

Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik  
der Technischen Universität München

# **Thermische Diffusion in Hochdruckprozessen**

Matthias Werner

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ. Prof. Dr. rer. nat. Horst-Christian Langowski

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing.habil. Antonio Delgado,  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing.habil. Ulrich Kulozik
3. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Friedrich Meuser (em.),  
Technische Universität Berlin

Die Dissertation wurde am 30.10.2007 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 29.02.2008 angenommen.

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik (ehemals Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation) an der TU München im Zeitraum von 2003 bis 2007 unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. A. Delgado.

Im Einzelnen gilt mein Dank

- Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Delgado für das Vertrauen und die Möglichkeit diese Arbeit anfertigen zu dürfen sowie die hierfür gewährten Freiräume, die umfangreiche Betreuung und Förderung
- Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Baars, der als direkter Ansprechpartner durch sein großes Interesse, seine Geduld und sein Motivationsgeschick wesentlich zum Fortschritt und Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat
- den Privatdozenten Herrn Dr.-Ing. W. Russ und Herrn Dr. A. Wierschem, die mir in ihrer Funktion als kommissarische Lehrstuhlleiter die notwendigen Freiräume am Lehrstuhl gewährt und mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben
- den Herren Prof. Dr.-Ing. Kulozik und Prof. Dr.-Ing. Meuser (TU Berlin) für die Übernahme des Korreferats und ihr Interesse an der Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. rer. nat. Langowski für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes
- Herrn Prof. Dr.-Ing. F. Werner für die zahlreichen wissenschaftlichen Gespräche und Anregungen
- den Mitarbeitern der Werkstatt, Herrn W. Seidl und S. Rohrer sowie den Auszubildenden, für die tatkräftige und umfangreiche Unterstützung beim Aufbau und der Instandhaltung der Versuchsanlage
- dem Sekretariat, Frau Fraunhofer, Frau Gerzer und Frau Amoroso, für die Erledigung begleitender Verwaltungsaufgaben
- den Studenten, die in Form von Praktika oder einer Diplomarbeit an dieser Arbeit beteiligt waren
- allen weiteren Kollegen und Kolleginnen, die mich in der Zeit am Lehrstuhl begleitet haben
- der DFG, dem BMBF, der *Commission of the European Communities*, der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg und der Technischen Universität München für die finanzielle Unterstützung des Projekts
- meiner Familie für ihre Unterstützung und ihr Verständnis

# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b> .....	<b>II</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>III</b>
<b>Publikationen</b> .....	<b>VII</b>
<b>Symbolverzeichnis</b> .....	<b>VIII</b>
Lateinische Formelzeichen.....	VIII
Griechische Formelzeichen.....	XI
Konstanten.....	XI
Indizes.....	XII
<b>Summary</b> .....	<b>XIII</b>
<b>1 Einführung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln.....	1
1.2 Hochdruckerzeugung und -behandlungprozess.....	2
1.3 Motivation, Zielsetzung und Problemstellung.....	4
1.3.1 Motivation.....	4
1.3.2 Zielsetzung, Problemstellung und Lösungsansatz.....	6
<b>2 Grundlagen und Literaturübersicht</b> .....	<b>8</b>
2.1 Thermodynamische Grundlagen.....	8
2.1.1 Zustandsgrößen und $pVT$ -Beziehungen [27].....	8
2.1.2 Zusammenhang zwischen Druck- und Temperaturänderung.....	9
2.1.3 Druckeinfluss auf die Wärmeleitfähigkeit.....	10
2.1.4 Druckeinfluss auf die isobare thermische Kapazität.....	11
2.1.5 Druckeinfluss auf die Temperaturleitfähigkeit.....	11
2.1.6 Druckeinfluss auf die Viskosität.....	11
2.2 Empirische und halbempirische Ansätze zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeitsfunktion.....	12
2.2.1 Reine Flüssigkeiten.....	12
2.2.2 Flüssigkeitsmischungen.....	18
2.2.3 Wässrige und organische Lösungen.....	19
2.2.4 Dispersionen und Lebensmittelsysteme.....	21
2.3 Messgeräte zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeitsfunktion.....	24
2.3.1 Grundlagen.....	24
2.3.2 Messsysteme zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit unter Hochdruckeinfluss	30

---

<b>3</b>	<b>Materialien und Methoden.....</b>	<b>34</b>
3.1	Materialien .....	34
3.1.1	Pflanzenöle.....	34
3.1.2	Ethanol-Rizinusöl-Gemische .....	35
3.1.3	Zuckerlösungen.....	36
3.1.4	Literaturdaten der Wärmeleitfähigkeit untersuchter Materialien .....	36
3.2	Mechanischer Aufbau des Hochdrucksystems .....	39
3.3	Elektrischer Aufbau und Messtechnik .....	40
3.3.1	Motorbetriebene Spindelpresse.....	40
3.3.2	Druck- und Temperaturüberwachung .....	40
3.3.3	Hitzdrahtsensor .....	41
3.3.4	Messelektronik.....	41
3.4	Kalibrierung des Messsystems.....	44
3.4.1	Kalibrierung des Autoklaventhermometers .....	45
3.4.2	Kalibrierung der Konstantstromquelle.....	46
3.4.3	Kalibrierung des Messverstärkers.....	46
3.4.4	Kalibrierung des Pt-Hitzdrahtsensors .....	47
3.5	Abschätzung der Messfehler.....	52
3.5.1	Anlaufzeit.....	53
3.5.2	Korrekturzeit .....	53
3.5.3	Einfluss der thermischen Kapazität des Hitzdrahtes.....	53
3.5.4	Imperfektionsschicht an der Hitzdrahtoberfläche .....	54
3.5.5	Radiale Messzellenberandung .....	54
3.5.6	Wärmeableitung an den Drahtenden.....	55
3.5.7	Hitzdrahtspannung .....	55
3.5.8	Genauigkeit der Widerstands- und Temperaturmessung.....	55
3.5.9	Spezifische Heizleistung.....	56
3.5.10	Zusätzlicher Wärmetransport durch Strahlung .....	56
3.5.11	Zusätzlicher Wärmetransport durch freie Konvektion .....	57
3.5.12	Zusammenfassung der Fehlereinflussgrößen.....	60
3.6	Aufnahme und Auswertung der Daten .....	61
3.6.1	Probenvorbereitung .....	61
3.6.2	Versuchsdurchführung .....	61
3.6.3	Datenauswertung.....	61

---

<b>4</b>	<b>Vorstellung der Ergebnisse .....</b>	<b>65</b>
4.1	Überprüfung des Messsystems unter Hochdruckeinfluss .....	65
4.1.1	Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit Toluol .....	65
4.1.2	Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit Wasser .....	66
4.2	Experimentelle Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten unter Hochdruckeinfluss .....	67
4.2.1	Wärmeleitfähigkeitsergebnisse für Pflanzenöle unter Hochdruckeinfluss .....	67
4.2.2	Wärmeleitfähigkeitsergebnisse für Ethanol-Rizinusöl-Gemische unter Hochdruckeinfluss .....	71
4.2.3	Wärmeleitfähigkeitsergebnisse für wässrige Saccharose- und Glukose-Lösungen unter Hochdruckeinfluss .....	73
<b>5</b>	<b>Diskussion und Modellanwendung.....</b>	<b>76</b>
5.1	Pflanzenöle.....	76
5.1.1	Dichte und spezifisches Volumen der Pflanzenöle unter Hochdruckeinfluss .....	76
5.1.2	Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit unter Hochdruckeinfluss.....	79
5.1.3	Druck- und Dichteabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit.....	81
5.1.4	Molekulare Interpretationen.....	85
5.2	Ethanol-Rizinusöl-Gemische .....	87
5.2.1	Dichte und spezifisches Volumen der Gemische unter Hochdruckeinfluss .....	87
5.2.2	Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Gemische .....	88
5.2.3	Druck- und Dichteabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Gemische.....	91
5.2.4	Massen- und Volumenanteil-Modell .....	94
5.2.5	Pandey-Mishra Modell.....	95
5.2.6	Rastorguev-Ganiev Modell.....	97
5.3	Wässrige Lösungen / Zuckerlösung.....	100
5.3.1	Dichte der Zuckerlösungen unter Hochdruckeinfluss.....	100
5.3.2	Modellansätze von Weber, Bridgman und Lawson .....	101
5.3.3	Massenanteil-Modell.....	102
5.3.4	Maxwell-Euken-Modell .....	103
5.3.5	Pandey-Mishra Modell.....	105
5.3.6	Rastorguev-Ganiev Modell.....	106
5.3.7	El'darov-Modell.....	108
5.3.8	g-Wert Modell.....	110
5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	112
5.4.1	Pflanzenöle.....	112
5.4.2	Ethanol-Rizinusöl-Gemische .....	112
5.4.3	Wässrige Zuckerlösungen .....	114
5.5	Interpretation der Ergebnisse bzgl. der Homogenität von Hochdruckbehandlungsprozessen.....	117

