

WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE BERICHTE

FZR-307

Dezember 2000

ISSN 1437-322X

Archiv-Ex.:



Alexander Grahn, Horst-Michael Prasser

**Dissipative Strukturbildung bei exothermen
Grenzflächenreaktionen**

Herausgeber:
FORSCHUNGSZENTRUM ROSSENDORF
Postfach 51 01 19
D-01314 Dresden
Telefon +49 351 26 00
Telefax +49 351 2 69 04 61
<http://www.fz-rossendorf.de/>

Als Manuskript gedruckt
Alle Rechte beim Herausgeber

Alexander Grahn, Horst-Michael Prasser

Dissipative Strukturbildung bei exothermen Grenzflächenreaktionen

DFG-Projekt

Kennzeichen PR 488/3-1

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wird mit Mitteln des DFG unter dem Kennzeichen PR 488/3-1 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Arbeit liegt allein beim Autor.

1	Einleitung	2
2	Stand der Literatur.....	2
3	Erarbeitung der Untersuchungsmethodik	5
3.1	Voruntersuchungen (Petrischalen).....	5
3.2	Ramanspektroskopie.....	6
3.3	Photohydrolysen	7
3.4	Visualisierung durch Indikatorfarbstoffe	7
4	Versuchsaufbau.....	8
4.1	Kapillarspalt.....	8
4.2	Shadowgraph	8
4.3	Befüllungstechnik	8
4.4	Thermostatierung.....	9
5	Theoretisches Modell	9
5.1	Grundgleichungen	9
5.2	Konstitutivgleichungen, chemische Reaktion.....	10
5.3	Numerik.....	11
5.3.1	Diskretisierung	11
5.3.2	Randbedingungen.....	12
6	Ergebnisse	15
6.1	Reaktionsfreier Stoffübergang.....	15
6.1.1	Dichteeffekte	15
6.1.2	Marangonieffekte	16
6.2	Reaktive Systeme.....	18
6.2.1	Neutralisationsreaktionen von Karbonsäuren	18
6.2.2	Hydrolysen und Veresterungen von Alkanoylchloriden.....	23
6.2.3	Vergleich isotherm - adiabatisch	26
7	Zusammenfassung	27
8	Verzeichnis der Symbole	28
9	Literatur.....	29

1 Einleitung

Das Auftreten spontaner Grenzflächenkonvektion und -turbulenz beim Stoff- und Wärmeübergang an fluiden Phasengrenzen ist ein seit längerem bekanntes Phänomen. Solche Effekte sind von großer industrieller Bedeutung, da die erzielten Stoffübergangsraten um ein Vielfaches über den bei gewöhnlicher Diffusion auftretenden liegen. Zwei unterschiedliche Mechanismen sind der „Motor“ für die Instabilitäten:

Marangoni-Instabilität: Die Grenzflächenspannung ternärer Systeme ist eine Funktion der Temperatur und der Grenzflächenkonzentration des zwischen den beiden nicht mischbaren Phasen ausgetauschten Stoffes. Schwankungen der Temperatur und der Konzentration entlang der Phasengrenze führen folglich zu Grenzflächenspannungsgradienten. Unter kritischen Bedingungen, wenn die aus den Grenzflächenspannungsgradienten resultierenden Kräfte die viskosen Kräfte übersteigen, setzen makroskopische Fluidbewegungen ein. Grenzflächenspannungsgetriebene Instabilitäten äußern sich durch rollenförmige oder polygonale Konvektionszellen, Eruptionen oder Turbulenz an der Phasengrenze.

Schwerkraftgetriebene Instabilität: Die Dichte ist wie die Grenzflächenspannung eine Funktion der Temperatur und der Konzentration des gelösten Stoffes. Der Transport eines Stoffes über eine fluide Phasengrenze verändert die Zusammensetzung und die Dichte der angrenzenden Flüssigkeitsschichten, sodass instabile Dichteschichtungen auftreten können. Temperaturgradienten entstehen dabei durch Freisetzung von Reaktions- und/oder Lösungsenthalpie. Auftriebsbewegungen haben die Form von Thermiken (engl. *plumes, thermals*).

Chemische Reaktionen können in vielfältiger Art und Weise auf die Stabilität eines Mehrphasensystems Einfluss nehmen. Im Falle exothermer chemischer Reaktionen erzeugt die Freisetzung von Wärme Temperaturgradienten. Der Verbrauch von Edukten und die Bildung von Reaktionsprodukten verändert die stoffliche Zusammensetzung der Phasen und der Grenzfläche. Die entstehenden Grenzflächenspannungs- und Dichtegradienten führen dann bei einer kritischen Größe zu Konvektionsbewegungen.

2 Stand der Literatur

Ab den 70er Jahren ist ein wachsendes Interesse an Problemen der Stabilität von Grenzflächen gegenüber hydrodynamischen Instabilitäten und der einhergehenden Bildung dissipativer Strukturen, die durch chemische Grenzflächenreaktionen angetrieben werden, festzustellen.

Die Zahl der experimentellen Arbeiten zu Grenzflächenreaktionen, die sowohl thermische als auch solutale Effekte betrachten, ist jedoch gering (Nakache et al. 1982, Kai et al. 1985). Isotherme chemokapillare Konvektion manifestiert sich bei beiden Arbeiten in Form von Wellen, die sich entlang der Flüssig-Flüssig-Grenzflächen ausbreiten. Heines und Westwater (1972) untersuchten den Effekt der Freisetzung von Lösungs- und Mischungsenthalpien auf den Marangonieffekt beim Stoffübergang an einer Flüssig-Flüssig-Phasengrenze. Karbonsäuren, anorganische Säuren, Alkohole etc. werden über die Phasengrenze zwischen der organischen

Phase (versch. Lösungsmittel) und der darunter liegenden wässrigen Phase ausgetauscht. Hier wurden stationäre und wandernde polygonale Konvektionsstrukturen und Wellen beobachtet. Der zeitliche Temperaturverlauf ortsfester Punkte in der Phasengrenze wurde mittels Thermoelementen aufgenommen. Mit Hilfe eines Schlierenverfahrens wurde die Phasengrenze von oben gefilmt und mit der Temperaturmessung synchronisiert. Es konnte kein Zusammenhang zwischen Temperaturverlauf und dem momentanen Zustand der Grenzfläche am Messpunkt (durchlaufende Konvektionszellenränder und -zentren) festgestellt werden. Größenordnungsabschätzungen (solutale und thermische Marangonzahlen) untermauern die Feststellung, dass thermische Effekte gegenüber solutalen Effekten bei der Ausbildung grenzflächenspannungsgetriebener Instabilitäten eine untergeordnete Rolle spielen. Dagegen ist der Einfluss von Temperatur- und Konzentrationsgradienten auf die Dichteverteilung von gleicher Größenordnung.

In zahlreichen theoretischen Arbeiten (Hennenberg, M. et al. 1975, Sorensen, T. S. et al. 1976, Ibanez, J. L. et al. 1977, Dalle Vedove, M. et al. 1981, Buyevich, Yu. A. et al. 1993) wird die Stabilität ebener Grenzflächen bei Vorliegen verschiedener Reaktionsschemata mit grenzflächenaktiven Reaktanten unter isothermen Bedingungen untersucht. Konvektive Instabilität ist auch ohne Stoffübergang über die Phasengrenze möglich, wenn eine chemische Reaktion stattfindet.

Arbeiten zur linearen Stabilität unter Berücksichtigung thermischer Effekte (Lösungswärmen, Mischungswärmen) wurden von Perez de Ortiz und Sawistowski (1973, 1975) durchgeführt. Unter der Voraussetzung eines negativen Grenzflächenspannungstemperaturkoeffizienten tritt thermisch induzierte stationäre Marangonikonvektion nur dann auf, wenn der Stoffübergang exotherm erfolgt. Das Auftreten oszillatorischer Instabilität ist für den Fall des Stoffübergangs aus der höher viskosen in die niedriger viskose Phase wahrscheinlich. Im Allgemeinen ist jedoch der Einfluss von Temperatureffekten auf die Stabilität vernachlässigbar, wie bereits experimentell bestätigt durch Heines und Westwater (1972). Thermische Effekte können bereits vorliegende solutale Instabilitäten lediglich verstärken bzw. ihnen entgegenwirken oder Instabilität in Systemen hervorrufen, die stabil in Abwesenheit thermischer Effekte wären, sofern die molekularen Diffusionskoeffizienten des übergehenden Stoffs in beiden Phasen in etwa gleich groß sind. Mendes-Tatsis und Perez de Ortiz (1996) untersuchen die lineare Stabilität eines Flüssig-Flüssig-Systems, bei dem der Stoffübergang von einer isothermen reversiblen Reaktion pseudoerster Ordnung begleitet ist. Es werden folgende Aussagen gemacht: 1.) Systeme sind instabil entweder bei der Hin- oder bei der Rückreaktion. 2.) Instabilitäten werden vorausgesagt für Systeme, bei denen der Stoffübergang aus der höher viskosen in die niedriger viskose Phase erfolgt (Deckung mit Sternling und Scriven 1959). 3.) Die Wellenlänge der kritischen Störung wird mit zunehmender Geschwindigkeitskonstante der Reaktion kleiner, unabhängig vom Viskositätsverhältnis. 4.) Reaktive Systeme neigen stärker zur Instabilität als rein diffusive. 5.) Reaktive Systeme sind am instabilsten, wenn der Stofftransport diffusionskontrolliert erfolgt, d. h. bei Momentanreaktionen. Zwei Faktoren erschweren die Anwendung der Kriterien von Sternling und Scriven (1959) auf reaktive Systeme: 1.) Im reaktiven System ist der übergehende Stoff nicht derselbe zu beiden Seiten der Phasengrenze. Er ist zuerst Ausgangsstoff dann Reaktionsprodukt. 2.) Die endliche Reaktionsgeschwindigkeit trägt zur Größe der Konzentration an der Phasengrenze bei. Im nicht reaktiven System wurde angenom-

men, dass sich an der Phasengrenze augenblicklich die Gleichgewichtsverteilung einstellt. Als Beispiel mit wirtschaftlicher Bedeutung wird die Extraktion von Uranyl-nitrat aus wässriger Lösung mittels Tri-n-Butylphosphat (TBP) in Kerosin angeführt.

Die Stabilität von Zweischichtsystemen gegen dichtegetriebene Konvektion bei extern angelegtem Temperaturgradienten wurde experimentell von Prakash (1997) und theoretisch von Rasenat (1989) untersucht. Es wurde dabei festgestellt, dass in einem zweischichtigen System zwei unterschiedliche Kopplungsarten der Strömungen beider Schichten existieren. Die thermische Kopplung betrifft den Fall, bei dem die Wirbelstärke zu beiden Seiten der Phasengrenze das gleiche Vorzeichen besitzt. Bei dieser Konfiguration wird kein Impuls über die Phasengrenze ausgetauscht. Mechanische Kopplung liegt vor, wenn die Wirbelstärke unterschiedliche Vorzeichen besitzt, also die Geschwindigkeitsvektoren auf beiden Seiten der Phasengrenze in die gleiche Richtung zeigen. Die Art der Kopplung wird vom Verhältnis der Auftriebskräfte und der Viskositäten bestimmt.

