4,01	333,23	51,2	± 0,0	56,3	± 0,1	909,93	
6,00	333,25	45,2	± 0,0	52,5	± 0,1	860,92	
7,00	333,24	42,3	± 0,0	50,9	± 0,1	830,62	
8,01	333,24	39,5	± 0,0	49,7	± 0,2	794,72	
9,03	333,26	36,8	± 0,0	49,0	± 0,2	750,65	
10,00	333,27	34,2	± 0,0	49,1	± 0,3	697,89	
11,02	333,29	31,9	± 0,0	50,6	± 0,3	630,05	
12,02	333,29	30,7	± 0,0	55,4	± 0,2	554,27	
13,02	333,30	30,4	± 0,0	62,7	± 0,3	484,24	
14,01	333,28	30,0	± 0,0	70,0	± 0,3	428,54	
15,00	333,23	29,7	± 0,0	76,8	± 0,3	386,39	
17,51	333,24	28,8	± 0,0	91,6	± 0,3	314,66	
20,02	333,18	28,2	± 0,0	105,3	± 0,3	267,86	

# Anhang C

## Gemessene Isothermen des CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O –Tensid-Systems

Tabelle C.1: Löslichkeitseinfluss auf den Wert der Grenzflächenspannung.

<i>Druck</i> / MPa	<i>Temperatur</i> / K	$\sigma$ / mN/m	<i>Konzentration</i> / mg/g
<b>C<sub>13–15</sub>E<sub>3</sub></b>			
7,48	303,66	14,6 ± 0,0	0,054
7,51	303,68	14,6 ± 0,0	0,054
7,56	303,68	14,8 ± 0,1	0,053
8,54	303,59	17,1 ± 0,0	0,048
9,91	303,55	18,3 ± 0,0	0,045
12,75	303,52	19,6 ± 0,0	0,042
14,80	303,47	19,9 ± 0,1	0,041
17,82	303,43	20,1 ± 0,0	0,040
20,14	303,39	20,0 ± 0,0	0,039
<b>C<sub>13–15</sub>E<sub>7</sub></b>			
7,64	302,63	7,3 ± 0,0	0,054
7,64	302,80	7,3 ± 0,0	0,054
8,69	303,00	8,0 ± 0,0	0,050
9,99	303,10	8,8 ± 0,0	0,048
12,38	303,18	9,9 ± 0,0	0,045
14,89	303,23	10,8 ± 0,0	0,044
19,55	303,29	11,8 ± 0,0	0,042
<i>Tabelle wird fortgesetzt</i>			

<i>Fortsetzung von Tabelle C.1: Löslichkeitseinfluss</i>				
<i>Druck / MPa</i>	<i>Temperatur / K</i>	<i><math>\sigma</math> / mN/m</i>		<i>Konzentration / mg/g</i>
C <sub>12</sub> E <sub>9</sub>				
7,42	303,08	6,8	± 0,0	0,052
9,59	303,04	6,5	± 0,0	0,044
12,20	302,96	6,6	± 0,1	0,042
14,13	302,87	6,8	± 0,0	0,040
17,29	302,80	7,2	± 0,1	0,039
19,79	302,69	9,8	± 0,0	0,038

Tabelle C.2: Temperatureinfluss von T15-S-5 auf die Grenzflächenspannung.