---

<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>121</b>
<b>A</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>126</b>
A.1	Berechnungen zum Autoklaven.....	126
A.2	Messergebnisse Pflanzenöle .....	129
A.3	Messergebnisse Rizinusöl-Ethanol-Mix .....	133
A.4	Messergebnisse wässrige Zuckerlösungen .....	134
A.5	Dichteberechnung $f(p, T, w)$ für wässrige Lösungen .....	136
	<b>Literatur.....</b>	<b>139</b>

---

## Publikationen

Werner, M.; Baars, A. und Delgado, A. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit niedrigviskoser Lebensmittel unter Hochdruck mittels Hitzdrahtmethode, *6. Dresdner Sensor-Symposium – Sensoren für zukünftige Hochtechnologien und Neuentwicklungen für die Verfahrenstechnik*, Vol. 20, (W.E.B. Universitätsverlag, Dresden, 2003), S. 37-40.

Werner, M.; Baars, A.; Delgado, A.: The Heat Conductivity of Plant Oils under High Pressure. *4th Euro Fed Lipid Congress – Oils, Fats and Lipids for a Healthier Future, The Need for Interdisciplinary Approaches – Book of Abstracts*, 2006, S. 148

Werner, M.; Baars, A.; Werner, F.; Eder, C.; Delgado, A.: The thermal conductivity of aqueous sugar solutions under high pressure. *Int. J. Thermophys.*, 2007, 28, S. 1161-1180.

Werner, M.; Eder, C.; Baars, A.; Delgado, A.: Thermal Conductivity and Density of Plant Oils under High Pressure. Akzeptiert in: *J. Chem. Eng. Data*, April 2008

Posterbeiträge:

Werner, M.; Baars, A.; Delgado, A.: Conductive heat transport in low viscous Foods under high pressure. *3<sup>rd</sup> International Conferences on High Pressure Bioscience and Biotechnology*, Rio de Janeiro, Brazil, 27.-30.9.2004

Werner, M.; Baars, A.; Delgado, A.: Conductive heat transport in low viscous foods under high pressure. Gemeinsames Statusseminar von BMBF-, DBU- und DFG-geförderten Forschungsprojekten. „Hochdrucklebensmitteltechnologie und -bioverfahrenstechnik“ 21.-22.10.2004, TU München, Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation, Weihenstephan.

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Formelzeichen

$a$	Temperaturleitfähigkeit	$[\text{m}^2/\text{s}]$
$a_{\text{Git.}}$	Gitterkonstante (Phononenmodell)	$[\text{m}]$
$A$	Fläche	$[\text{m}^2]$
$A_v$	Verstärkungsfaktor Messverstärker	$[-]$
$C$	Parameter	$[\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$
$c_p$	Isobare thermische Kapazität	$[\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
$c_v$	Thermische Kapazität pro Molekül	$[\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
$D$	Typische Hochdruckzellenabmessung	$[\text{m}]$
$d$	Durchmesser	$[\text{m}]$
$d_a, d_i$	Außen-/Innendurchmesser Druckbehälter	$[\text{m}]$
$F$	Parameter	$[\text{K}]$
$Fo$	Fourier-Zahl ( $Fo = 4a \cdot t / r^2$ )	$[-]$
$Fo_{\text{start}}$	Fourier-Zahl gebildet mit $t_{\text{start}}$	$[-]$
$f$		
$Gr$	Grashof-Zahl ( $Gr = g \cdot s^3 \cdot a_p \cdot T \cdot \rho / \eta$ )	$[-]$
$g$	Dimensionslose Größe ( $\partial \ln \lambda_r / \partial \ln \rho_r$ )	$[-]$
$H$	Enthalpie	$[\text{J}]$
$\Delta h_{\text{Pt}}$	Im Hitzdraht gespeicherte Enthalpie	$[\text{J}]$
$I_H$	Heizstrom	$[\text{A}]$
$Kn$	Knudsenzahl	$[-]$
$\bar{k}$	gemittelte Inaktivierungszeitkonstante	$[\text{s}]$
$l$	Länge	$[\text{m}]$
$l_{\text{Pt}}$	Relevante Hitzdrahtlänge	$[\text{m}]$
$l_{\text{Ph}}$	Mittlere freie Phononenweglänge	$[\text{m}]$
$M$	Molekulargewicht	$[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$m$	Masse	$[\text{kg}]$
$N$	Moleküle pro Flächeneinheit	$[\text{m}^{-2}]$

## Lateinische Formelzeichen (Fortsetzung)

$n$	Molmenge	[Mol]
$P$	Kollisionswahrscheinlichkeitsfaktor	[-]
$Pr$	Prandtl-Zahl	[-]
$p$	Druck	[MPa]
$p_0$	Umgebungsdruck	[MPa]
$p_{\text{krit.}}$	kritischer Druck	[MPa]
$p_{i,\text{Fln}}$	Innendruck für Fließbeginn an Innenfaser Druckbehälter	[MPa]
$p_{i,\text{S}_{\text{Fln}}}$	zulässiger Innendruck für Fließbeginn mit Sicherheitsfaktor	[MPa]
$p_{i,\text{v,pl}}$	Innendruck für den vollplastischen Zustand des Druckbehälters	[MPa]
$p_{i,\text{b}}$	Innendruck für den vollplastischen Zustand des Druckbehälters	[MPa]
$Pr$	Prandtl-Zahl	[-]
$\dot{Q}$	Wärmestrom	[W]
$\dot{q}_A$	flächenbezogener Wärmestrom	[W · m <sup>-2</sup> ]
$\dot{q}_V$	volumenbezogener Wärmestrom	[W · m <sup>-3</sup> ]
$\dot{q}$	spezifische Heizleistung am Hitzdraht	[W · m <sup>-1</sup> ]
$R$	Radius der Messzellenberandung	[m]
$R$	elektrischer Widerstand	[Ω]
$R_{\text{Pt}}^0$	Hitzdrahtreferenzwiderstand bei 273.15 K	[Ω]
$R_{\text{Pt}}$	Hitzdrahtwiderstand	[Ω]
$Ra$	Rayleigh-Zahl ( $Ra = Gr \cdot Pr$ )	[-]
$Ra_c$	kritische Rayleigh-Zahl	[-]
$r$	Radius	[m]
$r_a, r_i$	Außen-/Innenradius	[m]
$r_{\text{Pt}}$	Hitzdrahtradius	[m]
$S_{\text{Fln}}$	Sicherheitsfaktor gegen Fließen an der Innenfaser Druckbehälter	[-]
$s$	Schichtdicke	[m]
$T$	Absolute Temperatur	[K]
$T_0$	Bezugstemperatur (= 273.15 K)	[K]

## Lateinische Formelzeichen (Fortsetzung)

$t_{\text{start}}$	Anlaufzeit	[s]
$t_{\text{start}}^{c_p}$	Effektive Anlaufzeit	[s]
$t_0$	Korrekturzeit	[s]
$t_{\text{hyd}}$	Dimensionslose hydrodynamische Abklingzeit	[-]
$t_{\text{th}}$	Dimensionslose thermische Abklingzeit	[-]
$U$	Innere Energie	[J]
$U$	Elektrische Spannung	[V]
$u$	Schallgeschwindigkeit	[m·s <sup>-1</sup> ]
$u$	Dimensionslose Größe ( $1/Fo$ )	[-]
$V$	Volumen	[m <sup>3</sup> ]
$v$	Spezifisches Volumen	[m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]
$W$	Kollisionswahrscheinlichkeitsfaktor	[-]
$w$	(Feststoff-)Massenanteil	[-]
$x$	Distanz	[m]

