

## **BEOBACHTUNG DES STOFFTRANSPORTS AUSGEWÄHLTER FLUIDE IN ÜBERKRITISCHEM KOHLENDIOXID**

### **OBSERVATION OF MASS TRANSFER OF SELECTED FLUIDS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

**Miao Hu, Dr. Rainer Benning, Dr. Özgür Ertunc, Prof. Antonio Delgado**

Lehrstuhl für Strömungsmechanik, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Cauerstraße 4, 91058 Erlangen

Diffusion, überkritische Fluide, Kamera, Interferometrie, Mikrogravitation  
Diffusion, supercritical fluids, camera, interferometry, microgravity

#### **Zusammenfassung**

Überkritisches Kohlendioxid lässt sich im industriellen Maßstab für unterschiedliche Anwendungen einsetzen, die insbesondere hinsichtlich der Schonung der behandelten Substrate ein hohes Potential aufweisen. Als Beispiele seien hier die Herstellung „kleiner“ Partikel, aber auch die Hochdruckextraktion in der Lebensmitteltechnologie, Pharmazie und Kosmetik genannt. In vielen Fällen fehlen jedoch elaborierte Kenntnisse, um hohe Ausbeuten und eine definierte Prozessführung in überkritischen Medien realisieren zu können.

Einen grundlegenden Teilprozess stellt die Diffusion des zu extrahierenden Stoffes in das überkritische Medium dar, der in der vorliegenden Arbeit mittels optischer Methoden (Aufnahme mittels Hochgeschwindigkeitskamera bzw. zukünftig mit Differential-Interferometrie) untersucht wird. Die Experimente werden im Erdlabor als auch unter kompensierter Gravitation (Parabelflüge) durchgeführt. Letzteres reduziert die Überlagerung der Diffusion durch konvektive Vorgänge. Zudem soll später durch den Vergleich der Ergebnisse unter beiden Bedingungen der Einfluss beider Phänomene auf den Lösungsprozess abgeschätzt werden. Die Untersuchungen während der Parabelflüge konnten darüber hinaus bereits die technische Realisierbarkeit des experimentellen Ansatzes für längere andauernde Versuche an Bord der ISS nachweisen.

#### **Prinzipielle Konzeption der Experimente und der Beobachtungsverfahren**

Die Untersuchung umfasst die Betrachtung von zwei Vorgängen, nämlich der Diffusion und die Nukleation ausgewählter Fluide in überkritischem Kohlendioxid. Die Beobachtungen erfolgen bisher mittels einer Hochgeschwindigkeitskamera und sollen in Zukunft durch ein Differential-Interferometer erweitert werden.

Die Versuchskonzepte, die in Abbildung 1 dargestellt werden, nähern die Vorgänge in industriellen Prozessen an und werden im Rahmen dieser Arbeit streng auf binären Stofftransport beschränkt.