<i>Druck / MPa</i>	<i>Temperatur / K</i>	<i><math>\sigma</math> / mN/m</i>		<i>Konzentration / mg/g</i>
T-15-S-5 bei 283 K				
5,23	282,99	14,9	± 0,0	0,040
5,33	283,02	14,9	± 0,0	0,040
7,06	283,11	15,4	± 0,0	0,039
13,05	283,07	14,7	± 0,0	0,037
19,31	283,07	12,2	± 0,1	0,035
T-15-S-5 bei 293 K				
6,03	293,61	13,4	± 0,1	0,045
5,98	293,58	13,2	± 0,0	0,045
6,00	293,50	13,7	± 0,0	0,045
9,01	293,49	15,2	± 0,0	0,041
12,00	293,42	16,0	± 0,0	0,040
15,01	293,41	16,4	± 0,0	0,038
19,99	293,41	16,0	± 0,0	0,037
T-15-S-5 bei 303 K				
7,76	302,83	15,2	± 0,0	0,050
9,85	302,96	17,3	± 0,0	0,045
12,42	303,03	18,1	± 0,0	0,042
15,09	303,08	18,5	± 0,0	0,041
17,29	303,09	18,6	± 0,0	0,040
19,84	303,10	18,7	± 0,0	0,039
T-15-S-5 bei 308 K				
7,50	309,00	19,4	± 0,3	0,132
7,61	308,65	7,7	± 0,2	0,123
<i>Tabelle wird fortgesetzt</i>				

<i>Fortsetzung von Tabelle C.2: Temperatureinfluss</i>				
<i>Druck / MPa</i>	<i>Temperatur / K</i>	<i><math>\sigma</math> / mN/m</i>		<i>Konzentration / mg/g</i>
7,93	308,16	4,3	$\pm 0,1$	0,092
8,48	308,09	15,3	$\pm 0,1$	0,057
9,17	308,04	17,1	$\pm 0,0$	0,051
12,19	308,22	19,4	$\pm 0,1$	0,045
15,73	308,17	19,7	$\pm 0,0$	0,042
19,85	308,07	20,1	$\pm 0,0$	0,040
<b>T-15-S-5 bei 318 K</b>				
7,55	318,23	19,3	$\pm 0,2$	0,163
8,71	318,12	9,0	$\pm 0,2$	0,114
9,42	318,25	7,1	$\pm 0,2$	0,087
9,92	318,12	10,0	$\pm 0,3$	0,071
10,98	318,05	16,0	$\pm 0,2$	0,057
11,89	317,97	17,9	$\pm 0,1$	0,053
14,35	317,92	19,9	$\pm 0,0$	0,047
16,15	317,86	20,4	$\pm 0,0$	0,045
19,69	317,81	20,9	$\pm 0,0$	0,043
<b>T-15-S-5 bei 333 K</b>				
9,95	332,99	11,5	$\pm 0,2$	0,120
11,13	333,50	8,2	$\pm 0,2$	0,095
12,17	333,75	8,7	$\pm 0,5$	0,079
14,19	333,37	17,3	$\pm 0,2$	0,061
16,35	333,24	19,7	$\pm 0,1$	0,054
18,06	333,12	20,7	$\pm 0,1$	0,050
20,88	333,18	21,5	$\pm 0,0$	0,047

Tabelle C.3: Einfluss der Verteilungsfunktion der Polymerisation.

<i>Druck</i> / MPa	<i>Temperatur</i> / K	$\sigma$ / mN/m		<i>Konzentration</i> / mg/g
<b>C<sub>6</sub>E<sub>3</sub></b>				
4,85	283,15	21,6	± 0,1	0,042
5,01	283,19	21,2	± 0,1	0,042
5,02	282,54	21,4	± 0,2	0,041
8,03	283,14	20,6	± 0,1	0,040
13,21	283,36	18,6	± 0,0	0,038
19,95	283,72	15,3	± 0,1	0,037
<b>nr-C<sub>6</sub>E<sub>3</sub></b>				
5,01	282,77	23,8	± 0,1	0,043
5,03	282,80	23,7	± 0,0	0,043
4,99	283,14	23,6	± 0,1	0,043
7,33	283,21	22,9	± 0,0	0,042
13,85	283,39	20,6	± 0,0	0,039
20,06	283,40	16,6	± 0,0	0,038
<b>C<sub>6</sub>E<sub>5</sub></b>				
5,07	283,13	18,3	± 0,1	0,043
5,06	283,04	18,0	± 0,1	0,043
5,11	282,98	17,9	± 0,1	0,043
7,18	282,96	17,3	± 0,0	0,042
13,50	283,07	15,9	± 0,0	0,040
20,21	283,22	12,7	± 0,1	0,038
<b>nr-C<sub>6</sub>E<sub>5</sub></b>				
4,99	283,12	19,9	± 0,1	0,044
5,16	283,11	19,6	± 0,1	0,044
5,37	283,40	19,3	± 0,1	0,044
7,28	283,52	19,2	± 0,0	0,042
13,61	283,55	17,7	± 0,1	0,040
20,20	283,60	14,6	± 0,1	0,039
<i>Tabelle wird fortgesetzt</i>				