Stoffübergänge mit exothermer Grenzflächenreaktion sind durch gleichzeitigen Transport von Wärme und Stoff gekennzeichnet. Seit den Arbeiten von Stommel, Arons und Blanchard (1956) (experimentell) und Stern (1960) (theoretisch) erfahren solche doppeldiffusiven Transportprozesse ein wachsendes Interesse. Den hydrodynamischen Instabilitäten, die dabei auftreten, insbesondere der Fingerinstabilität, wird beispielsweise eine große Bedeutung für den Wärme- und Salzhaushalt der Ozeane beigemessen (Schmitt 1995), da sie sehr viel effektiver als die gewöhnliche turbulente Vermischung wirken. Experimentelle Arbeiten verwenden daher vorzugsweise Systeme mit Kochsalz in wässriger Lösung und Wärme als diffundierende Komponenten. Unterschiedliche Diffusionskoeffizienten sind Voraussetzung für die Ausbildung doppeldiffusiver Instabilitäten. Des weiteren müssen die beiden Komponenten so im System verteilt sein, dass die Schichtung der einen eine stabilisierende Wirkung auf den vertikalen Dichtegradienten hat, die zweite einen destabilisierenden. Es existieren zwei verschiedenen Formen doppeldiffusiver Instabilitäten, die erwähnte Fingerinstabilität und das sog. diffusive Regime. Einen Überblick über doppeldiffusive Instabilitäten und mögliche Applikationen geben Huppert und Turner (1981). Abseits ozeanologischer Forschung haben doppeldiffusive Instabilitäten bisher wenig Beachtung gefunden. Dennoch ist ihr Auftreten bei industriellen Prozessen, wo gleichzeitige Diffusion verschiedener Komponenten stattfindet, z. B. in chemischen Reaktoren, bei Kristallisationsprozessen, wahrscheinlich oder ihre bewusste Applikation denkbar. An anderer Stelle, bei der Untersuchung biologischer und physiologischer Vorgänge, wird im Zusammenhang mit der Diffusion verschiedener makromolekularer Verbindungen in Gelen über die Bildung von Fingerstrukturen berichtet (Preston et al. 1980, Kohler und Thumbs 1995). Messungen des vertikalen Stoff- und Wärmetransports bei doppeldiffusiver Instabilität wurde von Shirtcliffe (1973), die Größen der Fingerstrukturen von Shirtcliffe und Turner (1973) vorgenommen. Stern (1969) ermittelte für die laterale Ausdehnung der Fingerstrukturen die Wellenlänge der am schnellsten wachsenden Fingermode. Tanny und Gotlib (1994) untersuchen die lineare Stabilität einer doppeldiffusiven Fluidschicht unter dem Gesichtspunkt variabler Stoffeigenschaften.

3 Erarbeitung der Untersuchungsmethodik

Es wurden verschiedene Systeme mit reaktiven exothermen und reaktionsfreien Stoffübergängen untersucht und dabei erhebliche Unterschiede in der Phänomenologie festgestellt. Insbesondere konnte im Ergebnis erstmals über das Auftreten der Fingerinstabilität beim Stoffübergang mit einer exothermen Reaktion an der Phasengrenze berichtet werden (Eckert, Grahn, 1999).

3.1 Voruntersuchungen (Petrischalen)

In Vorversuchen (Grahn, Nitschke, Prasser 1996) wurde die Phänomenologie aussichtsreicher Kandidaten von exothermen Grenzflächenreaktionen studiert. In Auswertung und systematischer Erweiterung einer frühen Arbeit (Sherwood und Wei, 1957), die bisher im Rahmen der Strukturbildung keine Verfolgung erfuhr, wurde als Modellreaktionen die Neutralisation organischer Säuren zugrunde gelegt.

Die untersuchten Reaktionen führten zu teilweise unerwarteten, faszinierenden Strukturbildungen. Sie wurden in Petrischalen durchgeführt und durch eine Videokamera aufgezeichnet. Es fanden 1-normale Lösungen verschiedener organischer und anorganischer Säuren in einem öligen Lösungsmittel und 1-normale Natronlauge Verwendung. Das Zweiphasensystem wurde durch einfache Überschichtung mit Hilfe einer Pipette erzeugt. Die Schichtdicken betragen ca. 3 mm je Phase.

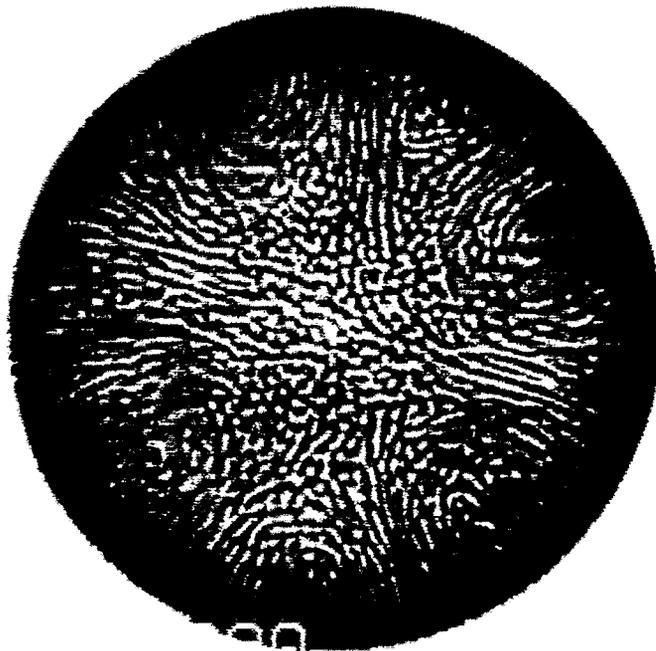


Bild 1: Reaktiver Übergang von Essigsäure aus Isobutanol in eine wässrige Lösung von NaOH

Bild 1 zeigt ein Shadowgramm des Systems 1N Essigsäure in *i*-Butanol über 1N wässriger NaOH - Lösung. Es werden Rollzellen beobachtet, die strahlenförmig vom Zentrum zum Rand ausgerichtet sind. Parallel verlaufende Zellen werden bisweilen durch Aufspaltung bzw. Vereinigung unterbrochen. Die bündelartig einfallenden Rollzellenverbände kommen im Zentrum der Petrischale zur Überlagerung, wobei

teilweise polygonale Strukturen zu erahnen sind. Nach ca. 20 Minuten kommt die gesamte Grenzfläche wieder zur Ruhe, ein Wiederaufleben ist nicht zu beobachten.



Bild 2: Ameisensäure, reaktiver Übergang

Eine andersgeartete Struktur wurde im System 1N Ameisensäure in i-Butanol über 1N wässriger NaOH - Lösung gefunden (Bild 2). Es entstehen isolierte Konvektionszellen die in der Ebene der Grenzfläche umherwandern. Es wurde beobachtet, dass Zellen sich aufeinander zu bewegen und miteinander verschmelzen. Der Durchmesser einer typischen Zelle beträgt etwa 1 cm. Die Untersuchungen bestätigen, dass bei Grenzflächenreaktionen verschiedenartige Strukturbildungserscheinungen auftreten.

Im Ergebnis der Petrischalenversuche wurden die Stoffsysteme identifiziert, mit denen im Weiteren gearbeitet wurde. Um die Strömungsstrukturen und Transportprozesse in ihrer Ausdehnung senkrecht zu Phasengrenze beobachten zu können, wurden im weiteren Verlauf der Arbeit die Experimente in der 2-dimensionalen Versuchsgeometrie eines Kapillarspalts (Hele-Shaw-Zelle) durchgeführt. Die Visualisierung erfolgt durch die Shadowgraph-Technik. Außerdem lassen sich die Vorgänge durch die entsprechenden Transportgleichungen in ihrer zweidimensionalen Form einfacher beschreiben und durch Simulation mit Hilfe eines hier entwickelten 2D-Kodes (s. Abschnitt 5) nachbilden.

3.2 Ramanspektroskopie

Vorversuche zur Bestimmung des vertikalen Konzentrationsprofils (1-dimensional) mit Hilfe der Ramanspektroskopie wurden am Lehrstuhl für thermische Kraftanlagen an der TU-München durchgeführt. Das Reaktionsgefäß mit den übereinandergeschichteten Phasen wird normal zur Phasengrenze mit einem Laserstrahl durchleuchtet. Das Spektrum des gestreuten Laserlichts (Ramanspektrum) wird mit Hilfe eines Spektrographen auf ein 2D CCD-Array abgebildet. Jede Zeile des CCD-

Arrays erfasst dabei das Ramanspektrum eines Punktes auf dem Laserstrahl. Aus dem über den Wellenlängenbereich integrierten Spektrum lässt sich nun mit großer Genauigkeit das Konzentrationsprofil entlang des Laserstrahls bestimmen. Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass das Raman-Signal von störenden Einflüssen, wie Rayleigh-Streuung und Fluoreszenz separiert werden kann. Voraussetzung dafür ist jedoch - wie es bei diesem Verfahren realisiert wird - dass die gesamte spektrale Information zugänglich sein muss.

Bei den Versuchen wurde Isobutanol über eine wässrige Lösung von Essigsäure geschichtet, wodurch sich eine stabile Dichteschichtung ergab, die mit dem Laserstrahl normal zur Phasengrenze durchleuchtet wurde. Das Ramanspektrum zeigte einen von den Peaks der Lösungsmittel gut zu unterscheidenden Peak der Essigsäure, der zunächst nur in der wässrigen Phase sichtbar war. Ebenso war die Lage der Grenzfläche gut auszumachen, da hier der Wechsel zwischen den Ramanspektren der zwei Phasen stattfindet. Nach der Verweilzeit von einem Tag wurde erneut ein Ramanspektrum aufgenommen, aus welchem die Diffusion der Essigsäure in das organische Lösungsmittel klar hervor ging. In gleicher Weise waren auch die Lösungsmittel (Wasser und Isobutanol) in der jeweils anderen Phase nachweisbar. Dieses Messverfahren wurde nicht weiter verfolgt, da die notwendige umfangreiche Ausrüstung in Rossendorf nicht verfügbar ist.

3.3 Photohydrolysen

Das Problem bei der Durchführung von Stoffübergangsexperimenten besteht in der Realisierung reproduzierbarer definierter Anfangsbedingungen. Sind die Edukte in ihren Lösungsmitteln bereits vorgelegt, setzen der Stoffübergang sowie chemische Reaktionen schon im Moment des Kontakts der beiden Phasen beim Befüllen ein. Einen Ausweg bieten Reaktionen, die sich über äußere Anregung starten lassen, nachdem die mechanischen Störungen, die den Befüllungsvorgang begleiten, abgeklungen sind. Es wurden Experimente mit photohydrolysierbaren Substanzen durchgeführt. Es kamen 3, 5-Dimethoxybenzylacetat und 3-Methoxybenzylacetat zur Anwendung. In Petrischalen wurden über eine wässrige Natriumhydroxidlösung jeweils eine dieser Substanzen geschichtet und von unten durch paralleles Licht einer Quecksilberdampf Lampe bestrahlt. Dabei wird der UV-Anteil der Strahlung in einer dünnen Schicht oberhalb der Phasengrenze absorbiert. Durch Photodissoziation kommt es zur Freisetzung eines Acetations, das mit Wasser zu Essigsäure reagiert. Essigsäure geht nun in die wässrige Phase über und mit Natriumhydroxid die bekannte Neutralisationsreaktion ein. Bei den Versuchen konnte Essig mit Hilfe von Indikatoren in der wässrigen Phase nachgewiesen werden. Allerdings war die Freisetzungsrate von Essigsäure durch die Photohydrolyse unbefriedigend, sodass keine konvektiven Strukturbildungen beobachtet werden konnten. Deshalb wurde diese Reaktionsklasse nicht weiter verfolgt.

3.4 Visualisierung durch Indikatorfarbstoffe

Die Versuche beschränkten sich auf die Neutralisationsreaktionen von Karbonsäuren. Um die Verteilung der Säuren auf die beiden Phasen zu ermitteln, wurden verschiedene Indikatorlösungen den beiden Phasen zugemischt. Der lokale pH-Wert zeigt dabei den Umsatz der transportierten Säure an. Die Indikatorfarbstoffe zeigten aber selbst eine große Grenzflächenaktivität, sodass die beobachteten Strukturen stark von den Versuchen ohne Indikatoren abwichen. Während der Stoffübergang

der Karbonsäuren mit und ohne Reaktion von dichtegetriebener Konvektion begleitet ist, sind hier eindeutig Grenzflächeneffekte für die Fluidbewegungen verantwortlich. Es zeigten sich die für den Übergang grenzflächenaktiver Substanzen typischen Rollzellen an der Phasengrenze. Die Zugabe von Indikatoren hat folglich einen unzulässigen Einfluss auf die zu untersuchenden Vorgänge und wurde deshalb verworfen.

4 Versuchsaufbau

4.1 Kapillarspalt

Die Versuche wurden in einem Kapillarspalt von 1 und 2 mm Breite durchgeführt. Dieser wurde aus zwei Glasplatten von 100 mm x 150 mm (Breite x Höhe) und 2 mm Dicke gefertigt. Schmale Glasstreifen, die entlang der zwei kurzen und einer langen Seite zwischen die Platten geklebt wurden, stellten die Breite des Kapillarspalts ein.