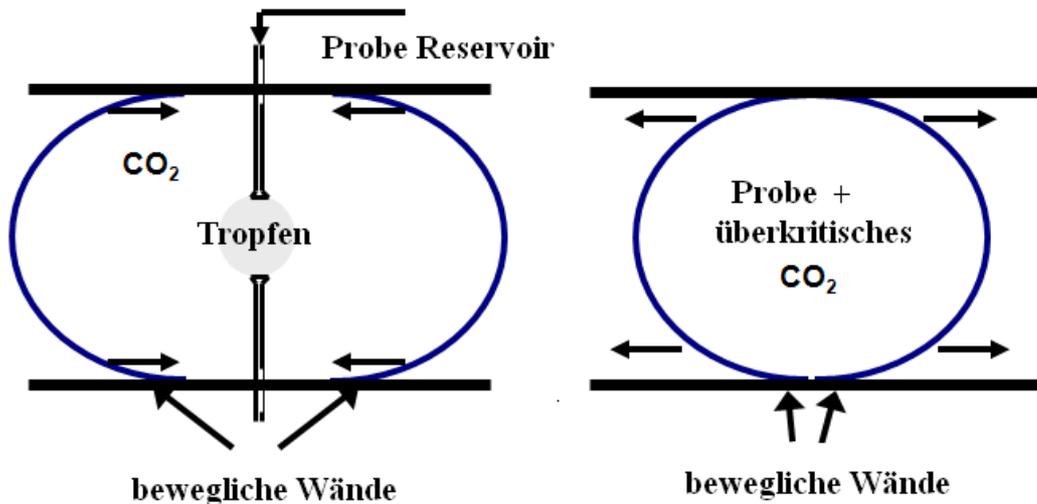


Abb. 1: Konzepte der Experimente für die Diffusion (links) und die Nukleation (rechts).

Für beide Prozesse wurde ein gemeinsamer Versuchsaufbau konstruiert. Abb. 1 stellt eine Skizze der zylindrischen Versuchszelle in Seitenansicht dar. Die Zelle wird an beiden Stirnseiten durch bewegliche Wände begrenzt. Ein Tropfen (Durchmesser ca. 1mm) eines ausgewählten Fluides wird in der Mitte der Zelle mittels Benetzungssperren, welche auch als Injektionsstelle des Fluides dienen, fixiert. Um die Strömungen im Medium, die durch mögliche Konvektion aufgrund von Dichteunterschieden während des Versuches als auch durch die Bewegung der Wände verursacht werden können, zu minimieren, wurde einerseits die Dimension der Zelle gering gehalten (mit einem Innendurchmesser von 10mm) und andererseits für die Wände eine Halbkugelform realisiert.

Zur Betrachtung der Diffusion wird die Zelle zuerst mit unterkritischem  $\text{CO}_2$  befüllt. Danach wird ein Tropfen des Testfluides injiziert. Durch Reduktion des Volumens der Zelle wird das  $\text{CO}_2$  den überkritischen Zustand überführt. Für die Nukleation wird die gleiche Versuchszelle zuerst mit einem möglichst gesättigten Gemisch aus Fluid und überkritischem  $\text{CO}_2$  befüllt. Durch die Expansion des Zellenvolumens geht das  $\text{CO}_2$  in den unterkritischen Zustand über, wobei die Bildung von Fluid-Partikeln (oder Partikel-Clustern) erwartet wird.

Alle Versuche werden unter isothermen Bedingungen durchgeführt, d.h. die Temperatur während eines Versuches, die über der kritischen Temperatur des Mediums ( $\text{CO}_2$ ) liegt, wird konstant gehalten.

### Technische Realisierung des Versuchsstandes

#### 1. Mechanischer Aufbau

Wegen der spezifischen Bedingungen der Versuche (gleichzeitiges Komprimieren von den beiden Seiten, geringes Zellenvolumen, elektrischer Betrieb der Kolben, kurze Phasenübergangsdauer, etc.) wurde ein spezieller Versuchsaufbau entwickelt. Die Abbildungen 2 und 3 geben die technischen Zeichnungen der Versuchszelle bzw. des Versuchsaufbaus wieder.

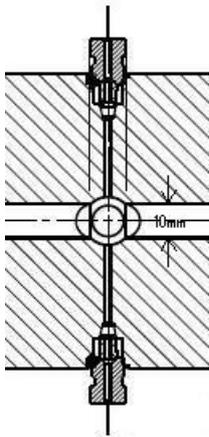


Abb. 2 (links): Detailausschnitt der Versuchszelle. Zwei halbkugelförmige Kolben stellen die Stirnwände der Zellen dar. Ihr Durchmesser beträgt 10mm.