<i>Fortsetzung von Tabelle C.2: Einfluss der Verteilungsfunktion</i>					
<i>Druck / MPa</i>	<i>Temperatur / K</i>	<i><math>\sigma</math> / mN/m</i>		<i>Konzentration / mg/g</i>	
<b>C<sub>8</sub>E<sub>3</sub></b>					
4,96	283,09	18,0	± 0,1	0,041	
5,00	283,15	17,9	± 0,0	0,041	
7,05	283,30	18,1	± 0,0	0,040	
13,05	283,48	17,2	± 0,0	0,038	
20,14	283,62	14,3	± 0,0	0,036	
20,27	283,89	14,3	± 0,1	0,036	
<b>nr-C<sub>8</sub>E<sub>3</sub></b>					
4,97	283,26	22,8	± 0,1	0,033	
5,05	283,36	22,6	± 0,1	0,033	
5,16	283,51	22,5	± 0,1	0,033	
7,15	284,07	22,4	± 0,1	0,032	
12,89	284,12	20,9	± 0,1	0,031	
19,63	284,16	17,2	± 0,0	0,029	
<b>C<sub>8</sub>E<sub>5</sub></b>					
5,12	282,77	15,9	± 0,1	0,042	
5,32	283,03	15,8	± 0,2	0,042	
5,29	283,16	15,7	± 0,1	0,042	
7,42	283,28	15,6	± 0,1	0,041	
13,14	283,36	14,7	± 0,0	0,039	
20,07	283,41	12,1	± 0,1	0,038	
<b>nr-C<sub>8</sub>E<sub>5</sub></b>					
5,10	283,12	19,0	± 0,0	0,043	
5,18	283,19	18,9	± 0,1	0,043	
5,31	283,16	19,1	± 0,0	0,043	
7,44	283,16	18,8	± 0,1	0,041	
15,22	283,35	16,9	± 0,1	0,039	
19,49	283,44	14,5	± 0,0	0,038	

Tabelle C.4: Struktur-Wirkungsmechanismus bei 283 K und 5 MPa.

<i>Tensid</i>	<i>Druck</i> / MPa	<i>Temperatur</i> / K	$\sigma$ / mN/m		<i>Konzentration</i> / mg/g
C <sub>10</sub> E <sub>3</sub>	5,2	283,1	16,2	0,3	0,040
C <sub>11-15</sub> E <sub>3</sub>	5,0	282,9	13,3	0,0	<sup>1</sup>
C <sub>11-15</sub> E <sub>7</sub>	4,9	283,3	7,0	0,1	<sup>1</sup>
C <sub>11</sub> E <sub>3</sub>	5,0	283,0	12,5	0,0	0,040
C <sub>12</sub> E <sub>9</sub>	5,3	283,2	6,9	0,0	<sup>1</sup>
C <sub>6</sub> E <sub>3</sub>	5,0	283,0	21,4	0,2	0,042
C <sub>6</sub> E <sub>4</sub>	5,0	283,3	19,8	0,0	0,043
C <sub>6</sub> E <sub>5</sub>	5,0	283,1	18,5	0,7	0,043
C <sub>6</sub> E <sub>6</sub>	5,0	283,2	17,1	0,6	0,043
C <sub>8</sub> E <sub>3</sub>	5,0	283,1	17,9	0,1	0,041
C <sub>8</sub> E <sub>4</sub>	5,3	283,0	16,2	0,2	0,042
C <sub>8</sub> E <sub>5</sub>	5,2	283,0	15,8	0,1	0,042
C <sub>8</sub> E <sub>6</sub>	5,0	282,9	15,1	0,1	0,043
nr-C <sub>6</sub> E <sub>3</sub>	5,0	282,9	23,7	0,1	0,042
nr-C <sub>6</sub> E <sub>5</sub>	5,2	283,2	18,8	0,3	0,044
nr-C <sub>8</sub> E <sub>3</sub>	5,1	283,4	22,6	0,1	0,041
nr-C <sub>8</sub> E <sub>5</sub>	5,2	283,2	19,0	0,1	0,043