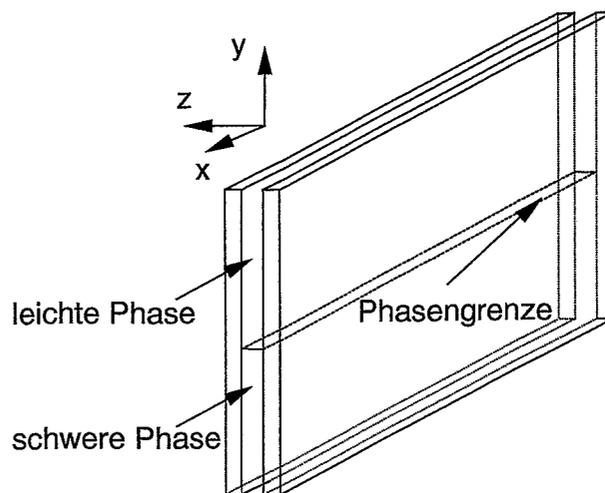


Bild 3: Schematische Darstellung des Kapillarspalts

4.2 Shadowgraph

Für die Visualisierung wird die Shadowgraph-Technik verwendet. Dazu wird der Kapillarspalt von einer Punktlichtquelle aus durchstrahlt. Auf einer hinter dem Plattenpaar angebrachten Mattscheibe wird eine 2-dimensionale Intensitätsverteilung abgebildet, die der Summe der 2. Ableitungen von Temperatur- und/oder Konzentrationsfeld tangential und normal zur Grenzfläche proportional ist. Mit einer Videokamera gekoppelt an eine Bildverarbeitungskarte erfolgt die Aufnahme der Bilder in festgelegten Intervallen sowie deren Digitalisierung. Die so gewonnenen Bildserien werden hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung (Längenwachstum) sowie der räumlichen Periodizität (Wellenzahl) der Strukturen ausgewertet.

4.3 Befüllungstechnik

Die Edukte liegen bereits in homogener Lösung in ihrem Lösungsmittel vor. Für die gleichmäßige Überschichtung wurde eine spezielle Vorrichtung entworfen. Diese besteht aus dünnen Kanülenrohren, die zu einem Kamm von der Breite des

verwendeten Kapillarspalts verlötet wurden (Bild 4). Die organische Lösung wird über ein oberliegendes Sammelrohr auf die Kanülen verteilt. Dadurch wird die Oberfläche der bereits im Spalt befindlichen wässrigen Phase über ihre gesamte Länge gleichzeitig mit der organischen Lösung benetzt. Die sich für ein konkretes System einstellenden Strukturen waren vollständig reproduzierbar.

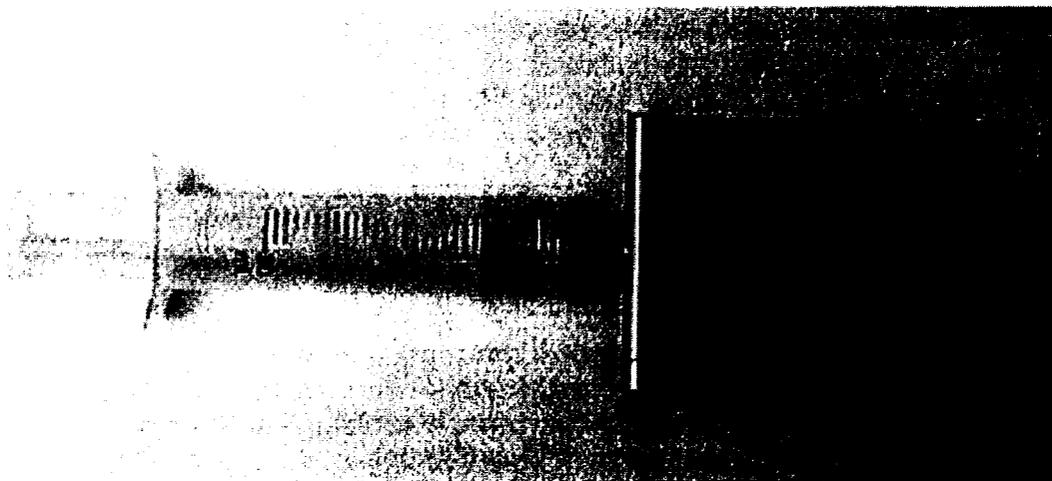


Bild 4: Befüllungsvorrichtung für die leichtere Phase

4.4 Thermostatierung

Um den Einfluss der Dichteänderung durch Wärmefreisetzung mit der durch solutale Effekte beim reaktiven Stoffübergang zu vergleichen, wurde die Versuchsbox bei einem Experiment mit reaktivem Stoffübergang in einen größeren transparenten Behälter platziert und durch Wasser von 15 °C gekühlt. Dadurch wird eine schnellere Abfuhr von Wärme durch die Wände der Versuchsbox erreicht und die Versuchsbedingungen werden dem isothermen Fall angenähert (Ergebnis s. Abschnitt 6.2.3)

5 Theoretisches Modell

5.1 Grundgleichungen

Die gewählte Versuchsgeometrie gestattet die Beobachtung realer Stoff- Wärme- und Impulstransportvorgänge, die nahezu zweidimensionalen Charakter aufweisen. Deshalb wurden für die Modellierung die 2-dimensionalen Transportgleichungen verwendet. Auf Grund der kleinen Strömungsgeschwindigkeiten, der Spaltabmessung und den Fluideigenschaften ergeben sich Reynoldszahlen der Größenordnung 10, sodass die direkte numerische Simulation (DNS) gerechtfertigt ist.

Die Navier-Stokes-Gleichungen wurden in die Wirbelstärkentransportgleichung umgeformt, um den Druck, der beim Problem eine untergeordnete Rolle spielt, zu eliminieren. Dadurch wurde das 2-D Problem auf die Lösung von zwei Gleichungen für die Wirbelstärke und die Stromfunktion reduziert. Die stoffabhängigen Koeffizien-

ten wurden bis auf die Dichte im Auftriebsterm als konstant angenommen. Diese Näherung wird als Boussinesq-Approximation bezeichnet. Das Geschwindigkeitsfeld ist mit der Wirbelstärke über die Poissongleichung gekoppelt. Über den Querschnitt des Spalts wird ein parabolisches Profil für die wandparallelen Geschwindigkeitskomponenten angenommen. Dadurch ergibt sich ein zusätzlicher Widerstand gegen die Strömung, der proportional zur Größe der Geschwindigkeit bzw. Wirbelstärke ist (Spaltreibung).

Wirbelstärken-Transportgleichung:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + u \frac{\partial \omega}{\partial x} + v \frac{\partial \omega}{\partial y} = \nu \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} \right) - \frac{8\nu}{d^2} \omega - \frac{1}{\rho_0} g_y \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

mit $\rho = f(T, C_1, C_2, \dots)$

Definition der Wirbelstärke: $\omega = \frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x} = -\text{rot}_z \mathbf{v}$

Poissongleichung: $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = \omega$

Definition der Stromfunktion: $\frac{\partial \Psi}{\partial y} = u, -\frac{\partial \Psi}{\partial x} = v$

Der Energietransport wird durch die einfache Wärmetransportgleichung beschrieben. Thermische Effekte auf Grund viskoser Dissipation sind bei diesem Problem mit kleinen Geschwindigkeiten vernachlässigbar klein.

Stofftransportgleichung:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right)$$

Wärmetransportgleichung:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + S$$

5.2 Konstitutivgleichungen, chemische Reaktion

Die Dichte ist eine Funktion der lokalen Zusammensetzung und Temperatur. Im betrachteten Konzentrationsbereich der transportierten Komponente ($C < 30 \text{ g/l}$)

kann eine lineare Abhängigkeit der Dichte angenommen werden. Gleiches ist auch für den Temperaturbereich (20 °C + 5°C) zutreffend:

$$\rho = \rho_0 + \frac{\partial \rho}{\partial C} C + \frac{\partial \rho}{\partial T} (T - T_0)$$

Die chemische Reaktion ist eine schnelle Ionenreaktion (Neutralisation der Kohlensäure durch NaOH), sodass die Kinetik der Reaktion vernachlässigbar ist. Sie findet an der Phasengrenze statt und ist diffusionskontrolliert, d. h. die freigesetzte Reaktionsenthalpie ist proportional zum lokalen Stoffstrom, der die Phasengrenze durchsetzt.

5.3 Numerik

5.3.1 Diskretisierung

Die Wirbelstärkentransportgleichung und Poissongleichung wurden durch finite Differenzen diskretisiert. Über das Rechengebiet wurde ein Gitter mit äquidistanten horizontalen und zur Phasengrenze hin verfeinerten vertikalen Gitterpunktabständen gelegt. Die vertikalen Linienabstände werden rekursiv durch eine geometrische Reihe berechnet. Die konvektiven Terme der Wirbelstärkentransportgleichung wurden durch Upwinddifferenzen 2. Ordnung diskretisiert. Die Zeitdiskretisierung erfolgt durch ein implizites Verfahren 2. Ordnung (Implicit 3-Point-Backward).

Stoff- und Wärmetransportgleichung werden durch ein finites Volumenverfahren gelöst. Die Ränder der Kontrollvolumen fallen dabei mit den Gitterlinien des für die Diskretisierung der Impulsgleichungen verwendeten Rechengitters zusammen. Stromfunktion und Wirbelstärke werden in den Eckpunkten, Temperatur und Konzentration dagegen in den Mittelpunkten der Kontrollvolumen berechnet. Durch Bildung der Differenz des Stromfunktionswertes zweier benachbarter Gitterpunkte erhält man sofort den Volumenstrom, der über den entsprechenden Rand in das Kontrollvolumen ein- bzw. austritt und der für die Berechnung des konvektiven Flusses der Transportgröße benötigt wird. Durch die gewählte Kombination von finiten Differenzen und finiten Volumen entfällt die sonst nötige Interpolation der Geschwindigkeiten bzw. Volumenströme auf den Kontrollvolumenrändern. Die Werte der Transportgrößen (Temperatur und Konzentration) auf den Kontrollvolumenrändern werden durch das Potenzgesetz-Schema (Patankar 1981) approximiert, das bei vergleichbarem Rechenaufwand eine wesentlich bessere Näherung bietet, als das Upwind- oder Hybridschema. Das Potenzgesetzschema fällt beim 1-dimensionalen Diffusions-Konvektionsproblem mit der exakten Lösung der Transportgleichung zusammen.

Mit dem Kode wurden reaktionsfreie und reaktionsbehaftete Stofftransportvorgänge simuliert sowie Tests an den Kriterien von Sternling und Scriven (1959) durchgeführt. Diese Kriterien machen Angaben zum Auftreten der Marangoniinstabilität beim reaktionsfreien Stoffübergang für verschiedene Verhältnisse der Diffusivitäten des Extraktes in der Raffinat- und Solvensphase sowie der kinematischen Viskositäten beider Phasen. Bei kleinerem Diffusionskoeffizienten des Extraktes in der Raffinatphase (abgebende Phase) bei gleichen kinematischen Zähigkeiten sowie größerer Zähigkeit der Raffinatphase bei gleichen Diffusivitätskoeffizienten sagt die Theorie das Auftreten zellulärer Konvektion voraus. Für die Fälle unterschiedlicher

Diffusionskoeffizienten bei gleicher Zähigkeit der Phasen konnte Übereinstimmung mit der Theorie erzielt werden.

5.3.2 Randbedingungen

Auf den horizontalen Rändern des Rechengebietes werden durch Annahme von Drehungsfreiheit freie Oberflächen realisiert. Diese Näherung stimmt mit den Verhältnissen am oberen horizontalen Rand beim Experiment überein. Die Vernachlässigung der Haftbedingung am unteren Rand ist wegen des geringen Einflusses der Randreibung im Vergleich zur Spaltreibung (s. Abschnitt 5.1) gerechtfertigt. Die horizontalen Ränder sind außerdem undurchlässig für Stoff und Wärme.