## Griechische Formelzeichen

$\alpha_p$	Isobarer thermischer Volumenausdehnungskoeffizient	[K <sup>-1</sup> ]
$\alpha_{p,krit.}$	Kritischer isobarer thermischer Volumenausdehnungskoeffizient	[K <sup>-1</sup> ]
$\alpha_{Pt}$	Temperaturkoeffizient Platindraht	[K <sup>-1</sup> ]
$\beta_{Pt}$	Temperaturkoeffizient Platindraht	[K <sup>-2</sup> ]
$\Delta$	Laplace-Operator	[-]
$\delta$	Mittlerer Abstand der Molekülzentren	[m]
$\delta_s$	Kürzeste Moleküldistanz	[m]
$\varepsilon$	Volumenanteil	[-]
$\varepsilon_{Pt}$	Absorptionszahl Platin	[-]
$\gamma_G$	Grüneisenparameter	[-]
$\eta$	Dynamische Viskosität	[Pas]
$\kappa_T$	Isotherme Kompressibilität	[MPa <sup>-1</sup> ]
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit (Flüssigkeit)	[W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$\lambda_0$	Wärmeleitfähigkeit bei Umgebungsdruck	[W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$\theta$	Konvergenzkriterium	[K]
$\rho$	Dichte	[kg·m <sup>-3</sup> ]
$\rho_0$	Dichte bei Umgebungsdruck	[kg·m <sup>-3</sup> ]
$\sigma_F$	0.2 %-ige Streckgrenze	[N·mm <sup>-2</sup> ]
$\sigma_B$	Zugfestigkeit	[N·mm <sup>-2</sup> ]
$\nu$	Mittlere Vibrationsfrequenz der Atome/Moleküle	[s <sup>-1</sup> ]
$\omega$	Atom-/Molekülbewegungsfrequenz	[s <sup>-1</sup> ]

## Konstanten

$g = 9.801 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$	Normfallbeschleunigung
$\gamma = 0.577215\dots$	Eulerkonstante
$\sigma = 5.6704\dots \cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$	Stefan-Boltzmann Konstante

**Indizes**

ad	adiabat
brown.	Brownsche Molekularbewegung
bez.	bezogen
d	disperse Phase
Eth.	Ethanol
Expt.	Experiment
eff.	Effektivwert
f	Fluid
Fit.	Fitfunktion
K	Konvektion
k	kontinuierliche Phase
krist.	kristalliner Zustand
L	Lösung
LM	Lösungsmittel
M	Messung
Mix	Gemisch
Mod.	Modellfunktion
m	molar
max	Maximalwert
mess	Messung
p	Druck
r	relativ
s	Feststoff
rad	Wärmestrahlung
Rand	Messzellenberandung
Riz.	Rizinusöl
Vib.	Vibration
Wl.	Wärmeleitung
Z	Zucker

## Summary

The use of high-hydrostatic-pressure in the field of bio- and food technology is an innovative process technology that offers a variety of new possibilities. Pressure treatments in the range of 100 to 1000 MPa and typical dwell times between 10 and 60 minutes enable the creation of new functional properties and structures of biomaterials through pressure-induced modifications of inter- and intra-molecular interactions. This results in potential applications such as the pressure shifted freezing and thawing of food or the selective pressure induced interference of chemical equilibrium and metabolism pathways in biotechnological processes. Furthermore, high-pressure treatment permits a gentle food preservation at moderate temperatures whereas essential food ingredients, like vitamins and flavours, can be almost completely maintained.

These pressure induced changes can have an effect on macroscopic properties such as viscosity and therefore on mass and energy transport during high-pressure treatment. While the pressure variations propagate nearly with the speed of sound, energy transport by diffusion and convection in thermal processes proves to be much slower. As chemical and biochemical reaction kinetics in biological materials depend on both, temperature and pressure, the high pressure treatment should lead to a more homogeneous substance conversion and thus to improved homogeneous product quality. However, various investigations carried out by the group Delgado in recent years show that during the compression phase and holding time, inhomogeneous temperature and fluid velocity fields occur in high-pressure chambers due to the spatial distribution of different media. Hence, diffusive and convective thermal transport processes appear. The present heterogeneous conditions concerning heat and mass transfer influence the homogeneity of the substance conversions. In order to understand and estimate thermofluidynamics during high-pressure processes, a knowledge of the thermophysical properties of the media involved with regard to temperature and pressure are indispensable. Beside the viscosity, density, and heat capacity, the thermal conductivity  $\lambda$  proves to be of great importance.

Except for water, thermal conductivity data under high pressure are available only for a few food or food ingredients. Therefore, this work comprises the investigation of thermal diffusion processes in low viscous liquids under high pressure in conjunction with the application and modification of existing empirical and semi-empirical thermal conductivity models. In order to generate and extend the necessary database in a first step a high pressure *in-situ* thermal conductivity measurement system for pressures up to 400 MPa in the temperature range from 263 to 333 K is constructed.

The applied transient hot-wire method enables fast measurements with an estimated accuracy of about  $2.7 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Measurements in toluene in a large temperature and pressure range show maximum deviations of 0.95 % with reference to literature data.

The experimental investigations have been carried out over a wide range of concentration at different temperatures and pressures up to 400 MPa. The used samples are aqueous sucrose and glucose solutions, plant oils (olive, safflower, linseed and castor oil) as well as mixtures of ethanol and castor oil.

The results of the present measurements and data published for other liquids in literature indicate that  $\lambda$  generally increases with pressure. The slope of the isotherms of  $\lambda$  concerning the sugar solutions flatten with pressure and increasing sugar concentration. In the case of the plant oils a comparable behaviour can be observed in the sequence olive, safflower, linseed and castor oil as well as for the ethanol-castor oil mixtures with increasing oil content. A comparison between the various samples indicates the lowest increase of the isotherms with pressure for the sugar solutions and the highest for pure ethanol. The type of sugar seems to have no significant influence on the thermal conductivity of the solution. The temperature hardly affects the pressure dependency of the thermal conductivity of the sugar solutions. Concerning the plant oils and the alcohol-oil-mixtures the pressure dependency of  $\lambda$  increases with temperature. The slopes of the relative thermal conductivity  $\lambda_r = \lambda(p)/\lambda_0$  and density  $\rho_r = \rho(p)/\rho_0$  of the investigated liquids indicate a qualitatively similar shape but the quantitative rise of the density is lower.

Different empirical and semi-empirical relations from literature have been applied to the data obtained at high-pressure and are discussed to

describe  $\lambda$  as a function of pressure, temperature, and mass fraction,

elucidate the correlation between density and thermal conductivity, and

investigate the effect of pressure on the molecular transport of thermal energy.

A simple empirical mass fraction model shows already a surprisingly good agreement between experimental and calculated values concerning the solutions and the mixtures. However, the inclusion of the parameter density in the volume fraction and Maxwell-Eucken model [71] does not improve the prediction accuracy.

El'darov [70] reported a relation between density and thermal conductivity for aqueous salt solutions. Here, the thermal conductivity ratio of solution and solvent is equal to a constant  $B$  times the density ratio of solution and solvent. In a first approximation,  $B$  can be expressed by the function  $\exp(-w)$  which proves to be independent of temperature, pressure, and the dissolved substance.

---

The relation of Rastorguev et al. [67] considers the molecule collision probabilities of the involved components which are mainly responsible for the transport of thermal energy. This model provides insight into the molecular behaviour of pressurized solutions and mixtures.

Investigations of McLaughlin et al. [59, 60] on the basis of a vibrational theory of thermal conductivity reveal that the temperature coefficient of the thermal conductivity of some organic liquids is mainly controlled by the thermal expansion coefficient and the pressure coefficient by the compressibility. This theory can be confirmed based on the obtained data for the plant oils and alcohol-oil-mixtures in this work. Furthermore, the results indicate that the pressure induced decrease of the thermal expansion coefficient and a potentially associated change in the sign of the temperature coefficient of the thermal conductivity seem to depend on the molecular complexity of the liquid. Regarding the  $g$ -factor which was often discussed in literature in conjunction with the density dependency of the thermal conductivity of liquids under high pressure values approximately 2.85 for the mixtures, 3.05 for the oils and 1.6 for aqueous solutions are derived. Thus, it is possible to estimate the pressure dependency of  $\lambda_r$  for similar liquids together with their relative density  $\rho_r$  using the function  $\lambda_r(p,T) = \rho_r(p,T)^g$  with good accuracy.