<sup>1</sup>Für diese Tenside gibt es keine Dichtewerte.

# Anhang D

## Listings der verwendeten Programme

### D.1 SAS-Programm: SigmaIter.sas, für die Gewinnung der Regressionsparameter.

```
/*einladen der Messdaten*/
proc import out = work.roh
    datafile = "d:/hebach/iteration/druckerabfragemessungenwasser.xls"
    dbms =excel2000 replace ;
    getnames =yes ;
run ;

/*einladen der existierenden Regressionsparameter*/
proc import out = work.param
    datafile = "d:/hebach/iteration/fitpar.xls"
    dbms =excel2000 replace ;
    getnames =yes ;
run ;

/*hinzufügen einer weiteren SPalte, um die Daten vereinen zu können*/
data roh ; set roh ; gemein =1 ;
data param ; set param ; gemein =1 ;

data oberfl ; merge roh param ; by gemein ;
    dw =dichteh2o/1000 ;
    dc =dichteco2/1000 ;
    dq =(dw-dc)**2 ;
    cels =temp-273.15 ;
    crund =5*int(cels/5+0.5) ;
    sigma =sigmaroh*(dw-dc) ;
```

```

drop messdatei exceldatei b0 b1 ;

/*Korrigieren der Kohlendioxidichte, wenn der Messwert eine Temperatur
kleiner 304K und 250kg/m^3 hat*/
data buerst ; set oberfl ;
if (cels<31 and dc<0.25 and dc>0.025) ;
proc nlin data =buerst outest = ergebnbuerst method = marquardt ;
parms b0 =0.0000802246
      b1 =2.672902 ;
model sigma =k0*(1-exp(k1*sqrt((dw-(dc+b0*(31-cels)*druck**b1)**2)))
+k2*((dw-(dc+b0*(31-cels)*druck**b1)**2)
+k3*((dw-(dc+b0*(31-cels)*druck**b1)**2)**2
+k4*((dw-(dc+b0*(31-cels)*druck**b1)**2)**3
+k5*exp(k6*((dw-(dc+b0*(31-cels)*druck**b1)**2-0.9958))) ;
run ;

/*Konvertierung der Parameter als Ausgabe mit hoher Genauigkeit*/
data ergebnbuerst1 ; set ergebnbuerst ;
attrib b0 format =e24. ;
attrib b1 format =e24. ;
if _type_ ='final' ;
keep b0 b1 ;

/*Speichern der neuen Regressionsparameter*/
data ergebnbuerst2 ;merge param ergebnbuerst1 ;
keep b0 b1 k0 k1 k2 k3 k4 k5 k6 gemein ;
run ;
proc export data = work.ergebnbuerst2
outfile = "d:/hebach/iteration/fitpar.xls"
dbms =excel2000 replace ;
run ;

/*Berechnung der korrigierten Dichte*/
data oberflkorr ; merge oberfl ergebnbuerst2 ; by gemein ;
dckorr =dc ;
if (cels<31 and dc<0.25) then dckorr =dckorr+ b0*(31-cels)*druck**b1 ;
dqkorr =(dw-dckorr)**2 ;

/*Bestimmung der Regressionsparameter*/
proc nlin data =oberflkorr outest = ergebn2 method = marquardt ;
parms k0 =2.76681493697780000e+01
      k1 =-2.36793294855570000e+01