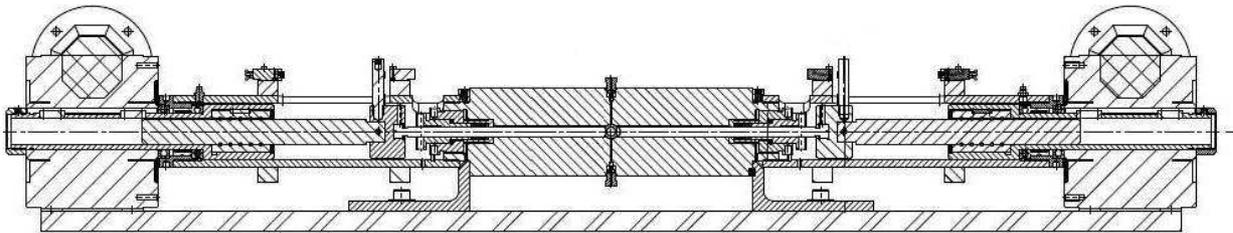


Abb. 3: Der gesamte Versuchsaufbau mit der Versuchszelle (Mitte). Die Kolben werden während des Versuches mittels zwei Servomotoren betrieben.

Die auftretenden Phänomene werden mittels einer Hochgeschwindigkeitskamera visualisiert. Dazu befinden sich zwei Sichtfenster in der Zellenwand, welche einen Lichtdurchgang durch die Zellenmitte ermöglichen. Dies lässt sich in der Skizze des Aufbaus, siehe Abbildung 4, und in Abbildung 5 erkennen.

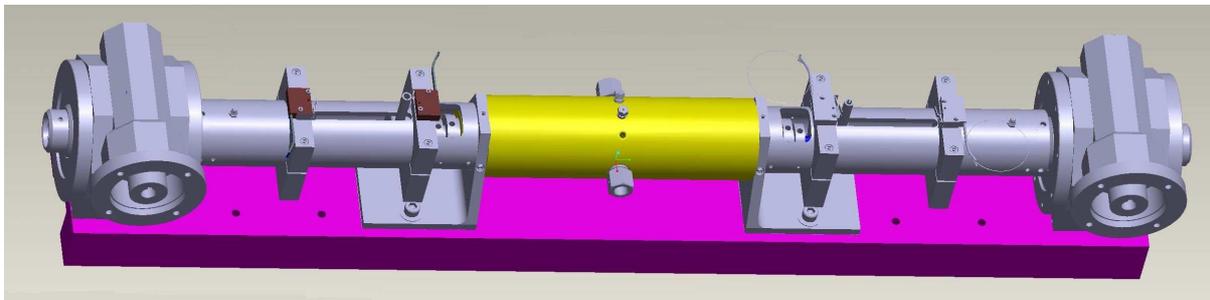


Abb. 4: 3D-Konstruktion des vollständigen Versuchsaufbaus. Jeweils ein Sichtfenster befindet sich an der Vorderseite und der Rückseite der Versuchszelle (gelbes Bauteil).



Abb. 5 (links): Sicht von oben auf den angefertigten Aufbau. Außer den Sichtfenstern befinden sich auf Versuchszelle auch die Anschlüsse für die notwendigen Sensoren bzw. Einlass für Gas/Probe (weitere Bohrungen).

## 2. Hochdruckkomponenten

Abbildung 6 zeigt den Plan des Hochdrucksystems im Versuch. Die Hochdruckkomponenten bestehen im Wesentlichen aus Medium- und Probe-Injektionssystemen.