Thermofluiddynamic processes in high pressure chambers can be characterised by the ratio of the dimensionless thermal and fluiddynamic compensation times that is proportional to the Prandtl number. Viscosity data from literature for aqueous sucrose solutions show a disproportionately high increase with rising pressure and mass fraction of sugar in comparison to high pressure conductivity data of this study. Under these conditions, fluid movements will be reduced comparatively fast and thermal transport processes in the pressure chamber are mainly controlled by the thermal conductivity of the involved media. In the case of the plant oils the different pressure induced increases between these two quantities are still much higher. The described effects must be considered regarding the scale up of high pressure processes from laboratory to industrial applications.

# 1 Einführung

Die Anwendung hoher Drücke auf Fluide hat sich mittlerweile in verschiedene Technologie-zweige etabliert. Jahrzehntelange Erfahrungen aus dem Einsatzgebiet der Gasdynamik und Kraftwerkprozesse ermöglichen eine kontinuierliche Weiterentwicklung der Hochdrucktechnik und einen sicheren Umgang mit komprimierten Flüssigkeiten unter immer höheren Drücken. Zu nennen sind hier z.B. Kraftstoffeinspritzsysteme (bis  $\approx 200$  MPa), Wasserstrahlschneiden (bis  $\approx 250$  MPa), Verfahrenstechniken wie  $\text{CO}_2$ -Extraktion, Werkstoffverdichtung und Polymerisation sowie die industrielle Synthese von Diamanten (50 bis 70 GPa) [1]. Die Verwendung hoher hydrostatischer Drücke im Bereich von 100 bis 1000 MPa zur Behandlung von Lebensmitteln ist noch eine relativ neue Technik und entwickelte sich erst in den letzten zwei Jahrzehnten grundlegend. Die vorliegende Arbeit befasst sich speziell mit der thermischen Diffusion solcher Hochdruckprozesse.

## 1.1 Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln

Erstmals wissenschaftlich erwähnt wurde die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln 1899 durch Hite [2]. Er berichtete über eine verlängerte Haltbarkeit von Milch, nachdem diese hohen Drücken ausgesetzt war. Bridgman untersuchte unter anderem die druckinduzierte Denaturierung von Proteinen und Inaktivierung von Mikroorganismen [3]. Seine Ergebnisse zeigen, dass Denaturierungserscheinungen von Proteinen und die Vernetzung diverser Polysaccharide unter Hochdruckeinfluss zu einer technologisch interessanten Gelbildung führen. Trotz einiger Forschungsaktivitäten zu lebensmittelbezogenen Anwendungen der Hochdrucktechnik entsteht erst 1989 durch die Gründung eines japanischen Forschungskonsortiums aus 21 Firmen ein Interesse an einer kommerziellen Nutzung dieser Technologie. 1990 brachte eine japanische Firma ein erstes hochdruckbehandeltes Lebensmittel, eine Marmelade, auf den Markt. Kurze Zeit später folgten dann Produkte wie z.B. Fruchtsaucen, Fruchtjoghurts, Citrussäfte und Salatdressings. In den folgenden Jahren entstehen auch in Frankreich (1996, Fruchtsäfte), Spanien (1998, Schinken) und USA (1998, Avocadocreme, Tomatensoßen, Austern, Orangensaft) entsprechende Produktionsanlagen für verschiedene Produkte und mittlerweile auch in Portugal (Apfel- und Apfel-Ananassaft) sowie Großbritannien (Smoothies - Milchfruchtpüreegetränke) [4].

Die Hochdruckprozesstechnik im Bereich der Bio- und Lebensmitteltechnologie ist eine innovative Methode, die eine Vielzahl neuer Möglichkeiten eröffnet. Der Einsatz von Drücken bis zu 1000 MPa ermöglicht die Schaffung völlig neuer funktioneller Eigenschaften und Strukturen von Biomaterie aufgrund druckinduzierter Modifikationen von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen. Während die hier angewendeten Drücke kovalente Bindungen im Allgemeinen nicht beeinflussen und die Stabilität inter- und intramolekularer Wasserstoff-

brückenbindungen erhöhen, unterliegen nicht kovalente Verbindungen den stärksten druckinduzierten Veränderungen. Von großem Interesse sind hier die Denaturierung oder Modifikation von Proteinen [5, 6, 7], die Enzymaktivierung oder -inaktivierung [8, 9, 10], Veränderungen in der Enzym-Substrat Spezifikation [11, 12] sowie die Beeinflussung der Eigenschaften polymerer Kohlenhydrate [13, 14] oder Fette [15, 16]. Die Hochdrucktechnologie bietet somit ganz neue Perspektiven im Bereich Food-Design. So lässt sich zum Beispiel aus einer pasteurisierten Vollmilch durch eine 30-minütige Druckbehandlung bei 600 MPa ein Weichkäse herstellen [17].

Des Weiteren ermöglicht die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln eine produktschonende Konservierung bei moderaten Temperaturen. Gegenüber konventionellen thermischen Behandlungsverfahren bei höheren Temperaturen bleiben Farb- und Aromastoffe und ernährungsphysiologisch wertvolle Inhaltsstoffe wie Vitamine und essentielle Aminosäuren weitgehend erhalten [11], während Mikroorganismen [18, 19] und Enzyme meist auf einen akzeptablen Level reduziert werden können. Solche Faktoren stellen bei der heutigen Forderung seitens der Verbraucher nach qualitativ hochwertigen und gesunden Lebensmitteln wichtige Vermarktungsaspekte für hochdruckbehandelte Lebensmittel dar.

Einen weiteren Einsatzbereich bietet die druckinduzierte Phasenumwandlung von Lebensmittelinhaltsstoffen. Hier wird die Eigenschaft von Wasser ausgenutzt, das bei 253.15 K und einem Druck von 200 MPa noch flüssig ist. Eine gezielte Kombination der Parameter Druck und Temperatur führt zu einer instantan und homogen ablaufenden Phasenumwandlung, die schonende Gefrier- oder Auftauprozesse bei wasserhaltigen Lebensmitteln [20, 21, 22, 23, 24] gestattet.

Medizinische Aspekte für den Einsatz der Hochdrucktechnologie sind z.B. die Reduzierung des allergieauslösenden Potentials von Lebensmitteln [25, 26] oder die Herstellung neuer pharmazeutischer Produkte (Medikamente, Impfstoffe usw.) [11].

Neuerdings werden auch konventionell hergestellte Produkte nach dem Verpacken zusätzlich hochdruckbehandelt, um die Haltbarkeit nochmals zu verlängern.

Die druckinduzierten Veränderungen auf molekularer Ebene können Auswirkungen auf makroskopische Eigenschaften wie die Viskosität [27, 28] haben und somit auch auf den Massen- und Energietransport während der Hochdruckbehandlung. Die Zustandsvariable Druck erlaubt außerdem neue Einblicke in das strukturelle Verhalten von Materialien [29].

## 1.2 Hochdruckerzeugung und -behandlungprozess

Die hier betrachteten Ultra-Hochdruckbehandlungsprozesse in der Lebensmittel- und Biotechnologie im Druckbereich von 100 bis 1000 MPa werden meist im Batch-Verfahren durchgeführt. Der eigentliche Druckbehandlungsprozess setzt sich aus der Kompressions-, der

Druckhalte- und Dekompressionsphase zusammen. Während der Haltephase, die von wenigen Minuten bis zu einer Stunde betragen kann, wird der Druck im Prozessraum annähernd konstant gehalten. In der anschließenden Dekompressionsphase fällt der Druck kontrolliert auf den Umgebungsdruck ab [35]. Bei einem zeitversetzten Betrieb mehrerer Druckbehälter (semikontinuierliches Batch-Verfahren) kann dieses Druckpotential auch genutzt werden, um den Druck im nächsten Behälter bereits etwas anzuheben und somit die Wirtschaftlichkeit des Gesamtsystems zu erhöhen.