```

```

        k2 =4.03151306528290000e+01
        k3 =-1.07313496708260000e+02
        k4 =1.09622695270710000e+02
        k5 =5.72396754262780000e+00
        k6 =9.52846726067690000e+01 ;
model sigma = k0*(1-exp(k1*sqrt(dqkorr)))+k5*exp(k6*(dqkorr-0.9958))
          +k2*dqkorr +k3*dqkorr**2+k4*dqkorr**3;
output out =b2
        p =sdrhat
        r =sdrresid
        u95 =ucl 195 =lcl u95m =uclm 195m =lclm ;
run ;

/*Konvertierung der Parameter als Ausgabe mit hoher Genauigkeit*/
data ergebn3 ; set ergebn2 ;
        attrib k0 format =e24. ;
        attrib k1 format =e24. ;
        attrib k2 format =e24. ;
        attrib k3 format =e24. ;
        attrib k4 format =e24. ;
        attrib k5 format =e24. ;
        attrib k6 format =e24. ;
        if _type_ ='final' ;
        keep k0 k1 k2 k3 k4 k5 k6 ;

data b2 ;set b2 ;
        sdiff =sdrhat-sigma ;
        sdiffrel =sdiff/sdrhat*100 ;
        cels2 =cels-28 ;
        if dq<0.001 then delete ;

/*Ausdruck verschiedener Kurven zur Überprüfung der Regression*/
proc gplot data =b2 ;
        symbol1 color =red i =none v =plus ;
        symbol2 color =blue i =none v =star ;
        symbol3 color =yellow i =join v =none ;
        symbol4 color =cyan i =join v =none ;
        plot sdrhat*dqkorr =1 sigma*dqkorr =2 lcl*dqkorr =4 ucl*dqkorr =4 /overlay ;
        bubble sdiff*dqkorr =cels2/bsize =20 ;
        bubble sdiffrel*dqkorr =cels2/bsize =20 ;
run ;
quit ;

```

```

/*Speichern der neuen Regressionsparameter*/
data ergeb4 ; merge ergebuerst2 ergeb3 ;
proc export data = work.ergeb4
    outfile = "d:/hebach/iteration/fitpar.xls"
    dbms =excel2000 replace ;
run ;

```

## D.2 C<sup>++</sup>-Programm: SigmaTheo.exe, für die Berechnung der theoretischen Werte der Grenzflächenspannung.

```

// SigmaTheo.cpp : Programm zur Regression der Grenzflächenspannung
//
#include "stdafx.h"
#include "stdio.h"
//File-Inlcude-Dateien
#include <iostream>
#include <fstream>
#include <conio.h>
#include <stdio.h>
//Stream-Header
#include <strstream>
//Mathematik
#include <cmath>
//Header-Files
#include "sigmaTheo.h"

extern "C"
{
    double db_(double *T, double *P); //CO2-Dichte[37]
    double h2odichte_(double *T, double *P, double *Dichte); // H2O-Dichte[38]
};

int main(int argc, char* argv[])
{
    //Definition der Variablen
    double p, pstep, pmax, T, Tstep, Tmax;
    p = pstep = pmax = T = Tstep = Tmax = 0;