An den vertikalen Rändern liegen zyklische Randbedingungen vor. Sie erleichtern erheblich das numerische Verfahren, da sie einfacher zu implementieren sind als beispielsweise die Haftbedingung. Für die Differenzenquotienten 2. Ordnung in den konvektiven Termen werden in jeder „Himmelsrichtung“ zwei Nachbarpunkte des Zentrumspunktes, z. B. W und WW in westlicher Richtung, betrachtet (Bild 5). Durch die Wahl zyklischer Randbedingungen können für einen Randknoten sowohl der Nachbar als auch der Übernachbar jenseits des Rechengebietsrandes mit Werten versorgt werden. Weiterhin wird das Auftreten von Singularitäten an den Schnittpunkten der Phasengrenze mit den Rändern vermieden. Die horizontale Spaltabmessung wird dann so groß gewählt, dass eine Beeinflussung der Strömung ausgeschlossen werden kann. Auf diese Weise wird ein seitlich unendlich ausgedehnter Kapillarspalt simuliert.

Die Phasengrenze ist eben und horizontal ausgerichtet und stellt eine Stromlinie mit willkürlich gewähltem Stromfunktionswert dar. An ihr ist die vertikale Geschwindigkeitskomponente null. Die kinematische Randbedingung gleicher horizontaler Geschwindigkeiten zu beiden Seiten der Phasengrenze wird durch

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right|_{oben} = \left. \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right|_{unten}$$

realisiert.

An der Phasengrenze herrscht Gleichgewicht zwischen den Schubspannungen und dem Grenzflächenspannungsgradienten. Letzterer ist eine Funktion der Konzentration und der Temperatur. Damit unterliegt die Grenzfläche dem Marangonieffekt.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial x} &= \tau_{unten} - \tau_{oben} \\ &= \left(\eta \left[\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right] \right)_{unten} - \left(\eta \left[\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right] \right)_{oben} \end{aligned}$$

Wegen $\partial v / \partial x = 0$ an der Phasengrenze lassen sich die Schubspannungen durch die Wirbelstärke ausdrücken:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \sigma}{\partial x} &= \left(\eta \frac{\partial u}{\partial y} \right)_{\text{unten}} - \left(\eta \frac{\partial u}{\partial y} \right)_{\text{oben}} \\ &= (\eta \omega)_{\text{unten}} - (\eta \omega)_{\text{oben}}\end{aligned}$$

Da an der Grenzfläche zwei Unbekannte existieren (ω_{oben} und ω_{unten}), ist als zusätzliche Beziehung die Wirbelstärkentransportgleichung an der Phasengrenze zu lösen. Zu diesem Zweck wird eine zusätzliche Reihe Gitterpunkte auf die Phasengrenze gelegt. Wegen des Sprungs in den Stoffeigenschaften (Dichte und Viskosität), müssen verschiedene Terme der Transportgleichung gemittelt werden (in eckigen Klammern $\langle \rangle$).

Gemittelte Gleichung an der Phasengrenze:

$$\left\langle \rho_0 \frac{\partial \omega}{\partial t} \right\rangle + u \left\langle \rho_0 \frac{\partial \omega}{\partial x} \right\rangle = \left\langle \eta \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} \right\rangle + \frac{\partial}{\partial y} \left(\eta \frac{\partial \omega}{\partial y} \right) - \left\langle \frac{8\eta}{d^2} \omega \right\rangle - g_y \left\langle \frac{\partial \rho}{\partial x} \right\rangle$$

Der konvektive Term $\rho_0 v \left(\frac{\partial \omega}{\partial y} \right)$ entfällt wegen $v=0$.

Diese Mittelung stellt jedoch keine Einschränkung der Konsistenz der Diskretisierung dar, da bei Verkleinerung der räumlichen Schrittweite die Diskretisierungsgleichung in die Transportgleichung übergeht. Bild 5 zeigt einen Gitterknoten (P) auf der Phasengrenze mit den für das Upwinddifferenzenschema 2. Ordnung erforderlichen Nachbarn (NN¹, N, S, SS, EE, E, W, WW), wobei für die horizontalen Nachbarn EE, E, W, WW jeweils zwei über das Kräftegleichgewicht der Phasengrenze $\partial \sigma / \partial x = (\eta \omega)_{\text{unten}} - (\eta \omega)_{\text{oben}}$ miteinander in Beziehung stehende Werte der Wirbelstärke ω existieren, einer auf der Ober- (O) und einer in der Unterseite (U) der Phasengrenze.

¹ N, S, W, E stehen für die Himmelsrichtungen north, south, west und east, gedoppelt (z.B. NN) wird der übernächste Nachbar bezeichnet, der Zusatz O bzw. U steht für obere bzw. untere Phase

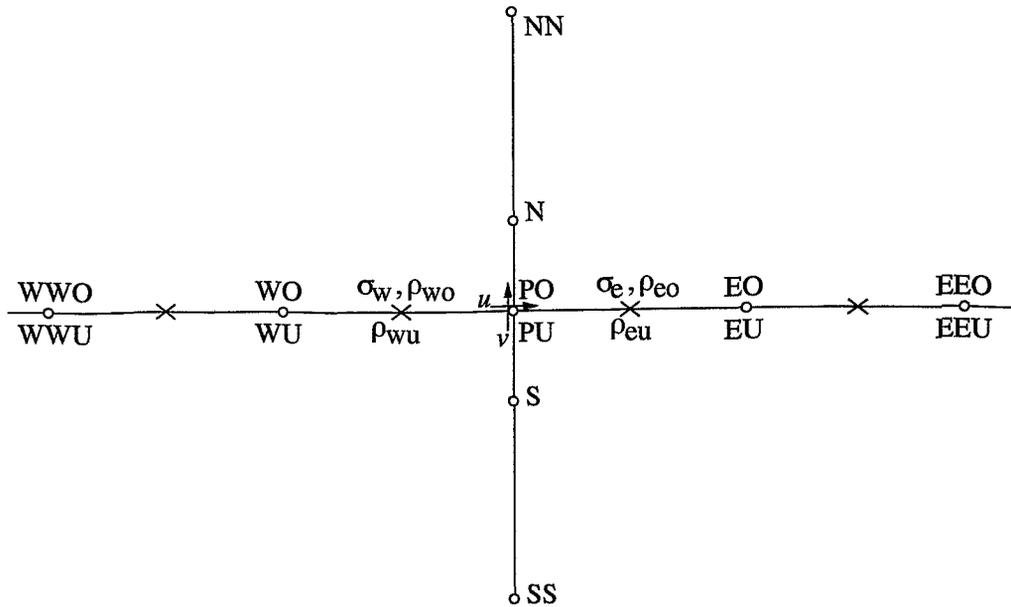


Bild 5: Gitterknoten zur FD-Diskretisierung der Wirbeltransportgleichung an der Phasengrenze

In den Intervallmitten (\times) werden die Transportgrößen Temperatur und Konzentration und daraus schließlich Dichte ρ und Grenzflächenspannung σ berechnet, über die die Kopplung der Impulsgleichung mit den Transportgleichungen für Stoff und Wärme erfolgt. Am Gitterknoten (P) werden die horizontalen Ableitungen der Grenzflächenspannung und der Dichte benötigt, die durch Differenzenbildung aus den Werten $\rho_e, \rho_w, \sigma_e, \sigma_w$ berechnet werden. Auch hier entfällt die Interpolation dank der Kombination von finiten Differenzen und finiten Volumen.

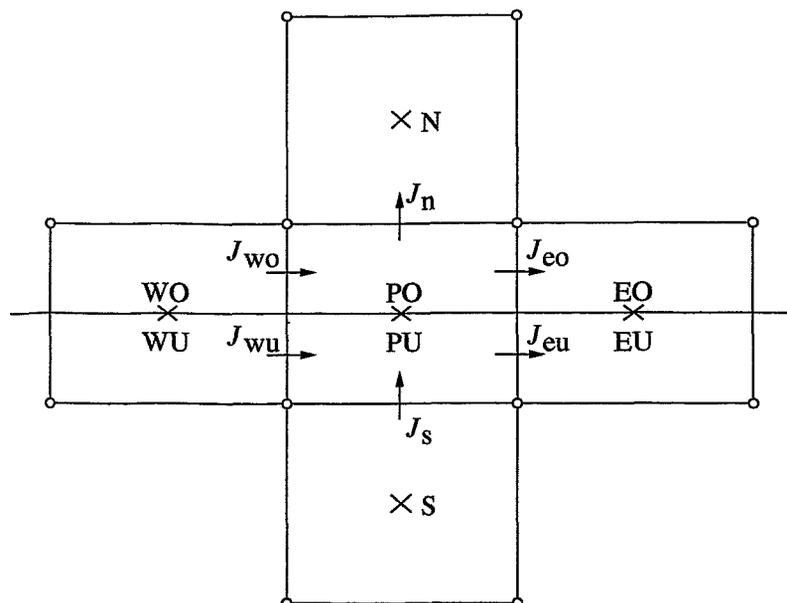


Bild 6: Kontrollvolumen (P) und seine vier Nachbarn (N, S, E, W) zur Diskretisierung der Stoff- und Wärmetransportgleichungen an der Phasengrenze

Wegen des Sprungs verschiedener Stoffeigenschaften und der Konzentration sowie der besonderen Strömungsverhältnisse an der Phasengrenze bedürfen die Gleichungen des Stoff- und Wärmetransports ebenfalls einer gesonderten Behandlung. Die betreffenden Kontrollvolumina werden durch die Phasengrenze in zwei Unterkontrollvolumina (PO, PU) unterteilt, für die die konvektiven und diffusiven Wärme- bzw. Stoffströme (Pfeile in Bild 6) gesondert bilanziert werden. In jedem der beiden Unterkontrollvolumen wird dabei die Kontinuitätsgleichung für sich erfüllt, da über die Phasengrenze kein konvektiver Austausch erfolgt. Die Temperaturen in beiden Hälften sind durch Gleichheit miteinander gekoppelt ($T_{oben}^{Ph} = T_{unten}^{Ph}$). Für die Konzentration wird entsprechend der Filmtheorie (Nernst, Whitman und Lewis) Phasengleichgewicht angenommen. Die Konzentrationen stehen dabei in einem festen Verhältnis zueinander:

$$\frac{C_{oben}^{Ph}}{C_{unten}^{Ph}} = N$$

Der entscheidende Nachteil der Filmtheorie, die Annahme einer laminaren Grenzschicht an der Phasengrenzfläche, wird durch Modellierung der Strömungsvorgänge bis an die Phasengrenze heran vermieden.

6 Ergebnisse

6.1 Reaktionsfreier Stoffübergang

6.1.1 Dichteeffekte

Es wurde zunächst der reaktionsfreie Stoffübergang von Karbonsäuren (Ameisen-, Essig-, Propionsäure) von der organischen in die wässrige Phase untersucht. Als Lösungsmittel wurden für die Herstellung der organischen Phase Isobutanol und Cyclohexan verwendet. Alle Säuren bewirken mit zunehmender Konzentration in den verwendeten Lösungsmitteln und in Wasser eine Vergrößerung der Mischungsdichte, sodass sich bei der genannten Richtung des Stoffübergangs in beiden Phasen instabile Dichteschichtungen ergeben. In deren Folge kommt es zu dichtegetriebener Konvektion in Form von Thermiken. Das sind auf- bzw. absteigende pilzförmige Strukturen mit einer vom umgebenden Fluid verschiedenen Dichte (Bild 7).

Im Falle des reaktionsfreien Stoffübergangs werden die Dichteschichtungen ausschließlich durch die Diffusion der Säure erzeugt, sind also solutaler Natur. Die Wärmefreisetzung an der Phasengrenze ist vernachlässigbar, da sich die Lösungsenthalpien der Säuren in der organischen und der wässrigen Phase wenig unterscheiden. Mit zunehmender Kettenlänge der diffundierenden Säure nimmt der Dichteunterschied zwischen Säure und Lösungsmittel ab. Die daraus resultierende Verminderung der Auftriebskräfte führt zu einer Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit der Thermiken.