Die Druckerzeugung im Prozessraum erfolgt mit der Reduktion des spezifischen Volumens des dort vorliegenden Mediums. Dies kann durch das Einfahren eines Kolbens in den zylindrischen Druckbehälter (Kolbensystem) oder durch die externe Zufuhr von Flüssigkeitsmasse mittels einer Flüssigkeitsleitung (Rohrsystem) realisiert werden. Im ersten Fall bilden der mittels Öl-Hydraulik betriebene Druckübersetzer und die Druckkammer eine kompakte Einheit (Bild 1–1a), wodurch Rohrleitungsverbindungen und weitere anfällige Dichtungen vermieden werden können und weniger Volumen komprimiert werden muss. Im zweiten Fall sind die beiden Systeme separat aufgebaut und über Rohrleitungen verbunden (Bild 1–1b). Dies hat den Vorteil, dass die hydraulische Druckerzeugung aus lebensmittelhygienischen Anforderungen räumlich getrennt erfolgen kann [4] oder der Betrieb mehrerer Druckbehälter mit einem Druckübersetzer möglich ist.

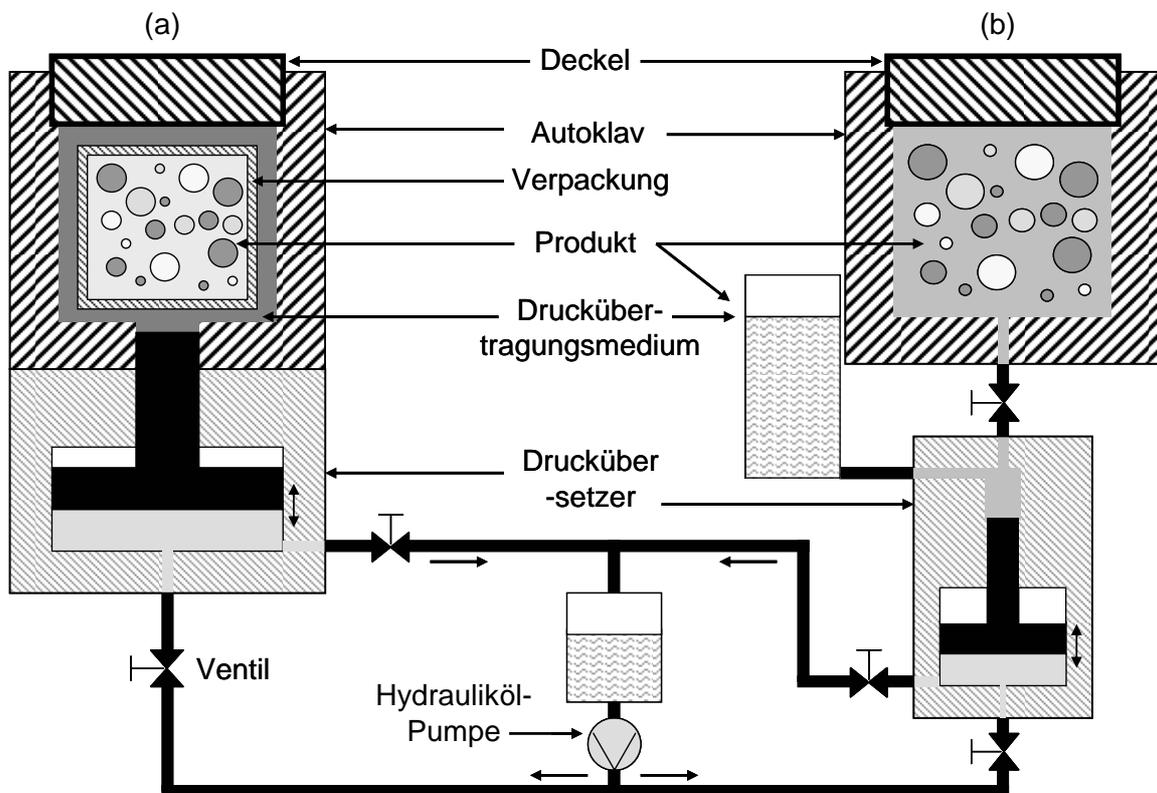


Bild 1–1 Hochdrucksysteme (a) direkte Druckerzeugung, indirekte Druckbehandlung (b) indirekte Druckerzeugung, direkte Druckbehandlung

Die Abkopplung der mechanisch beweglichen Teile vom Prozessraum vereinfacht außerdem die Wartung und Instandhaltung der Hochdruckanlage. Hinsichtlich der Druckbehandlung des Lebensmittels unterscheidet man ebenfalls eine direkte und indirekte Methode. Bei der direkten Methode stellt das meist niedrigviskose Produkt (z.B. Fruchtsaft) zugleich das Druckübertragungsmedium dar (Bild 1–1b), welches erst nach dem Druckprozess aseptisch verpackt wird. Für stückige, hochviskose oder feste, bereits verpackte Lebensmittel, wendet man die indirekte Methode an (Bild 1–1a). Der Prozessdruck wird dann durch ein Druckübertragungsmedium (z. B. Wasser, Polyethylenglykol) über die Verpackung an das Produkt weitergeleitet [4, 35].

## 1.3 Motivation, Zielsetzung und Problemstellung

### 1.3.1 Motivation

Der Aufbau der hohen Drücke in der Druckkammer und deren Erhaltung erfordert in der Regel die Zufuhr externer Energie in Form von Volumenänderungsarbeit. Eine isotherme Druckerzeugung ist hier nicht von Interesse, da sie relativ langsam verläuft und außerdem mit einem sehr schlechten energetischen Wirkungsgrad verbunden wäre, siehe Baars et al. [30]. Im Hochdruckbehandlungsprozess breiten sich Druckänderungen in der Druckkammer näherungsweise mit der Schallgeschwindigkeit aus, während sich in thermischen Prozessen der Energietransport mittels Diffusion und Konvektion als deutlich langsamer erweist. Da biochemische Reaktionskinetiken von den Parametern Druck und Temperatur abhängen [14], sollte die Hochdruckbehandlung von Biomaterie zu homogeneren chemischen und biochemischen Stoffumwandlungen führen und somit auch zu einer homogeneren Produktqualität als bei thermischen Prozessen.

Untersuchungen von Denys et al. [31] und der Gruppe Delgado [32, 33, 34, 35, 36, 37] zeigen jedoch, dass in der Kompressions- und Druckhaltephase inhomogene Temperaturfelder in der Hochdruckkammer entstehen. Delgado et al. [38] geben hierzu einen umfassenden Überblick.

Unter der Annahme, dass ein Teil der dem System zur Druckerhöhung zugeführten Arbeit in innere Energie umgewandelt wird, hat dies einen Anstieg der Temperatur zur Folge. Das betrachtete System setzt sich heterogen aus Produkt, Verpackung, Druckübertragungsmedium und Autoklaveninnenwand zusammen. Die räumliche Verteilung dieser Komponenten und deren unterschiedlich stark druck- und temperaturabhängigen physikalischen Stoffwerte führen bei einer Druckerhöhung zu einer orts- und zeitabhängigen Temperaturerhöhung und somit zur Ausbildung eines inhomogenen Temperaturfeldes im Prozessraum. Die von der Ausgangstemperatur  $T$  abhängige adiabatische Temperaturerhöhung  $dT_{ad}$  bzgl. der Druckerhöhung  $dp$  ergibt sich nach Gl. (1.1) aus der isobaren thermischen Kapazität  $c_p$ , der

Dichte  $\rho$  und dem isobaren thermischen Volumenausdehnungskoeffizient  $\alpha_p$  (siehe z.B. Delgado et al. [38]).

$$dT_{ad} = \frac{\alpha_p}{\rho c_p} T dp \quad (1.1)$$

Zusätzlich entwickelt sich durch eine erzwungene Konvektion während der Kompressionsphase und einer natürlichen Konvektion in der Haltephase ein Flüssigkeits-Geschwindigkeitsfeld. Die Folge sind diffusive und konvektive Transportprozesse zwischen den einzelnen Komponenten.

Viele unter Hochdruck ablaufende Prozesse wie z.B. die Inaktivierung von Enzymen und Mikroorganismen oder druckinduzierte Phasenübergänge sind druck- und temperaturabhängig. Ungleichmäßige Bedingungen bzgl. des Wärme- und Massetransportes beeinflussen somit die Homogenität der gewünschten Stoffkonversionen.