```

```

string text="";
FILE *file;
//Bildschirmeingabe
printf("SigmaTheo\t (c) 2002\n");
_cputs("Daten stehen in SigmaTheo.txt\n");
_cputs("Bitte geben sie die Anfangstemperatur in Kelvin der Isothermen ein: ");
    einlesen(T);
_cputs("Bitte geben Sie die Endtemperatur ein: "); einlesen(Tmax);
_cputs("Bitte geben Sie das Temperaturinkrement ein: "); einlesen(Tstep);
_cputs("Bitte geben sie den Anfangsdruck in MPa der Isothermen ein: "); einlesen(p);
_cputs("Bitte geben Sie den Enddruck ein: "); einlesen(pmax);
_cputs("Bitte geben Sie das Druckinkrement ein: ");einlesen(pstep);

file=fopen("SigmaTheo.txt","w");
for(double T1=T;T1<Tmax;T1+=Tstep) {
    for(double p1=p;p1<pmax;p1+=pstep) {
        fprintf(file,"%e %e %e\n",T1,p1,berechnen(p1,T1));
        printf("%e %e %e\n",T1,p1,berechnen(p1,T1));
    }
}
fclose(file);

//Programmende
_cputs("\n\nBeim naechsten Tastendruck ist das Programm fertig!\n");
char buffer[82]= {80};
char* result=_cgets(buffer);
return 0;
}

void einlesen(double& db)
{
    //liest die Eingabe aus
    char buffer[82] = { 80 };
    char* result;
    result = _cgets( buffer );
    stringstream stream;
    stream << result;
    stream >> db;
}

double berechnen(double p, double T)
{

```

```

//Definition der Konstanten
double b0=0.000216514;
double b1=1.908514199;
double k0=27.51367009;
double k1=-35.24999763;
double k2=31.91622545;
double k3=-91.01599854;
double k4=103.2330727;
double k5=4.512654828;
double k6=351.9032729;
double sigma=0;
double dw, dc, dq;

dc = db_(&T,&p);
h2odichte_(&T,&p, &dw);
if (dw<700) return 0;//Falls das Wasser gasförmig ist, dann wird NULL zurückgegeben.

//Berechnung der korrigierten CO2-Dichte
if (T<304 && dc<250) dc+= b0*(304-T)*pow(p,b1);
//Berechnung der quadrierten Dichtedifferenz
dq=pow(((dw-dc)/1000),2);
sigma = k0*(1-exp(k1*sqrt(dq))) + k5*exp(k6*(dq-0.9958))
        +k2*dq +k3*pow(dq,2)+k4*pow(dq,3) ;
return sigma;
}

//SigmaTheo.h: Header-Datei
//
//String-Header
#include <string>
using namespace std;

string eingabe(string strbeschreibung);
double berechnen(double p, double T);
void einlesen(double& d);

```

# Literaturverzeichnis

- [1] Textilforschungszentrum Hohensteiner Institute. *Ist komprimiertes Kohlendioxid das Lösungsmittel für die Textilreinigung der Zukunft?* Dokumentation zum 3. Hohensteiner Zukunftsforum. 2000.
- [2] R. Hermann. Substitution halogener Kohlenwasserstoffe in der Metallreinigung. *Berichte des TÜVs (TÜ)*, 33:180–184, 1992.
- [3] Erich Lutter. *Die Entfettung*. Eugen G. Leuze Verlag, 2. edition, 1990.
- [4] John McHardy and Samuel P. Sawan. *Supercritical Fluid Cleaning*. Fundamentals, Technology and Applications. Noyes Publications, 1998.
- [5] John William Strutt. *Third Baron Rayleigh*. Arnold, 1924.
- [6] K.L. Wolf. *Physik und Chemie der Grenzflächen*, volume 1. Springer-Verlag, 1. edition, 1957.
- [7] E. A. Guggenheim. Statistical thermodynamics of the surface of a regular solution. *Trans. Faraday Soc.*, 41:150–156, 1945.
- [8] Anthony A. Clifford. *Fundamentals of supercritical fluids*. Oxford University Press, 1999.
- [9] R. Eötvös. Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen. *Ann. Phys.*, 263:448–459, 1886.
- [10] E.U. Franck and G. Wiegand. Interfacial tension at high pressures and temperatures in water/inert gas and water/hydrocarbon systems. pages 1591–1594, Florence, May 1997. ECCE1.
- [11] Alice P. Gast and Arthur W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, Inc., 6. edition, 1997.
- [12] W. D. Harkins and F.B. Brown. The determination of surface tension (free surface eberg), and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method. *Journal of American Chemical Society*, 41:499, 1919.