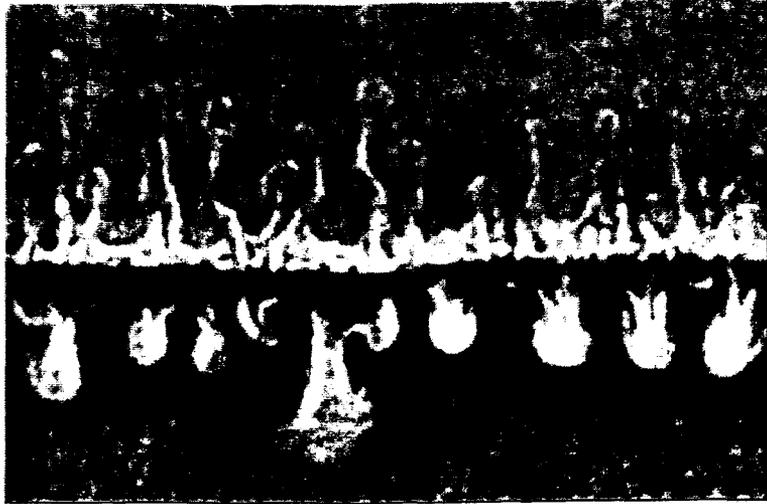


Bild 7: Reaktionsfreier Übergang von Essigsäure

Zusätzlich wurde der Stoffübergang bei geneigtem Kapillarspalt untersucht. Die Neigung vermindert die Projektion der Auftriebskräfte in die Strömungsebene. Die Verminderung des Schwerkräfteinflusses führt zur erwarteten Unterdrückung der Strukturbildung. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass Grenzflächeneffekte bei diesem Prozess ausgeschlossen werden können bzw. eine untergeordnete Rolle spielen.

6.1.2 Marangonieffekte

Beim Stoffübergang eines Tensids von der organischen in die wässrige Phase treten keine Plumes auf. Im Experiment mit Natriumdodecylsulfat zeigen sich vielmehr Rollzellen von bogenförmiger Gestalt (Bild 8), die nur die Nachbarschaft der Phasengrenze erfassen.



Bild 8: 2% Na-Laurylsulfat / i-Pentanol (obere Phase) vs. Wasser (untere Phase)

Bild 9 zeigt das simulierte Strömungsfeld sowie das korrespondierende Konzentrationsfeld eines dem Experiment angenäherten isotherm ablaufenden Stoffübergangs mit reiner Marangonikonvektion. Die berechneten Strukturen spiegeln das Experiment qualitativ gut wider. Die Konvektion ist typischerweise durch Abwesenheit von Dichtegradienten auf die Umgebung der Phasengrenze beschränkt (Berg 1969, 1971). Das System hat bereits nach einer Totzeit von wenigen Zehntelsekunden, die zur Anfischung der Instabilitäten benötigt werden, das Intensitätsmaximum der Grenzflächenkonvektion mit Strömungsgeschwindigkeiten von rund 4 cm/s in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze erreicht. Dabei steigt der Stoffstrom über die Phasengrenze sprunghaft um ein Vielfaches des bei diffusivem Stofftransport zu erwartenden Wertes an (Bild 10). Infolge der Konvektion findet in der Konvektionszone eine intensive Vermischung statt, sodass der maximale Konzentrationsgradient von der Phasengrenze in das Volumen der Phase verschoben wird (Bild 11). Gleichzeitig wird damit die Triebkraft für die Instabilität abgebaut und die Intensität der Grenzflächenbewegung nimmt rasch ab. Das liefert eine Erklärung für das schnelle Absterben der Marangonikonvektion, wie es an anderer Stelle experimentell beobachtet wurde (Pertler 1995). Im weiteren Verlauf erfolgt noch ein Anwachsen der Dicke der Konvektionszone, jedoch bei allmählich abnehmendem Stoffstrom (s. Bild 10).

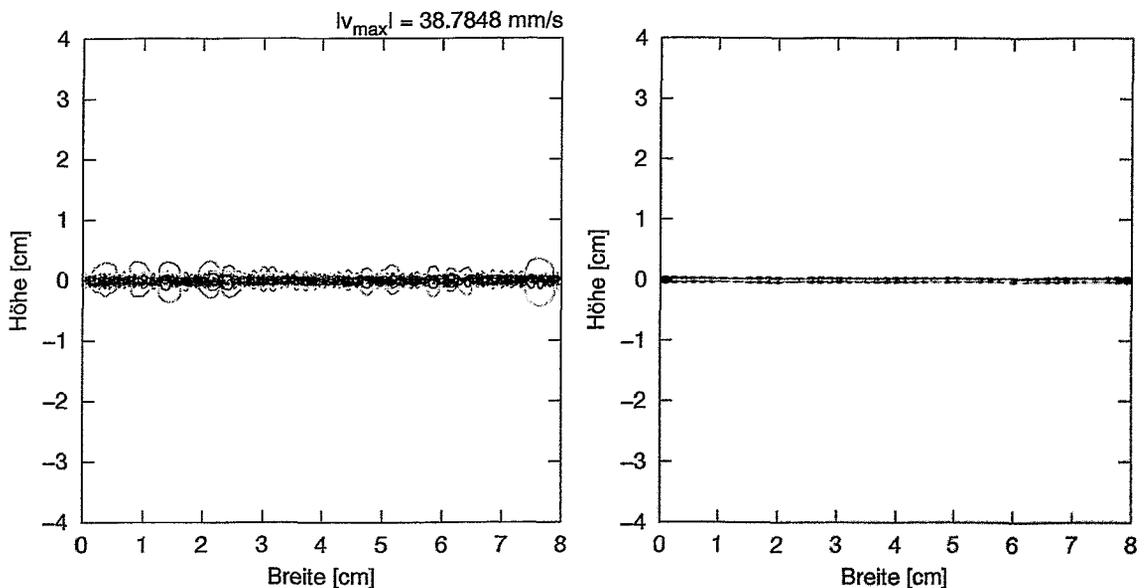


Bild 9: Simulation der Marangonikonvektion eines isothermen Stoffüberganges. Strömungs- und Konzentrationsfeld nach 0,25 s.

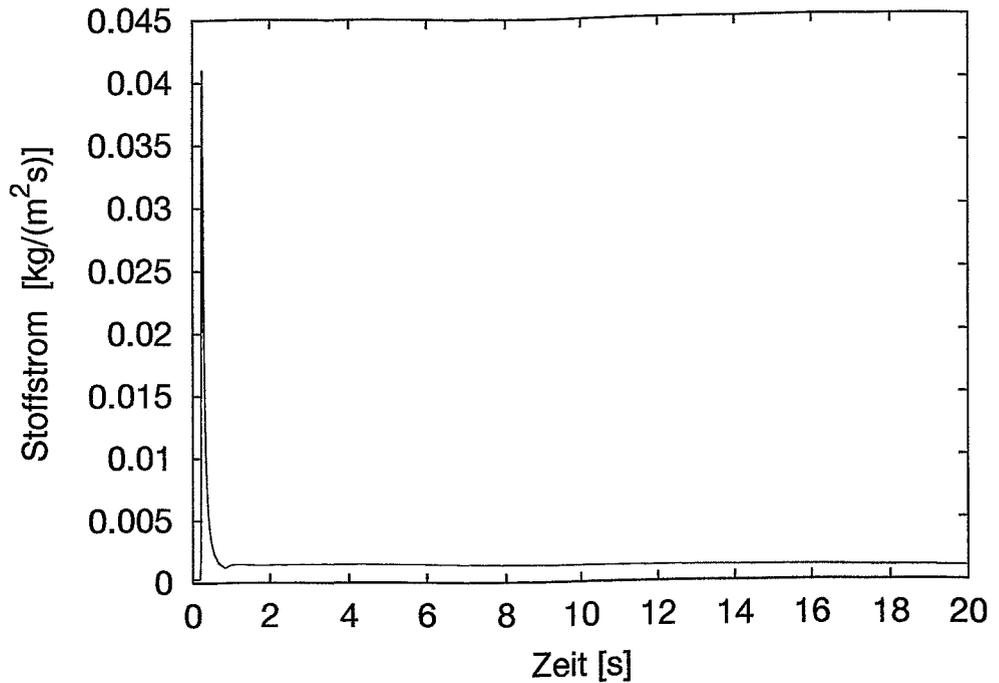


Bild 10: Zeitlicher Verlauf des Stoffstroms bei Marangonikonvektion.

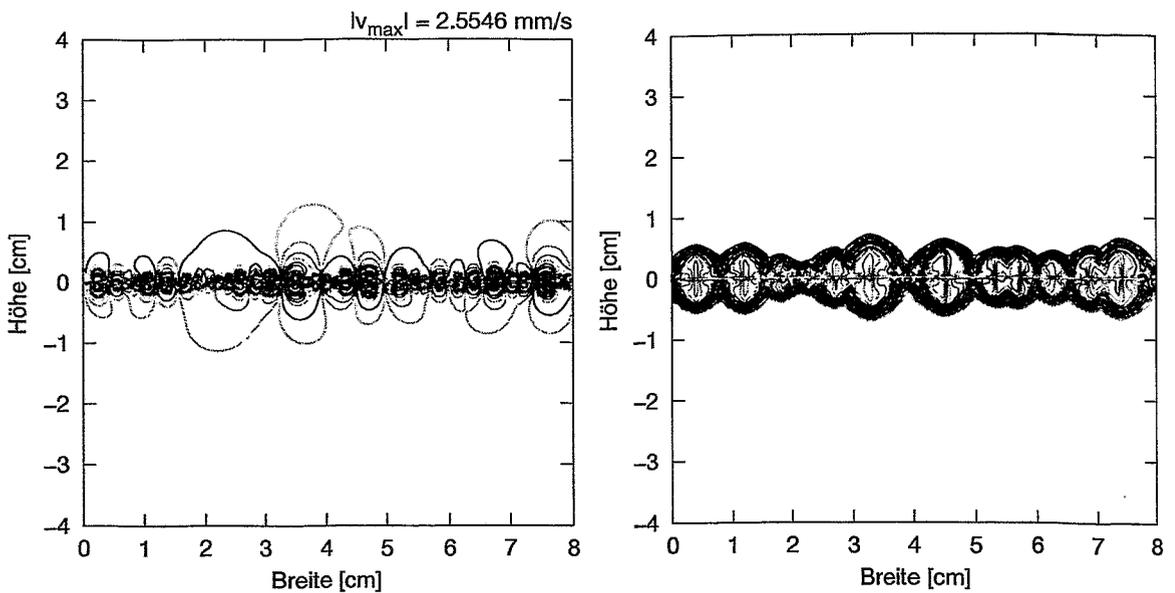


Bild 11: Strömungs- und Konzentrationsfeld nach 100 s

6.2 Reaktive Systeme

6.2.1 Neutralisationsreaktionen von Karbonsäuren

Thermiken, Plumes: Beim reaktiven Stoffübergang kommt es an der Phasengrenze zur Neutralisationsreaktion zwischen der Karbonsäure (Ameisen-, Essig-, Propionsäure) und der in der wässrigen Phase vorgelegten Base (Natriumhydroxid). Die Systeme durchlaufen nach dem Kontakt der beiden Phasen 3 Stadien, die sich in ihrer Phänomenologie unterscheiden (Bild 12, i-Butanol als organische Phase).

Zunächst ist die obere Phase von aufsteigenden Thermiken (Bild 12a) gekennzeichnet. Sie gehen von der instabilen Konzentrationsgrenzschicht oberhalb der Phasengrenze aus und bestehen aus wärmerem Fluid geringerer Säurekonzentration. Das Größenwachstum der Thermiken ist am stärksten im Ameisensäuresystem und nimmt mit zunehmender Kettenlänge der diffundierenden Säure ab (Bild 13). Die Dauer beträgt wenige Minuten. Das Zwischenstadium zeichnet sich durch ständige unregelmäßige Bildung von Fingern in der unteren Phase aus (Bild 12b). Die Bildung der Finger setzt umso früher ein, je länger das Säuremolekül ist. In der oberen Phase werden weiterhin Thermiken gebildet. Im Verlauf des Zwischenstadiums, das bis zu einer Stunde anhält, werden die Thermiken in der oberen Phase zunehmend schwächer und lösen sich schließlich auf. Auf der Oberseite der Phasengrenze erzeugen sowohl der Temperatur- als auch der Konzentrationsgradient eine instabile Dichteschichtung. Das führt bei den Systemen mit Isobutanol als organisches Lösungsmittel zu einer merklichen Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit der Thermiken im Vergleich zum reaktionsfreien Stoffübergang.