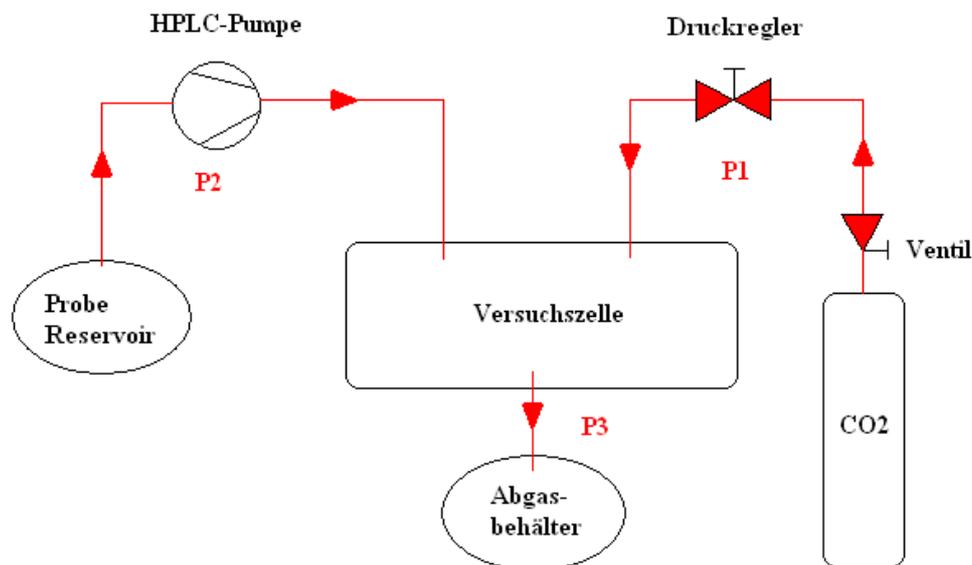


Abb. 6 Der Plan des Hochdrucksystems. P1, P2 und P3 (P kurz für Prozess) bezeichnen die drei Prozesse im Versuch. Dies sind die Befüllung der Zelle mit CO<sub>2</sub> (P1), die Injektion der Probe (P2) und der Ablass des Gemisches nach Durchführung eines Versuchs (P3).

Die Injektion des Mediums (hier CO<sub>2</sub>) erfolgt durch eine direkte Verbindung zwischen einer Gasflasche mit flüssigem CO<sub>2</sub> ((Lüdenbach GmbH, Eitorf) und der Versuchszelle. Die Probe (hier DL-alpha-Tocopherol (Vitamin E), Merck, Darmstadt) wird durch eine HPLC-Pumpe (Smartline Pump 100, KNAUER, Berlin) in die Zelle gefördert. Außerdem stellt die Versuchszelle (SITEC-Sieber Engineering AG, Ebmatingen, Schweiz) selbst einen Hochdruckbehälter dar, welcher einem max. Druck von 150bar standhalten kann.

## 3. Elektrische Komponenten

Das elektrische System besteht grundsätzlich aus Temperatur- (SITEC (Ebmatingen, Schweiz, Typ J + Typ K, Klasse 1) und Drucksensoren (Kistler, Ostfildern, Typ 4005BA250FA2) für die Zustandskontrolle während eines Versuches, einer Hochgeschwin-

digkeitskamera (pco imaging, Kelheim, Typ 1200) zur Beobachtung und Aufnahme der Vorgänge sowie zwei Servomotoren zum Antrieb der Kolben. In Zukunft wird des Weiteren ein Differential-Interferometer integriert, um die auftretenden Konzentrationsgradienten direkt zu bestimmen.

Um die Versuchsbedingungen an die Gegebenheiten des Parabellfluges anzupassen, wurden die geeigneten Parameter der jeweiligen Sensoren bestimmt und entsprechend eingestellt. Abbildung 7 zeigt einige der wichtigsten Einstellungen.

	Temperatursensor (max. 4000bar)	Drucksensor	Hochgeschwindigkeits- kamera
			
<b>Abtaste- Frequenz</b>	40Hz	40Hz	<b>Auflösung:</b> 1280X1024 Pixel
<b>Messbereich</b>	0 – 300 °C	0 – 250 bar	<b>Frame Rate:</b> Full frame: 636 fps

Abb. 7: Parameter der jeweiligen Messgeräte. Bei der Kamera wurden Binning 2x2 (mit einer Auflösung von 640x512 Pixel) und eine Frame Rate von ca. 102 fps eingestellt (mit 2048 frames in 20s Mikrogravitationsdauer pro Parabellflug)).