Hartmann und Delgado [35] beschreiben den Einfluss thermisch induzierter Inhomogenitäten auf die druckinduzierte Enzyminaktivierung mit Hilfe mathematischer Modelle und Numerischer Simulation während der Kompressions- und Druckhaltephase. Hierbei werden neben diffusiven und konvektiven Wärmetransportvorgängen auch die Auswirkungen der Behälterdimension, der Flüssigkeitsbewegungen, der Wärmetransportparameter des Verpackungsmaterials und der Position der Packungen im Druckbehälter berücksichtigt. Um die Ausbildung der Prozessinhomogenitäten und Enzym-Inaktivierungsraten besser charakterisieren zu können, werden die dimensionslosen Zeitskalen der hydrodynamischen Kompensation  $t_{hyd}$  und thermischen Kompensation  $t_{th}$  für das Druckübertragungsmedium, das Verpackungsmaterial und die enthaltene Enzymlösung eingeführt.

$$t_{hyd} = \frac{\rho D^2 \bar{k}}{\eta} \quad (1.2)$$

$$t_{th} = \frac{\rho c_p D^2 \bar{k}}{\lambda} \quad (1.3)$$

Hierbei bezeichnet  $\bar{k}$  die gemittelte Inaktivierungszeitkonstante und  $D$  eine typische Hochdruckzellenabmessung. Neben der Dichte  $\rho$  fließen weiterhin in die dimensionslose fluiddynamische Abklingzeit die Viskosität  $\eta$  und in die dimensionslose thermische Abklingzeit die thermischen Kapazität  $c_p$  sowie die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  mit ein. Hohe  $t_{hyd}$ -Werte bedeuten eine intensive Flüssigkeitsbewegung und starken konvektiven Transport, hohe  $t_{th}$ -Werte hingegen einen langsamen Abbau von Temperaturdifferenzen durch Wärmeleitung.

Zur besseren Charakterisierung der thermofluidodynamischen Vorgänge in Hochdruckprozessen anhand von Modellen und Numerischen Simulationen [39] sowie einer Optimierung der Prozess- und Anlagengestaltung sind somit Informationen über thermophysikalische Eigenschaften der involvierten Materialien als Funktion von Temperatur und Druck unerlässlich. Neben der Viskosität, Dichte und Wärmekapazität erweist sich auch die Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda = -\dot{q}_i \left( \frac{\partial T}{\partial x_i} \right)^{-1} \quad (1.4)$$

von großer Bedeutung. Hier repräsentiert  $\dot{q}_i$  den Wärmestrom und  $\partial T / \partial x_i$  den Temperaturgradienten.

Die messtechnische Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten stellt gegenüber anderen Materialeigenschaften eine vergleichsweise hohe Herausforderung dar, deren konstruktive Anforderungen unter hohen Drücken noch zunehmen. Bestehende wissenschaftliche Arbeiten zu diesem Thema im Bereich hoher Drücke konzentrieren sich vor allem auf verschiedene wässrige Salzlösungen [40, 41, 70] und Kohlenwasserstoffe [61, 62, 88]. Druckabhängige Wärmeleitfähigkeitsdaten für Lebensmittel und Lebensmittelinhaltsstoffe stehen nur begrenzt in der Literatur zur Verfügung. Werte für Wasser werden unter anderem von Lawson et al. [57], Kestin et al. [42] oder IAPWS [43, 44] bereitgestellt. Lebensmittelrelevante wässrige Salzlösungen (NaCl und KCl) wurden von Nagasaka et al. [69], Abdulagatov und Magomedov [40, 41] über weite Temperaturbereiche und Drücken bis zu 100 MPa untersucht. Denys und Hendrickx [45] übermitteln Wärmeleitfähigkeitswerte für Tomatenpüree und Apfelmus bis zu 400 MPa bei 303.15 und 333.15 K. Ramaswamy et al. [46] publizieren Messdaten weiterer flüssiger Lebensmittel wie Honig, Canolaöl, Apfelsaft, geklärte Butter und HFCS (= high fructose corn sirup) für Drücke bis 700 MPa bei 298.15 K

### 1.3.2 Zielsetzung, Problemstellung und Lösungsansatz

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum besseren Verständnis und zur besseren Abschätzbarkeit thermofluidodynamischer Vorgänge in Hochdruckbehandlungsprozessen leisten. Hierbei steht speziell der Hochdruckeinfluss auf die thermische Diffusion in flüssigen, niedrigviskosen Lebensmittel(-systemen) im Vordergrund.

Um einerseits einen tieferen Einblick in diffusive Wärmetransportprozesse auf molekularer Ebene zu erhalten und andererseits den Aufwand für eine messtechnische Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in diesem Anwendungsbereich zukünftig reduzieren zu können, werden verschiedene Umgebungsdruckmodelle zur Charakterisierung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten mit dem Parameter Druck erweitert.

Zusammen mit vorhandenen Modellansätzen, welche die Temperatur- und Druck- bzw. Volumenabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit verschiedener organischer Flüssigkeiten beschreiben, sollen diese dann auf ihre Anwendbarkeit und Vorhersagegenauigkeit hinsichtlich niedrigviskoser Lebensmittel unter Hochdruckeinfluss überprüft werden.

Zur Schaffung der dafür notwendigen Datenbasis umfasst ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit die Entwicklung und den versuchstechnischen Aufbau eines *in-situ* Hochdruck-Wärmeleitfähigkeitsmesssystems, da diese Messtechnik kommerziell nicht erhältlich ist. Für die Auswahl der geeigneten Messmethode werden zunächst verschiedene in der Literatur beschriebene Methoden und Messsysteme analysiert.

Ergänzend zu bereits vorhandenen physikalischen Stoffdaten (thermische Kapazität, Viskosität, Dichte) von wässrigen Zuckerlösungen als Funktion von Druck, Temperatur und Konzentration [27, 114, 119] wird nun erstmalig auch die Wärmeleitfähigkeit dieses Modell-Lebensmittelsystems untersucht und eine weitere Datenlücke geschlossen. Als weitere Untersuchungsmaterialien dienen verschiedene Pflanzenöle sowie ein Gemisch aus Ethanol und Rizinusöl, das als Druckübertragungsmittel in einer Labor-Hochdruckanlage eingesetzt wird.

Die hier im Rahmen von Modellanwendungen durchgeführten Vergleiche zwischen der Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und der Druckabhängigkeit der Dichte von Flüssigkeiten anhand der vorliegenden Messergebnisse und Literaturdaten demonstrieren, dass eine enge Korrelation zwischen der Zustandsgröße und der Transportgröße besteht. Diese kann wahrscheinlich in vielen Fällen genutzt werden, um die Wärmeleitfähigkeits-Druck-Funktion über die messtechnisch oft einfacher zu bestimmende Dichte-Druck-Funktion ausreichend genau abzuschätzen.

Abschließend werden die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse noch hinsichtlich der zuvor beschriebenen Inhomogenitäten in Hochdruckbehandlungsprozessen diskutiert.

## 2 Grundlagen und Literaturübersicht

### 2.1 Thermodynamische Grundlagen

In diesem Abschnitt soll zunächst eine kurze Einführung in thermodynamische Beziehungen gegeben werden, welche sich als hilfreich erweisen, die Beeinflussung eines Systems durch die Zustandsgrößen Druck und Temperatur zu verstehen. Übersichtsarbeiten zu diesen thermodynamischen Grundlagen findet man in z.B. Atkins [47] und Hamann [48]. Den Einfluss von hohen hydrostatischen Drücken auf das chemische Gleichgewicht und die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion beschreiben unter anderem Fischer [4] und Först [27].

#### 2.1.1 Zustandsgrößen und $pVT$ -Beziehungen [27]

Der Energiegehalt eines Systems lässt sich über die thermodynamische Zustandsgröße Enthalpie  $H$  formulieren und ist über die Beziehung

$$H = U + pV . \quad (2.1)$$

definiert, mit der inneren Energie des Systems  $U$ , dem Druck  $p$  und dem Volumen  $V$ . Da definitionsgemäß jede thermodynamische Zustandsänderung eines reinen, einphasigen Systems vom Druck und der Temperatur abhängt, kann die Enthalpieänderung über diese beiden Zustandsgrößen gemäß dem vollständigen Differential

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.2)$$

dargestellt werden. Der erste Term  $(dH/dT)_p$  definiert hierbei die isobare spezifische thermische Kapazität.