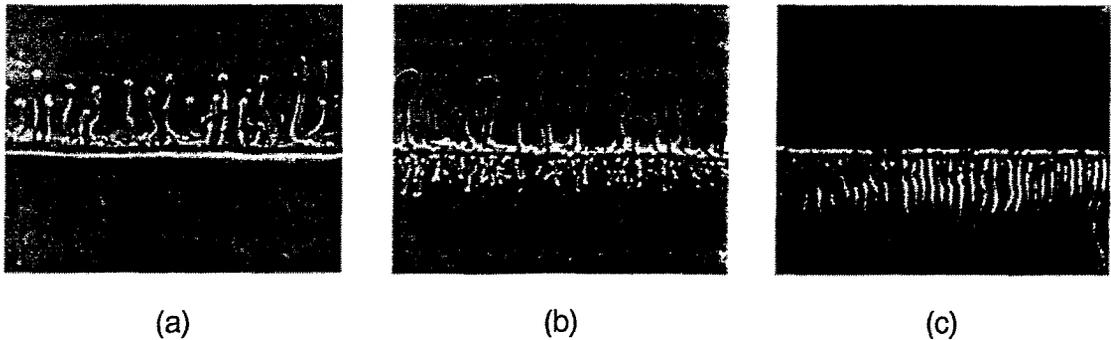


Bild 12: Drei Stufen des reaktiven Stoffübergangs von Essigsäure von der oberen Isobutanolphase an die wässrige Phase: (a) Aufsteigende *Thermiken*, (b) *Thermiken* und irreguläre Finger, (c): stationäre Finger.

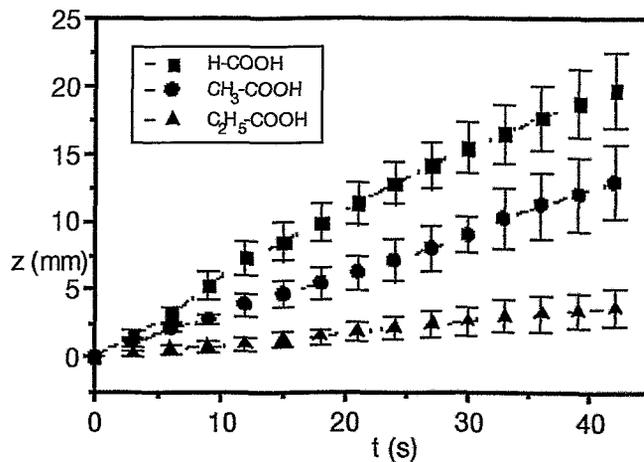


Bild 13: Wachstum der Thermiken in den System Isobutanol / versch. Karbonsäuren / 1M wässrige Lösung von NaOH

Fingering: Im Endstadium weist das System eine regelmäßig angeordnete, stationäre Fingersstruktur auf (Bild 12c). In den Fingern sinkt wärmeres Fluid mit höherer Konzentration des Natriumsalzes der diffundierenden Säure ab, während sich zwischen den Fingern kältere, salzarme wässrige Lösung in Gegenrichtung zur Phasengrenze hin bewegt. Dabei kühlen sich die absinkenden Flüssigkeitsportionen ab, die aufsteigenden erwärmen sich. Im Vergleich zum Wärmeübergang findet der Stoffaustausch zwischen den gegenläufigen Strömen wesentlich langsamer statt, sodass die thermische Dichteänderung überwiegt und der Dichtekontrast zwischen den absinkenden und den aufsteigenden Flüssigkeitsportionen verstärkt wird. Dadurch wird diese Gegenströmung intensiviert bzw. stabilisiert, was letztlich zu den typischen langgezogenen Formen, den Fingern führt. Das Fingerregime ist somit Ausdruck einer doppel-diffusiven Instabilität und der auffälligste Unterschied zwischen den Stoffübergängen mit und ohne Reaktion (vgl. Bild 7). Diese hat ihre Ursache im Auftreten zweier gleichzeitiger Diffusionsvorgänge, hier Masse und Wärme, mit unterschiedlichen Diffusivitäten. Durch Freisetzung von Reaktionsenthalpie (-57 kJ/mol) kommt es zur Aufprägung eines Temperaturgradienten, der die bestehenden solutal verursachten Dichtegradienten zu beiden Seiten der Phasengrenze hinsichtlich der Stabilität unterschiedlich beeinflusst. Auf der Unterseite der Phasengrenze hat der Temperaturgradient einen stabilisierenden, der Konzentrationsgradient hingegen einen destabilisierenden Effekt. Das Wechselspiel zwischen einem stabilisierenden und einem destabilisierenden Gradienten ist neben den unterschiedlichen Diffusivitäten eine weitere Voraussetzung für das Auftreten der Fingerinstabilität. Die Wellenlänge der Fingerstruktur wurde mit Hilfe der 1D-Fouriertransformation der Pixelhelligkeit entlang einer horizontalen Pixelreihe im Abstand von 5 mm unterhalb der Phasengrenze sowie einer Pixelreihe in gleichem Abstand durchgeführt. Bei allen 3 untersuchten Säuren lag das Maximum nach 90 Minuten bei nahezu gleichen Werten für die Wellenzahl. Sie beträgt $k = (3,9 \pm 0,3) \text{ mm}^{-1}$ (Bild 14). Weiterhin ließ sich keine nennenswerte Abhängigkeit von der Spaltweite feststellen. Die Weiten des Kapillarspalts betragen 0,5, 1 und 2 mm verwendet.

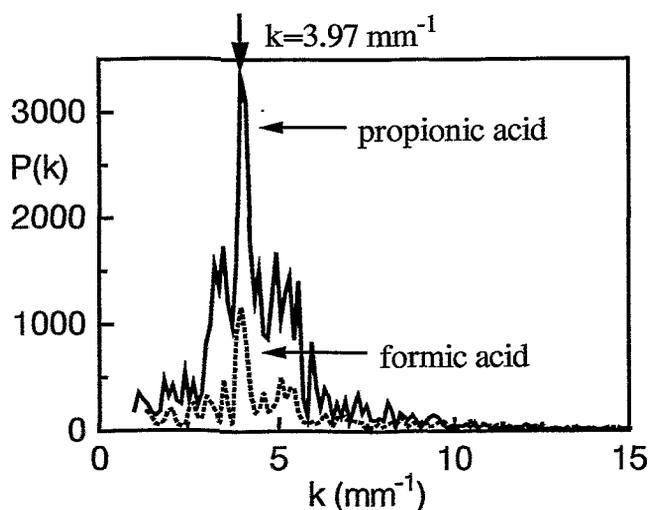


Bild 14: Horizontales räumliches Leistungsspektrum der Fingerstrukturen in der anorganischen Phase

Die Simulation wurde für das Stoffsystem Cyclohexan/Essig/NaOH (aq.) durchgeführt. Bild 15 zeigt die simulierten Konzentrationsfelder zu den Zeitpunkten $t = 100$ s und $t = 200$ s. Es wurde die zeitliche Entwicklung des Stoffstroms sowie die Ausbildung von Konvektionsstrukturen verfolgt. Dazu wurde die Länge der Thermiken über der Phasengrenze, gemittelt über ein Ensemble von ca. 10 Vertretern der ersten Plumegeneration, als Funktion der Zeit aufgetragen und dem Experiment gegenübergestellt (Bild 16). Für diesen direkten Vergleich wurden die Stoffübergangsversuche mit Cyclohexan als organisches Lösungsmittel durchgeführt. Nach anfänglich diffusivem Stoffübergang mit exponentiell fallendem mittleren Stoffstrom werden die Konzentrationsgrenzschichten nach ca. 18 s instabil und es setzen Konvektionsbewegungen ein (Bild 17). Diese führen zum sprunghaften Ansteigen des Stoffstroms beim Ablösen der ersten Generation von Thermiken (Peak bei ca. 30 s) und schwingen sich auf ca. das Fünffache des nach der Zweifilmtheorie bei diffusivem Stoffübergang zu erwartenden Wertes ein. Die zeitlichen Schwankungen des mittleren Stoffstroms fallen zusammen mit der periodischen Neubildung von Thermiken an der Phasengrenze.

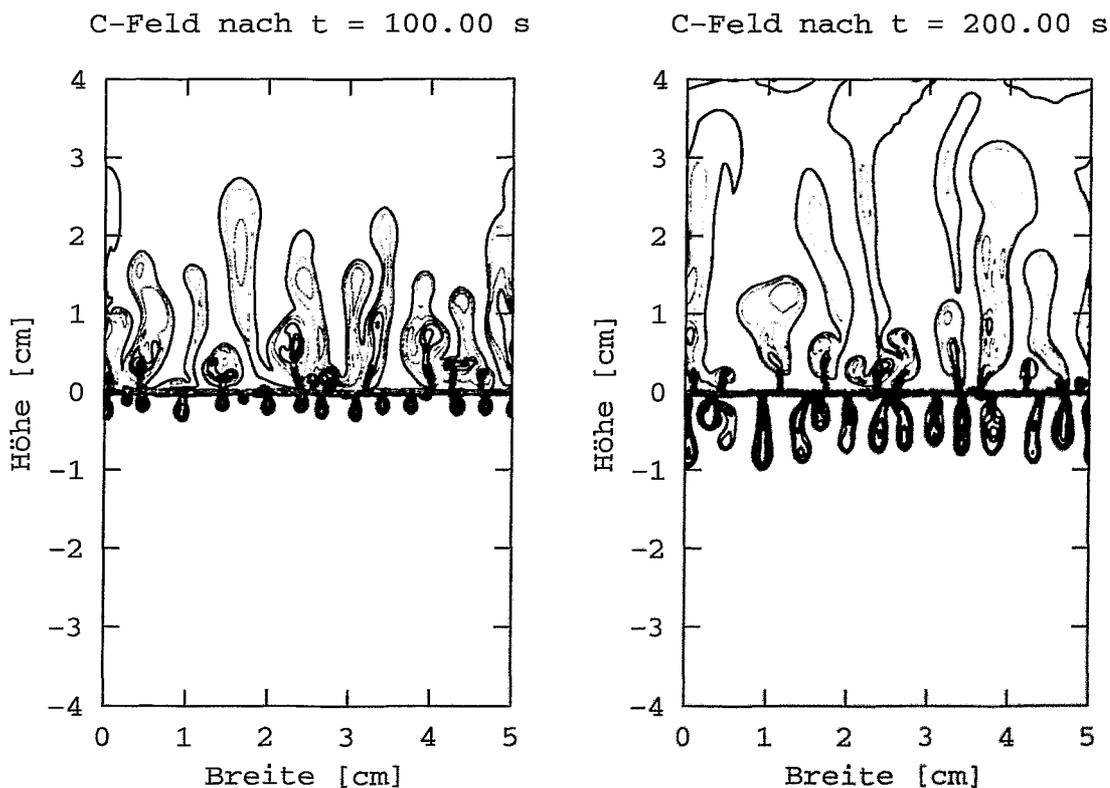


Bild 15: Konzentrationsfelder (Simulation) beim reaktiven Stoffübergang von Essigsäure ($C_0=30$ g/l) zwischen Cyclohexan und wässriger NaOH-Lösung

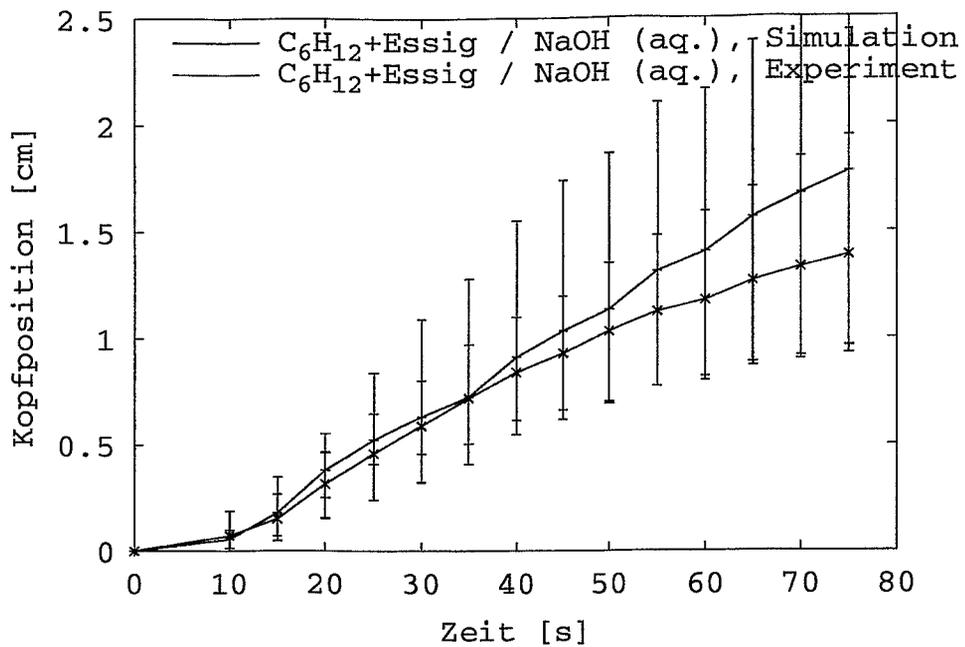


Bild 16: Gegenüberstellung von Simulation und Experiment anhand des Wachstums der Plume-Strukturen in der organischen Phase.