Um einen präzisen Bewegungsweg der Kolben zu gewährleisten (Abweichung < 0,5mm), müssen die Geschwindigkeit und die Beschleunigung unter Berücksichtigung der Motoreigenschaften miteinander kombiniert werden. Hierzu lässt sich eine feine Abstandsaufklärung des Motors (16.384 Umdrehungen/mm) bei einer max. Drehgeschwindigkeit von 4.000 Umdrehung/min einstellen. Alle Daten werden in einem Rechner erfasst und gespeichert. Abbildung 8 zeigt eine Aufnahme des Versuchsstandes im Erdlabor.



Abb. 8: Der Versuchsstand im Erdlabor (links). Die Abbildung rechts zeigt Teile der Elektronik (Dateierfassungskarte, Netzteile der Motoren und der Sensoren, etc).

### Flugkonfiguration des Versuchsstandes für Parabellflug

Für die Versuche unter Mikrogravitation war der Versuchsstand im Sinne der anzuwendenden Sicherheitsmaßnahmen umzubauen. Alle Komponenten wurden in einen Rahmen ein-

gebaut und an Platten befestigt. Die Abbildungen 9 und 10 zeigen die Flugkonfiguration des Versuchsstandes nach dem Umbau.



Abb. 9: Ansicht der Flugkonfiguration des Versuchsstandes. Die Komponenten sind in zwei horizontale Ebenen aufgeteilt.

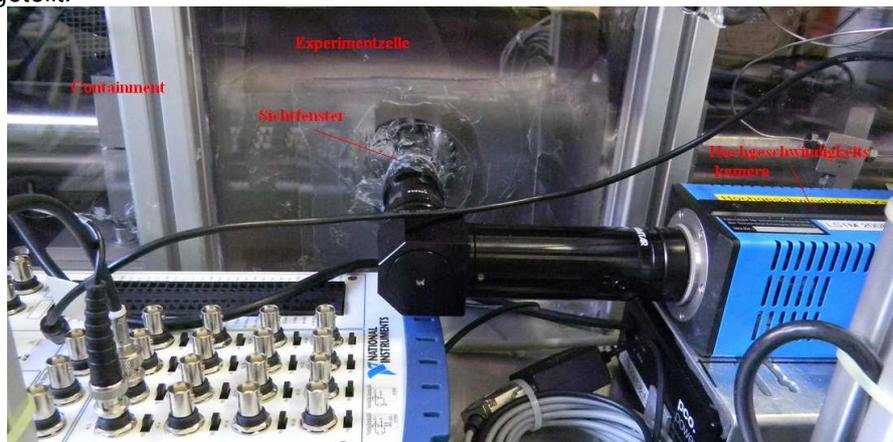


Abb. 10: Vorderseite der Versuchszelle in der Flugkonfiguration. Die Zelle selbst wird durch ein doppeltes Containment geschützt. Das Kamerasystem nutzt als optischen Zugang zur Zelle eines der Sichtfenster. An der Rückseite des Containments befindet sich die Lichtquelle.

### Beobachtung der Phänomene und weitere Vorgehensweise

Erste Untersuchungen unter Mikrogravitationsbedingungen erfolgten im Rahmen der 15. DLR Parabelflugkampagne (01.03.-12.03.2010, Bordeaux). Das Hauptziel lag hierbei im Nachweis der Funktionsfähigkeit des experimentellen Ansatzes unter Schwerelosigkeit, insbesondere hinsichtlich der auftretenden Strömungen während der Versuche

Abbildung 11 zeigt eine Ansicht der benutzten Kapillare und die Tropfenbildung in der Zelle während der Mikrogravitationsphase. Der Austritt des Fluids erfolgt durch das oben sichtbare Ende der Kapillare.