- [13] H. Dunken. *Annalen der Physik*, 41:567, 1942.
- [14] J. C. Adams and F. Bashforth. *An attempt to test the theory of capillary action*. Cambridge University Press, 1892.
- [15] S. Sudgen. *The parachor and valency*. George Routledge & sons, Ltd., 1930.
- [16] H. J. J. Girault, D. J. Schiffrin, and B. D. V. Smith. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 137:207, 1982.
- [17] B. Vonnegut. *Rev. Sci. Instrum.*, 13:6, 1942.
- [18] T. Young. *Miscellaneous Works*, volume 1. J.Murray, 1. edition.
- [19] P. S. de Laplace. *Mechanique celeste. supplement to book 10*, 1806.
- [20] H. H. Girault, J. Schiffrin, and B. D. V. Smith. *Journal of Colloid and Interface science*, 101:257, 1984.
- [21] L. Boruvka, A.W. Neumann, and Y. Rotenberg. Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces. *Journal of Colloid and Interfacial Science*, 93(1):169–183, 1983.
- [22] J.K.Chen, J.T.Koberstein, A.F.Siegel, J.E.Sohn, J.A.Emerson, and S.H. Anastasiadis. The determination of interfacial tension by video image processing of pendant fluid drops. *Journal of Colloid and Interface Science*, 119(1):55–66, 1987.
- [23] B. Song. *Untersuchung der Oberflächen- und Grenzflächenspannung flüssigkristalliner Verbindungen mittels der computergestützten Pendant-Drop-Methode*, volume 27 of *Wissenschaftliche Schriftenreihe Chemie Band 27*. Verlag Dr. Köster, 1. edition, 1995.
- [24] J.Springer and B. Song. Determination of interfacial tension from the profile of a pendant drop using computer-aided image processing. *Journal of Colloid and Interfacial Science*, 184:64–76, 1996.
- [25] J.Springer and B. Song. Determination of interfacial tension from the profile of a pendant drop using computer-aided image processing, 2.experimental. *Journal of Colloid and Interface science*, 184:77–91, 1996.
- [26] H. Sobol, J. Garfias, and J. Keller. Effect on the water/air surface tension of air diffusion and interface structuring. *Journal of Physical Chemistry*, 80(17):1941–1948, 1976.

- [27] A. Kögel. *Stoffdurchgangsmessungen am hängenden Wassertropfen in verdichtetem Kohlendioxid*, volume FZKA 6476 of *Wissenschaftliche Berichte*. Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [28] Toews. *Korrosion und Korrosionsschutz*. 1955.
- [29] Karen L. Toews, Robert M. Shroll, and C. M. Wai. pH-defining equilibrium between water and supercritical CO<sub>2</sub>. influence on SFE of organics and metal chelates. *Analytical Chemistry*, 67:4040–4043, 1995.
- [30] N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, and L. D. Voljak. International tables of the surface tension of water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12(3):817–820, 1983.
- [31] A. Hebach, N. Dahmen, E. Dinjus, H. Ederer, and A. Oberhof. Accurate measurements of the interfacial tension at elevated pressures - measurements and correlations in the water-carbon dioxide system. *in preparation*.
- [32] August Wilhelm Neumann and Werner Tanner. Kontinuierliche Messung der Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung von Tensidlösungen. *Tenside*, 4(7):220–225, 1967.
- [33] J. Otto, A. Michela, and H. Wouters. *Phys. Z.*, 35:97, 1934.
- [34] A. Michels, H. Wouters, and J. de Boer. *Physica's Grav.*, 3:585, 1936.
- [35] A. Michels, R.J. Lunbeck, and G.J. Wolkers. *Physica's Grav.*, 17:801, 1951.
- [36] many. *Thermodynamic Properties of Nitrogen*. Springer-Verlag, 1987.
- [37] W.Wagner and R.Span. 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. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25(6):1509–1596, 1996.
- [38] *ASME Steam Tables*. The American Society of Mechanical Engineers, 6. edition, 1992.
- [39] Joseph J. Jasper. The surface tension of pure liquid compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1:841–1009, 1972.
- [40] *Landolt-Börnstein*, volume 16 of *Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*. Springer.
- [41] Peter W. Atkins and Julio DePaula. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 7. edition, 2002.