Die Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Volumen legen den Zustand einer Flüssigkeit genau fest, was bedeutet, dass ein System bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Volumen nur einen bestimmten Druck haben kann ( $p = f(V, T)$ ). Während sich der Zustand idealer Gase über das ideale Gasgesetz und der realer Gase über das *Van-der-Waals-Gesetz* beschreiben lässt, existiert für Flüssigkeiten keine allgemeine Zustandsgleichung. Die Ursache hierfür liegt in der Komplexität der intermolekularen Wechselwirkungen und Molekülgestalten. Empirische Zustandsgleichungen bzw. Tabellenwerke sind z.B. für Wasser [49] und Methanol [50] bis in hohe Druckbereiche vorhanden.

Eine isotherme Druckerhöhung im Bereich bis 1200 MPa reduziert das Volumen der meisten organischen Flüssigkeiten um 20 - 30 % (36 - 39 % bei Druckerhöhungen bis 5000 MPa) [48].

Die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  definiert die druckabhängige Volumenänderung ( $\partial V / \partial p$ ) (bzw. Dichteänderung ( $\partial \rho / \partial p$ )) bezogen auf ein Ausgangsvolumen  $V$  (bzw. Ausgangsdichte  $\rho$ ) bei konstanter Temperatur über die Beziehung

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T. \quad (2.3)$$

Der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_p$  bezeichnet die temperaturabhängige Volumenänderung ( $\partial V / \partial T$ ) (bzw. Dichteänderung ( $\partial \rho / \partial T$ )) bezogen auf ein Ausgangsvolumen (bzw. Ausgangsdichte) bei konstantem Druck anhand der Beziehung

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p. \quad (2.4)$$

Die Koeffizienten  $\kappa_T$  und  $\alpha_p$  sind druckabhängig. Der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_p$  für eine wässrige Saccharoselösung mit einem Massenanteil  $w = 0.42$  steigt nach [119] bei einer Druckerhöhung auf 600 MPa (ausgehend vom Umgebungsdruck) bei  $T = 293.15$  K um einen Faktor von ca. 1.8, während die Kompressibilität  $\kappa_T$  um ca. 60 % abnimmt.

### 2.1.2 Zusammenhang zwischen Druck- und Temperaturänderung

Die Erhöhung bzw. Verringerung des hydrostatischen Drucks eines Fluids verursacht eine Änderung der inneren Energie  $U$  eines Systems und somit auch eine Temperaturänderung. Hinsichtlich der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln bewegen sich die Druckänderungen im Bereich einiger hundert MPa, was stets mit einer Umwandlung von mechanischer Energie (Volumenänderungsarbeit) in thermische Energie verbunden ist [1]. Betrachtet man ein abgeschlossenes System, so verläuft diese Zustandsänderung adiabatisch, also ohne Wärmeaustausch über die Systemgrenzen und eine adiabate Druckerhöhung führt zu einer bestimmten Erhöhung der Temperatur. Diese idealisierte Betrachtung trifft aber für reale Hochdruck-Autoklavensysteme nicht zu, da ein Teil der Kompressionswärme über die Systemgrenzen (in Form von metallischen Zylinderoberflächen) mittels Wärmeleitung nach außen dissipiert. Es liegt also eine polytrope Zustandsänderung vor. Wie stark sich die polytrope und adiabate Temperaturerhöhung im Betrag unterscheiden hängt unter anderem von der Druckrampe ( $dp/dt$ ) ab.

Die Betrachtung der adiabaten Kompression erweist sich trotzdem als sinnvoll, weil sich hierüber die maximal zu erwartende Temperaturerhöhung abschätzen lässt [27]. Eine ausführliche Beschreibung der thermodynamischen Herleitung der Temperaturerhöhung durch adiabate Kompression

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{ad} = \frac{\alpha_p}{\rho c_p} T \quad (2.5)$$

gibt z.B. Pehl [1]. Setzt man den Term  $\alpha_p/(\rho c_p)$  vereinfacht als unabhängig von Druck und Temperatur voraus, erhält man mittels Integration von Gl. (2.1) die Beziehung [27]:

$$\frac{T_2}{T_1} = \exp\left(\frac{\alpha_p}{\rho c_p}(p_2 - p_1)\right). \quad (2.6)$$

Die Anwendung dieser vereinfachten Funktion auf Wasser ergibt für eine adiabate Kompression von 0.1 auf 700 MPa bei einer Ausgangstemperatur von  $T = 293.15$  K ein  $\Delta T_{ad}$  von ca. 10 K. Wie Först [27] anschaulich für Wasser demonstriert ist der Term  $\alpha_p/(\rho c_p)$  aber nicht unabhängig von Druck und Temperatur. Bei höheren Drücken und Temperaturen nimmt  $\Delta T_{ad}$  zu.

In Flüssigkeiten mit höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten oder niedrigerer Dichte bzw. thermischer Kapazität (bzgl. Wasser) kann die adiabate Druckerhöhung zu deutlich höheren Temperaturanstiegen führen. Unter Anwendung von Gl. (2.6) gibt Pehl [1] für Essigsäure einen Wert von  $\Delta T_{ad} \approx 100$  K an, ausgehend von Raumtemperatur und einer Druckbeaufschlagung von 500 MPa. Untersuchungen mit Ölen und Emulgatoren in [51] hinsichtlich schneller Kompression und Dekompression von 0.1 bis 300 MPa bei  $T = 293.15$  K und 313.15 K zeigen die größten Temperaturänderungen für Emulgatoren von 35 bis 40 K.

### 2.1.3 Druckeinfluss auf die Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  (auch thermische Leitfähigkeit genannt) ist das Vermögen eines Stoffes, thermische Energie anhand von Wärmeleitung zu transportieren. Hinsichtlich der Literaturdaten für Wasser [43, 44] ergibt sich bei einer Druckerhöhung von Umgebungsdruck auf 700 MPa eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit von ca. 35 % mit einem geringen Temperatureinfluss. Deutlich größere Zunahmen für  $\lambda$  ergeben sich für organische Flüssigkeiten wie z.B. Toluol [108]. Bei einer Druckerhöhung auf 600 MPa steigt  $\lambda$  bei 308.15 K um ca. 75 % und bei 360.15 K um ca. 96 %. Hier ist der Temperatureinfluss auf  $\lambda$  also viel größer.

### 2.1.4 Druckeinfluss auf die isobare thermische Kapazität

Die isobare thermische Kapazität  $c_p$  kennzeichnet das Vermögen eines Stoffes, thermische Energie zu speichern. Für Wasser [44] nimmt diese bei einer Druckerhöhung auf 700 MPa um ca. 10 % ab, wobei die Temperatur ebenfalls nur einen geringen Einfluss ausübt. Nach Untersuchungen von Barbosa [119] sinkt  $c_p$  für eine wässrige Saccharoselösung (Massenanteil  $w = 0.42$ ) bei  $T = 293.15 \text{ K}$  und einer Druckerhöhung auf 600 MPa um ca. -11 %.

### 2.1.5 Druckeinfluss auf die Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit  $a$  ist ein Maß für die Geschwindigkeit eines Temperatursausgleiches mittels Wärmeleitung bei einem bestehenden Temperaturgradienten und gibt das Verhältnis zwischen geleiteter und gespeicherter Wärme wieder. Sie lässt sich experimentell bestimmen oder bei bekannter Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  über die Beziehung

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (2.7)$$

berechnen. Wie in Kapitel 1.3 bereits in Verbindung mit der thermischen Abklingzeit kurz erläutert, beeinflusst sie bei thermischen Ausgleichsprozessen unter hohen hydrostatischen Drücken das Verhältnis von Wärmeleitung zu konvektivem Wärmeaustausch.

Die Temperaturleitfähigkeit ist druck- und temperaturabhängig. Für Wasser [44] steigt  $a$ , resultierend aus den druckabhängigen Änderungen von  $\lambda$ ,  $\rho$  und  $c_p$ , um ca. 25 % bei einer Druckerhöhung auf 700 MPa im Temperaturbereich  $T = 293.15 - 353.15 \text{ K}$ .