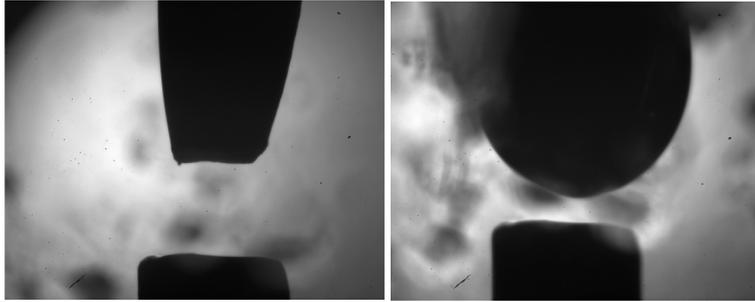


Abb. 11: Kapillare zur Erzeugung und Fixierung der Fluidtropfen (links) und Tropfenbildung (rechts).

Die Abbildungen 12 und 13 geben einen Vergleich der gebildeten Fluidbrücke während eines Versuches unter Erdgravitation (Abbildung 12) als auch unter kompensierter Gravitation (Abbildung 13) wider. Aufgrund des Volumens des Tropfens als auch der Viskosität des Fluids erwies sich die genutzte beidseitige Fixierung von oben und unten als nicht realistisch. Im Versuch traten als Konsequenz entweder hängende Tropfen (siehe Abbildung 11, rechts) oder Fluidbrücken zwischen den Kapillaren auf (siehe Abbildungen 12 und 13).

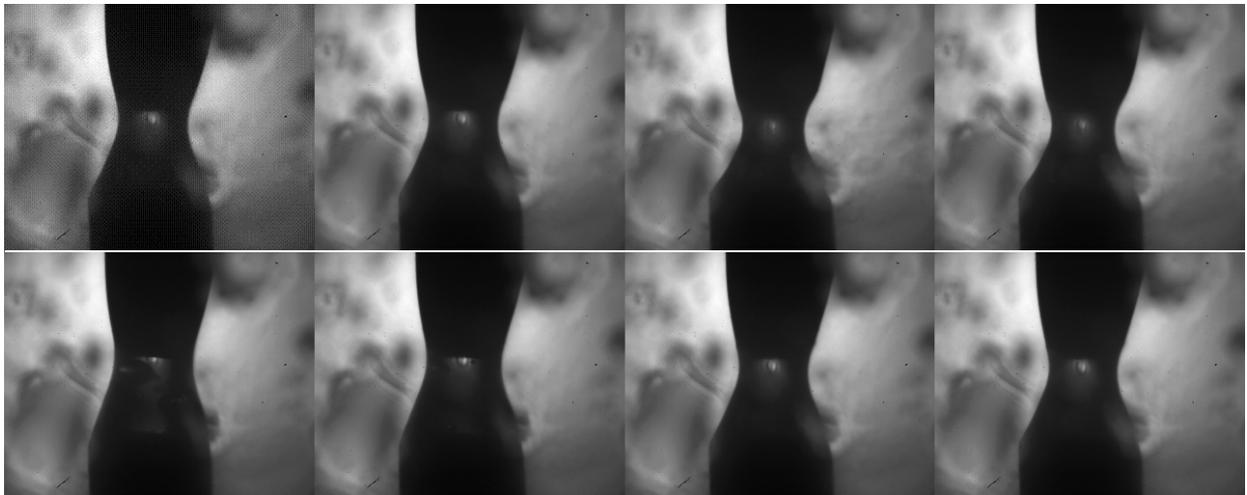


Abb. 12: Kameraaufnahmen unter Erdgravitation.