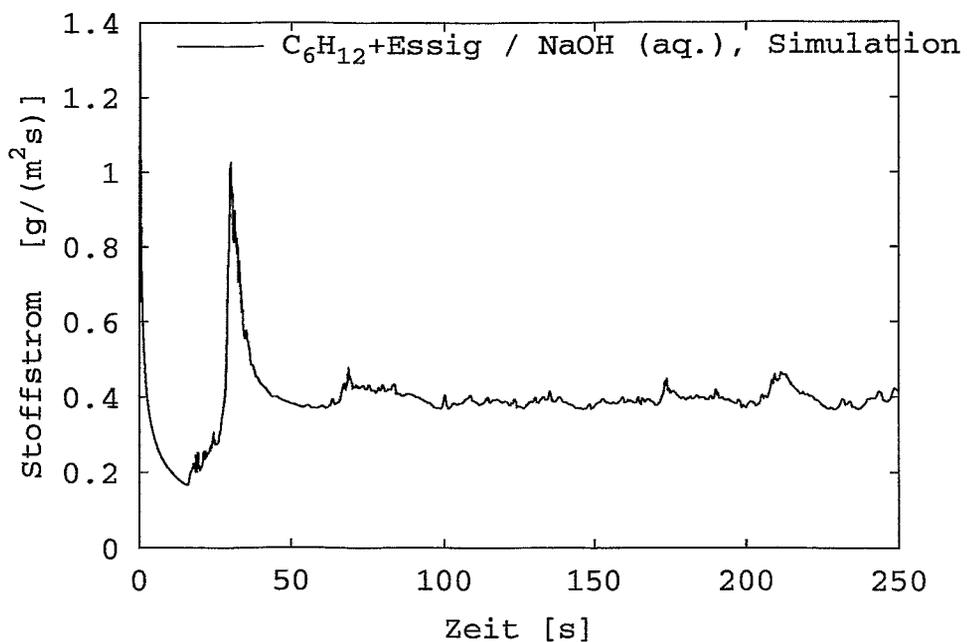


Bild 17: Zeitliche Entwicklung des Stoffstroms beim reaktivem Übergang von Essigsäure.

Experiment und Simulation weisen in der horizontalen Wellenlänge der Fingerstruktur, die für die Simulation durch 1D-Fouriertransformation des Konzentrationsprofils entlang einer horizontalen Linie mit gleichem Abstand von der Phasengrenze wie beim Experiment durchgeführt wurde, eine größere Abweichung auf (Bild 18).

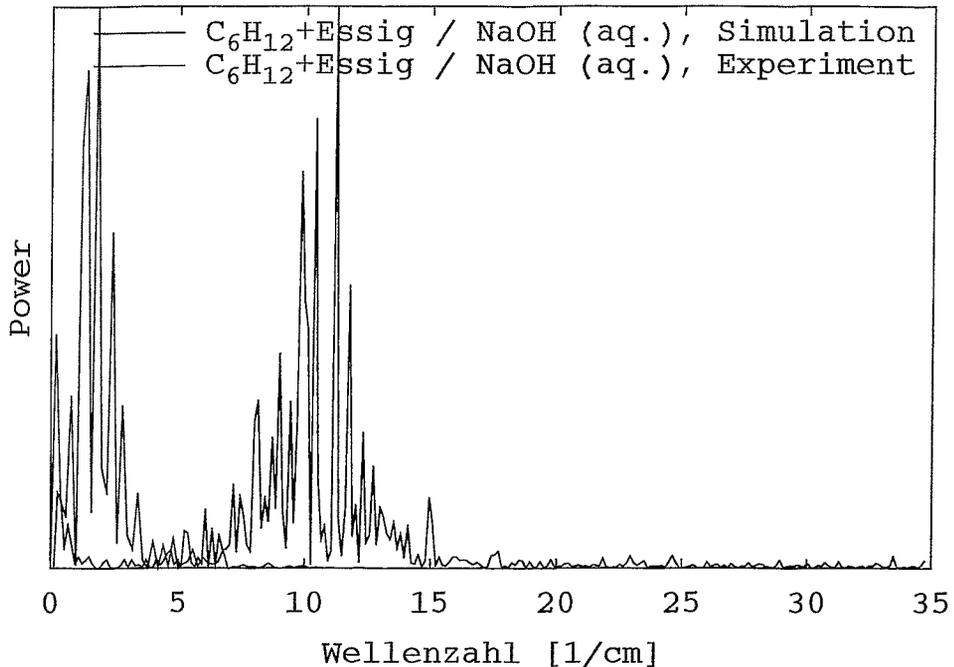


Bild 18: horizontales 1D Leistungsspektrum des Konzentrationsfelds bzw. des Pixelwertes für Simulation und Experiment

Die Simulation ergab eine bevorzugte Wellenlänge von ca. 5,5 mm, während sich beim Experiment die wesentlich kleinere Wellenlänge von 0,9 mm einstellte. Stern (1960, 1969) fand mit Hilfe der linearen Stabilitätsanalyse einen funktionellen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge L , dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α , dem vertikalen Temperaturgradienten β , der kinematischen Viskosität ν und der Temperaturleitfähigkeit a :

$$L = [g\alpha\beta/(a\nu)]^{1/4}$$

Sie entspricht der instabilsten horizontalen Störungsmoden. Im vorliegenden Fall ergibt sich ein theoretischer Wert von 7,2 mm.

Die Abweichung der theoretischen Werte vom experimentell ermittelten ist wahrscheinlich eine Folge der Boussinesq-Approximation, die die Konstanz der Stoffparameter annimmt.

6.2.2 Hydrolysen und Veresterungen von Alkanoylchloriden

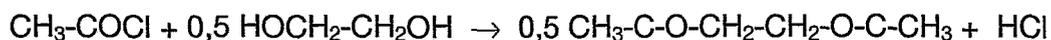
Die Reaktion von Alkanoylchloriden mit Wasser (Hydrolyse) verläuft stark exotherm. Dabei zerfällt das Alkanoylchlorid in die Karbonsäure gleicher Kohlenstoffzahl und in Chlorwasserstoff. Das Alkanoylchlorid (Acetylchlorid oder Propionylchlorid) geht aus der leichteren organischen Phase (Cyclohexan) in die wässrige Phase und wird dort hydrolysiert.



Das reine Acetylchlorid hat eine geringere Dichte als die beteiligten Lösungsmittel. Essig- und Salzsäure erhöhen die Dichte der wässrigen Phase in der Nachbarschaft der Phasengrenze, während durch Abnahme der Konzentration des schwereren übergehenden Stoffs in der organischen Phase die Dichte vermindert wird. Dadurch ist eine instabile Dichteschichtung in beiden Phasen gegeben, die sich durch Dichtekonvektion äußerte (Bild 19). Durch Austausch von Cyclohexan gegen Bromcyclohexan wurde eine Schichtung hergestellt, bei der die organische Phase mit dem Acetylchlorid unter der wässrigen Phase lag. Dadurch kam es beim Übergang zu einer stabilen Dichteschichtung in der wässrigen Phase, während sich in der unteren organischen Phase eine instabile Dichteschichtung einstellte. Im Gegensatz zur wässrigen Lösung bewirkt das Acetylchlorid in Bromcyclohexan eine Verminderung der Mischungsdichte, sodass sich bei der Extraktion die Dichte an der Phasengrenze vergrößert. Es kommt zur erwarteten Dichtekonvektion in der organischen Phase und deren Ausbleiben in der wässrigen (Bild 20).

Cyclohexan/Acetylchlorid über Ethylenglykol ist ein weiteres interessantes System (Bild 21). Die Zusammensetzung und die instabile Dichteschichtung der oberen Phase ist ähnlich dem System Cyclohexan/Acetylchlorid über Wasser. Die Veresterung ergibt einen Ester, dessen Dichte in etwa der von Ethylenglykol entspricht. Die gebildete Salzsäure führt dagegen zu einer Erhöhung der Dichte. Die Destabilisierung der Dichteschichtung wird folglich nur von der Salzsäure erbracht.

Veresterung:



(1,2-Ethyldiethanoat)

Durch Verwendung von Bromcyclohexan wurde auch hier die Umkehrung von organischer und wässriger Phase vorgenommen (Bild 22). Die untere Phase besteht aus Bromcyclohexan und Acetylchlorid, die obere Phase aus Ethylenglykol. Nur die untere Phase zeigt geringe Konvektion, die obere Phase bleibt stabil. Hier liegen wieder Dichteverhältnisse wie beim System Wasser über Bromcyclohexan/Acetylchlorid vor.

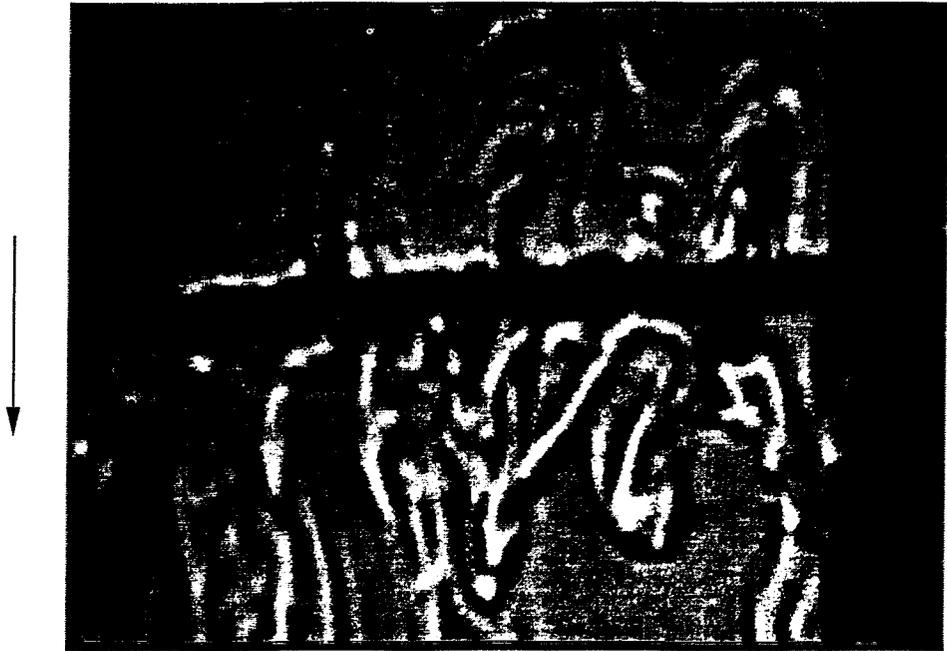


Bild 19: 1M Acetylchlorid / Cyclohexan über Wasser, der Pfeil kennzeichnet die Richtung des Stofftransports von Acetylchlorid