- [42] A. Mubarak, J. D. Kim, T. R. Bott, and M. B. King. The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 5:296–302, 1992.
- [43] Per Christer Lund. The effect of CO<sub>2</sub>-hydrates on deep ocean carbon dioxide deposition options. *Energy Conversion Management*, 36(6-9):543–546, 1995.
- [44] B. Widom. *Structure and Thermodynamics of Interfaces*. Statistical Mechanics and Statistical Methods in Theory and Application. Plenum, 1977.
- [45] Arno Wesch, Nicolaus Dahmen, Klaus Ebert, and Jürgen Schön. Grenzflächen-  
spannungen, Tropfengrößen und Kontaktwinkel im Zweiphasensystem CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O  
bei Temperaturen von 298 bis 333K und Drücken bis 30MPas. *Chemie Ingenieur  
Technik*, 69(7):942–946, 1997.
- [46] Byung-Soo Chun and Gordon T. Wilkinson. Interfacial tension in high-pressure  
carbon dioxide mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34:4371–  
4377, 1995.
- [47] Sandro R. P. da Rocha, Kristi L. Harrison, and Keith P. Johnston. Effect of surfac-  
tants on the interfacial tension and emulsion formation between water and carbon  
dioxide. *Langmuir*, 15(2):419–428, 1999.
- [48] C. Jho, D. Nealon, S. Shogbola, and Jr. A. D. King. Effect of pressure on the surface  
tension of water: Adsorption of hydrocarbon gases and carbon dioxide on water  
at temperatures between 0 and 50°C. *Journal of Colloid and Interface Science*,  
65(1):141–154, 1978.
- [49] R. Massoudi and Jr. A. D. King. Effect of pressure on the surface tension of water.  
adsorption of low molecular weight gases on water at 25°C. *The Journal of Physical  
Chemistry*, 78(22):2262–2266, 1974.
- [50] P. T. Jaeger. *Grenzflächen und Stofftransport in verfahrenstechnischen Prozessen  
am Beispiel der Hochdruck - Gegenstromfraktionierung mit überkritischem Kohlen-  
dioxid*. Berichte aus der Verfahrenstechnik. Shaker Verlag, 1998.
- [51] Kristi Lynn Harrison. *Interfacial Tension Measurements of CO<sub>2</sub>-Polymer and CO<sub>2</sub>-  
Water systems and formation of Water-in-CO<sub>2</sub> Microemulsions*. 1996.
- [52] L. Blasberg, P. Harting, and K. Quitzsch. Löslichkeit ausgewählter handelsüblicher  
Tenside in überkritischem Kohlendioxid und Ethan - Bestimmung, Korrelation und  
Vergleich. *Tenside Surfactants and Detergents*, 35(6):439ff, 1998.

- [53] B. P. Binks. Relationship between microemulsion phase behavior and macroemulsion type in systems containing nonionic surfactant. *Langmuir*, 9:25–28, 1993.
- [54] Alexander Dardin, Joseph M. DeSimone, and Edward T. Samulski. Fluorocarbons dissolved in supercritical carbon dioxide. NMR evidence for specific solute-solvent interactions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(10):1775–1780, 1998.
- [55] Kaoru Tsujii. *Surface Activity, Principles, Phenomena, and Applications*. Series in Polymers, Interfaces, and Biomaterials. Academic Press, 1998.
- [56] A. Hebach, A. Oberhof, N. Dahmen, and E. Dinjus. Characterizing surfactants for usability in CO<sub>2</sub> surface treatment processes. *Tenside Surfactants and Detergents*, 38(6):346–348, 2001.