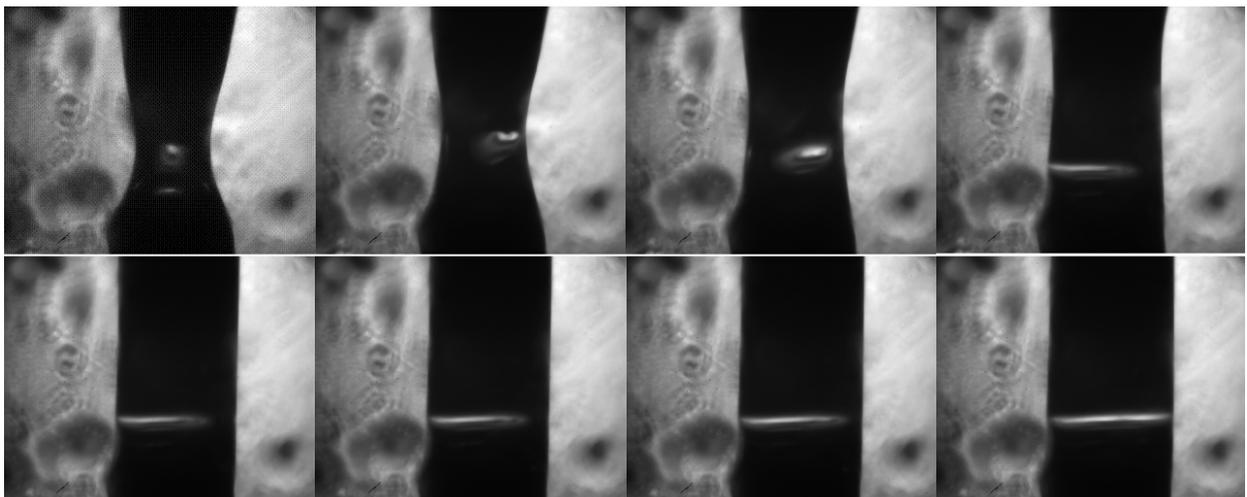


Abb. 13: Kameraaufnahmen unter Mikrogravitation.

Da sich das Kräftegleichgewicht an der Grenzfläche zwischen Fluid und Kapillare unter Mikrogravitation ändert, übt die die Adhäsionskraft einen größeren Einfluss aus. Der Vergleich der Aufnahmen unter normaler Gravitation (Abb. 12) und denen unter Mikrogravitation (Abb. 13) lässt diese Änderung deutlich erkennen.

Die Aufnahmen legen nahe, dass sich der quantitative Stofftransport mit diesem Ansatz nicht ausreichend beschreiben lässt. Dies liegt neben der kurzen Beobachtungszeit von 20s während einer Parabel auch an der geringen Diffusionsgeschwindigkeit des Fluides. Als weiteres Messverfahren soll daher für die nächste Parabelflugkampagne (1.11.-15.11. 2010) ein Differential-Interferometer eingesetzt werden, welches eine direkte Konzentrationsbestimmung bei hoher Genauigkeit erlaubt.

Als Hauptergebnis der unter Mikrogravitation durchgeführten Experimente zeigte sich jedoch, dass die auftretenden Strömungen während der Volumenreduktion in der Zelle vergleichsweise gering sind. Die visuelle Beobachtung lässt aufgrund von Dichteunterschieden des CO<sub>2</sub> die Erkennung von Strömungen zu. Diese konnten – zumindest mit dem Auge - während des Zusammenfahrens der Kolben zu Druckerhöhung nicht erkannt werden, im Gegensatz zum Einströmen des Kohlendioxids zu Beginn und während des Auseinanderfahrens der Kolben am Ende eines Versuches. Diese Erkenntnisse sollen während der weiteren Parabelflüge messtechnisch abgesichert werden.

Eine theoretische Beschreibung bzw. mathematische Modellierung der Diffusion, die auf der statistischen Sicht der Thermodynamik beruht, soll die auftretenden Phänomene quantitativ erfassen [Poling et al. 2001]. Damit wird ein Vergleich der Ergebnisse aus den Experimenten mit den theoretischen Daten des Modells ermöglicht.

### **Danksagung**

Dieses Vorhaben wird durch die DLR unter der Vorhabenummer 50WM0840 gefördert.

### **Literatur**

O'Connell, John P., Thermodynamics, Cambridge Univ. Press, 2005