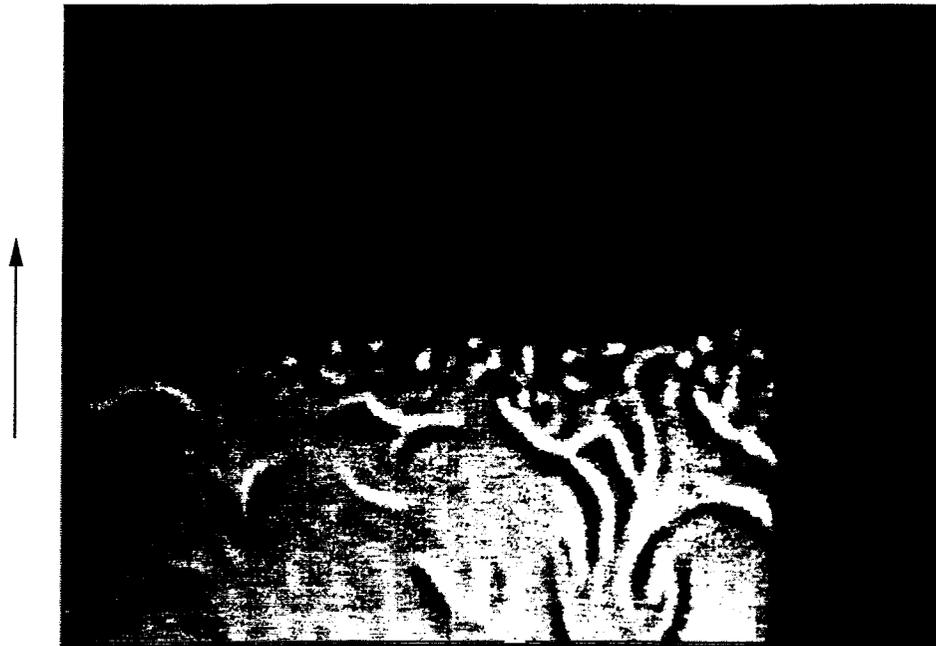


Bild 20. Wasser über 1M Acetylchlorid/ Bromcyclohexan



Bild 21. 1M Acetylchlorid/ Cyclohexan über Ethylenglycol

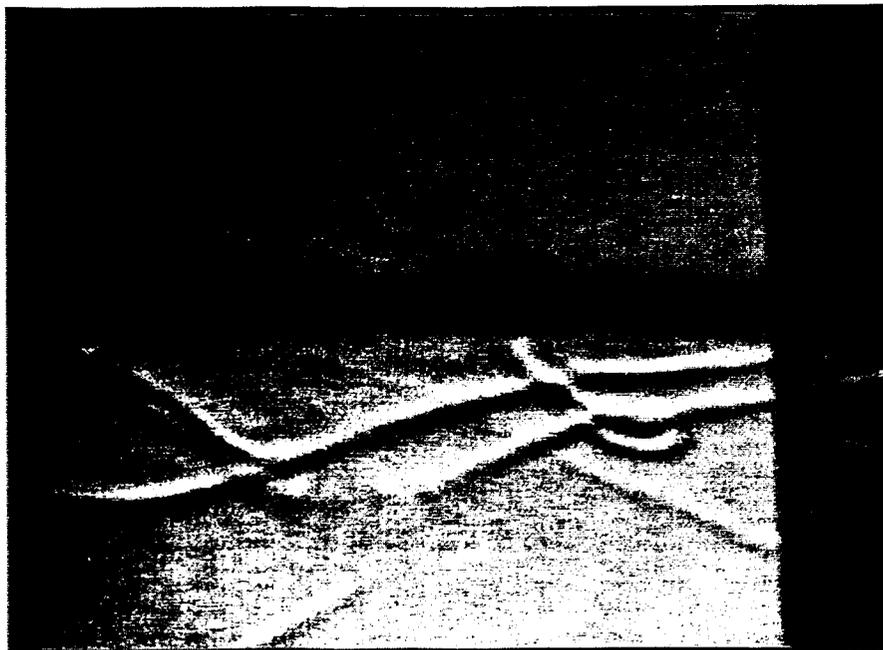


Bild 22: Ethylenglycol über 1M Acetylchlorid/ Bromcyclohexan

6.2.3 Vergleich isotherm - adiabatisch

Der Vergleich von reaktivem und nichtreaktivem Stoffübergang im System Isobutanol, Karbonsäure - Wasser zeigt ein beschleunigtes Wachstum der Thermiken beim reaktiven System, das auf die Wärmefreisetzung durch die Neutralisationsreaktion zurückzuführen ist. Um diesen These zu untermauern, sollte der thermische

Effekt durch Thermostatierung unterdrückt werden. Die Thermostatierung bewirkt eine Verbesserung des Wärmeübergangs und damit eine Verkleinerung von Temperaturgradienten im Kapillarspalt. Es wurde eine Reduktion des Längenwachstums von rund 20 % erreicht. Obwohl die Temperaturabsenkung von 5 K auch die Viskosität, Löslichkeiten und Diffusionskoeffizienten der beteiligten Stoffe beeinflusst, deuten die Beobachtungen doch darauf hin, dass ein größerer Teil der freigesetzten potentiellen Energie durch thermischen Auftrieb hervorgerufen sein könnte.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird über experimentelle und numerische Untersuchungen zum reaktiven Stoffübergang über eine ebene fluide Phasengrenze in einer vertikalen Kapillarspaltgeometrie berichtet. Neben Stoffsystemen mit reaktivem Stoffübergang (Neutralisation von Karbonsäuren, Hydrolyse und Veresterung von Alkanoylchloriden) kamen auch solche mit reaktionsfreiem Stoffübergang (Karbonsäuren, Tensid) zur Anwendung. Eine Vielzahl hydrodynamischer Instabilitäten konnte beobachtet werden. Die instabile Dichteschichtung, die durch den Konzentrationsgradienten infolge der Stoffdiffusion erzeugt wird, führt zu Auftriebskonvektion in Form von Thermiken. Die Anwesenheit einer exothermen Reaktion bewirkt eine Vergrößerung des Längenwachstums der Thermiken in der oberen Phase durch Aufprägung eines zusätzlich destabilisierenden Temperaturgradienten. In der unteren Phase kommt es dagegen zum Entstehen des doppeldiffusiven Fingerregimes bei Überlagerung des destabilisierenden Konzentrationsgradienten durch den stabilisierenden Temperaturgradienten. Beim Übergang eines Tensids konnten die für diese Stoffklasse charakteristischen Rollzellen, die durch Grenzflächenspannungsgradienten angetrieben werden, beobachtet werden. Diese Konvektionsstrukturen bleiben auf einen schmalen Bereich ober- und unterhalb der Phasengrenze beschränkt.

Die Transportgleichungen für Impuls, Stoff und Wärme wurden in ihrer 2-dimensionalen Form in einen Rechenkode umgesetzt und der Übergang einer einzelnen Komponente simuliert. Die hydrodynamischen Bedingungen an der Phasengrenze wurden so formuliert, dass lokale Änderungen der Zusammensetzung und der Temperatur zu Grenzflächenspannungsgradienten führen und die Phasengrenze damit dem Marangonieffekt unterliegt. Die Stoffeigenschaften wurden mit Ausnahme der Dichte im Volumenkraftterm der Impulsgleichung als konstant angenommen, sodass dichtegetriebene Konvektionen simuliert werden können. Die verschiedenen Konvektionsformen werden durch die Simulation qualitativ gut wiedergegeben. Bei Marangonikonvektion kommt es zu einer Verschiebung des steilen Konzentrationsgradienten von der Phasengrenze in die Kerne der Phasen, was zum schnellen Absterben der Marangonikonvektion führt. Die Wiedergabe des Längenwachstums der Thermiken durch Simulation eines realen Stoffsystems ist zufriedenstellend. Ebenso gibt die Simulation eine realistische Abschätzung zu erwartender Stoffströme bei Anwesenheit hydrodynamischer Instabilitäten. Größere Abweichungen zwischen Simulation und Experiment sind jedoch bei der horizontalen Größenskala der Fingerstruktur festzustellen, die wahrscheinlich auf die Boussinesq-Approximation zurückzuführen sind.

8 Verzeichnis der Symbole

SYMBOL	BEZEICHNUNG	EINHEIT
a	Temperaturleitfähigkeit	m^2/s
C	Konzentration	g/l
d	Weite des Kapillarspaltes	m
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
g	Erdbeschleunigung	m/s^2
L	horizontale Wellenlänge der Fingerstruktur	m
S	Quellterm in der Wärmetransportgleichung	K/s
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
u, v	horiz. und vert. Geschwindigkeitskomponenten	m/s
\mathbf{v}	Geschwindigkeitsvektor	m/s
x, y	horiz. und vert. Koordinaten	m
α	therm. Volumenausdehnungskoeffizient	$1/\text{K}$
β	vertikaler Temperaturgradient	K/m
η	dynamische Viskosität	Pa s
ν	kin. Viskosität	m^2/s
ρ	Dichte	kg/m^3
σ	Grenzflächenspannung	N/m
τ	Scherspannung	N/m^2
ω	Wirbelstärke	$1/\text{s}$
Ψ	Stromfunktion	m^2/s

9 Literatur

- Berg, J. C., Morig, C. R., Chemical Engineering Science, 24, 937, 1969
- Berg, J. C., Haselberger, G. S., Chemical Engineering Science, 26, 481, 1971
- Buyevich, Yu. A., Rabinovich, L. M., Vyazmin, A. V., J. Colloid Interface Sci., 157, 1993
- Dalle Vedove, M. Sanfeld, A., J. Colloid Interface Sci., 84, 318, 1981
- Eckert, K., Grahn, A., Physical Review Letters, 82, 4436, 1999
- Grahn, A., Nitschke, K., Prasser, H.-M. 1996, unveröffentlicht
- Heines, H. and Westwater, W., International Journal of Heat and Mass Transfer, 15, 2109, 1972
- Hennenberg, M. et al., J. Chim. Phys. 72, 1203, 1975
- Huppert, H., Turner, J. S., Journal of Fluid Mechanics}, 106, 299, 1981
- Ibanez., J. L., Velarde, G., J. de Physique, 38, 1479, 1977
- Kai, S., Oosih, E., Imasaki, M., J. Phys. Soc. Jpn, 54, 1274, 1985
- Kohler, H-H, Thumbs, J., Chem.-Ing.-Techn. 67, 489, 1995
- Mendes-Tatsis, M. A., Perez de Ortiz, E. S., Chemical Engineering Science, 51, 3755, 1996
- Nakache, E., Dupeyrat, M., Vignes-Adler, M., J. Colloid Interface Sci., 94, 187, 1983
- Patankar, Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, McGraw-Hill, 1980
- Perez de Ortiz, E. S., Sawistowski, H., Chemical Engineering Science, 30, 1527, 1975
- Perez de Ortiz, E. S., Sawistowski, H., Chemical Engineering Science, 28, 2051, 1973
- Pertler, M. et al., Chemical Engineering and Processing, 34, 269, 1995
- Prakash, A. et al., Experiments in Fluids, 23, 252, 1997
- Preston, B. N. et al., Nature, 287, 499, 1980
- Rasenat, S. et al., Journal of Fluid Mechanics}, 199, 519, 1989
- Schmitt Jr., R. W., Spektrum der Wissenschaft, Heft 11, 70, 1995
- Sherwood, T. S., Wei, J. C., Ind. and Eng. Chem., 49, 1030, 1957

- Shirtcliffe, T. G. L., *Journal of Fluid Mechanics*, 57, 27, 1973
- Shirtcliffe, T. G. L., Turner, J. S., *Journal of Fluid Mechanics*, 41, 707, 1970
- Sorensen, T. S., et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 56, 191, 1976
- Stern, M. E., *Tellus*, 12, 172, 1960
- Stern, M., *Journal of Fluid Mechanics*, 35, 209, 1969
- Sternling, C. V., Scriven, L. E., *AIChE Journal* 5, 514, 1959
- Stommel, H., Arons, A. B., Blanchard, D., *Deep Sea Research*, 3, 152, 1956
- Tanny, J, Gotlib, V. A., *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 38, 1683, 1994