### 2.1.6 Druckeinfluss auf die Viskosität

Die Viskosität stellt als Transportgröße für den Impulsaustausch eine bedeutende Größe für hydrodynamische Prozesse dar. In Verbindung mit der fluiddynamischen Abklingzeit wird bei thermischen Ausgleichsprozessen unter hohen hydrostatischen Drücken das Verhältnis von Wärmeleitung zu konvektivem Wärmeaustausch ebenfalls erheblich durch die Viskosität beeinflusst. Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Viskosität führte z.B. Först [27] für Wasser, wässrige Zuckerlösungen, Proteinlösungen und Ölen in einem weiten Temperaturbereich und Drücken bis zu 700 MPa durch. So nimmt die Viskosität  $\eta$  von Sonnenblumenöl bei 293.15 K und einem Druck von 200 MPa den ca. 18fachen Umgebungsdruckwert an, während die Viskosität einer Saccharoselösung (Massenanteil  $w = 0.2$ ) unter gleichen Bedingungen nur von ca. 1.95 mPas auf ca. 2.25 mPas ( $\approx 15 \%$ ) steigt. Für reines Wasser [44] ergibt sich hier ein Wert von ca. 2 %.

## 2.2 Empirische und halbempirische Ansätze zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeitsfunktion

In der Literatur existieren zahlreiche empirische und halbempirische Ansätze zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von reinen Flüssigkeiten, Flüssigkeitsgemischen und Lösungen bei Umgebungsdruck und teils unter Hochdruckeinfluss. In diesem Kapitel werden verschiedene Modelle auszugsweise vorgestellt. Einige davon basieren auf der gastheoretischen Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit. Eine Bestimmung des Transportkoeffizienten anhand molekular-dynamischer Simulationen [52, 53] oder Modellansätze, die auf der *rigid-* oder *hard sphere*-Theorie von Enskog basieren [54, 90], werden in dieser Arbeit nicht behandelt.

Hinsichtlich des diffusiven Wärmetransports in Gasen besteht eine enge Beziehung zwischen der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und der Viskosität  $\eta$ . Beide Stoffgrößen sind mit der mittleren freien Weglänge verknüpft. Die Wärmeleitfähigkeit ist ein Maß für den Transport thermischer Energie, die Viskosität für den Impulstransport. Die Abhängigkeit beider Größen beschreibt die elementare Beziehung

$$\lambda = c_p \eta, \quad (2.8)$$

wobei die thermische Kapazität  $c_p$  als Proportionalitätskoeffizient auftritt.

Der Mechanismus der Wärmeleitung in Flüssigkeiten folgt aber, vor allem aufgrund höherer Stoffdichten und somit deutlich höheren molekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, weit komplexeren Gesetzmäßigkeiten. Die Anwendung von Gl. (2.8) zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten ergibt deutlich zu kleine Werte. Ein weiterer Beweis, dass keine einfache Beziehung zwischen der Viskosität und der Wärmeleitfähigkeit einer Flüssigkeit besteht, lässt sich anhand von Wasser-Gelatine-Gelen demonstrieren. Während die Viskosität der Gele mit steigender Gelatinekonzentration deutlich zunimmt, ändert sich die Wärmeleitfähigkeit nur geringfügig. Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich häufig bei der Anwendung hoher Drücke auf Flüssigkeiten [56]. Auch hier steigt die Viskosität viel stärker mit dem Druck an als die Wärmeleitfähigkeit.

### 2.2.1 Reine Flüssigkeiten

Einen ersten empirischen Ausdruck zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit reiner Flüssigkeiten in Verbindung mit weiteren thermophysikalischen Stoffgrößen anhand eigener Experimentdaten nennt Weber [55]:

$$\lambda = C \frac{\rho c_p}{\delta} \quad (2.9)$$

mit

$$\delta = \left[ \frac{M}{\rho} \right]^{1/3} \quad (2.10)$$

Hierbei stellt  $\rho$  die Dichte,  $M$  die Molmasse,  $\delta$  den mittleren Abstand zwischen den Molekülzentren und  $C$  eine Konstante dar. Webers Ausdruck zeigte zwar tatsächlich eine überraschende Konstanz bzgl. seiner eigenen Daten, spätere Diskussionen dieser Ergebnisse legten aber größere Abweichungen offen. Da Weber außerdem keine Angaben zur Bestimmung der Konstanten  $C$  geben konnte, schrieb man der gefundenen Gleichung (Gl. (2.9)) keine signifikante Bedeutung zu.

Bridgman [56] entwickelte eine Beziehung (Gl. (2.10)), die sich aus einem einfachen physikalischen Bild ableitet. Er geht davon aus, dass die Moleküle der Flüssigkeit in einer einfachen kubischen Gitterstruktur angeordnet sind und die thermische Energie von einem Molekül zum benachbarten Molekül entlang eines Temperaturgradienten mit der Schallgeschwindigkeit  $u$  transportiert wird, d.h.

$$\lambda = 2 \frac{R u}{\delta^2}, \quad (2.11)$$

wobei  $R$  die universale Gaskonstante ist und  $\delta$  nach Gl. (2.10) wieder den mittleren Abstand der Molekülzentren im Molekülgitter definiert. Die gefundene Beziehung gibt die absoluten Wärmeleitfähigkeitswerte einiger ausgewählter Flüssigkeiten bei Umgebungsdruck näherungsweise wieder [56]. Hinsichtlich der Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit können zwar nicht die absoluten Werte, dafür aber zumindest deren Vorzeichenbehaftung für normale organische Flüssigkeiten (negativ) und der „anormalen“ Flüssigkeit Wasser (positiv) beschrieben werden. Die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der von Bridgman betrachteten Flüssigkeiten lässt sich mit Gl. (2.11) nur bezüglich des Vorzeichens abschätzen. Die absoluten Wärmeleitfähigkeitswerte erhöhen sich laut der Beziehung bei einer Druckerhöhung um einen Faktor von ca. 1200 bezüglich Umgebungsdruck um das 3- bis 4-fache, während die Messergebnisse nur einen Anstieg zwischen 2 und 2.7 ergeben.

Lawson et al. [57] publizieren die Gleichung

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho c_p u l_{\text{Ph}} \quad (2.12)$$

mit

$$l_{\text{Ph}} = \frac{a_{\text{Git.}}}{\alpha_p \gamma_G T}, \quad (2.13)$$

die auf der kinetischen Gastheorie basiert und für die Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von nichtmetallischen Feststoffen sowie Flüssigkeiten angepasst wurde. Hierbei geht man davon aus, dass Energie mit Hilfe von Phononen mit der Schallgeschwindigkeit  $u$  in einem Quasi-Gitter transportiert wird. Phononen stellen eine Quantifizierung der Schallwellen von Gitterschwingungen in Kristallgittern dar. Die mittlere freie Phononenweglänge wird anhand des empirischen Ausdrucks Gl. (2.13) beschrieben, welche die Gitterkonstante  $a_{\text{Git.}}$ , den thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten  $\alpha_p$ , die Grüneisenparameter  $\gamma_G$  und die absolute Temperatur  $T$  beinhaltet.

Horrocks und McLaughlin [58] unterscheiden den Energietransport in monomolekularen Gasen und Flüssigkeiten hinsichtlich der Molekylvibration und Brown'schen Molekularbewegung.

$$\lambda = \lambda_{\text{vib.}} + \lambda_{\text{brown.}} \quad (2.14)$$

Sie geben für jeden Mechanismus einen Ausdruck an:

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{vib.}} &= 2N\nu Pl(dU/dT) \\ \lambda_{\text{brown.}} &= 2N\omega l(dU/dT) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Hierbei repräsentiert  $N$  die Anzahl der Moleküle pro Flächeneinheit in einer angenommenen Flüssigkeitsgitterstruktur,  $P$  einen Wahrscheinlichkeitsfaktor für die Kollision zweier benachbarter Moleküle,  $\nu$  die mittlere Vibrationsfrequenz der Atome/Moleküle,  $\omega$  die Atom- bzw. Molekülbewegungsfrequenz zwischen benachbarten Gitterebenen,  $l$  den Abstand zwischen den Molekülebenen und  $dU/dT$  die thermische Kapazität pro Atom bzw. Molekül. Die Untersuchungen zeigen, dass der auf der Brown'schen Molekularbewegung basierende Wärmetransport nur einen vernachlässigbar kleinen Anteil am gesamten Wärmetransport in einer Flüssigkeit einnimmt.

Horrocks und McLaughlin [59] sowie Kamal und McLaughlin [60] entwickeln auf der Basis einer Vibrations-Theorie für die Wärmeleitfähigkeit,

$$\lambda = \sqrt{2} \nu c_v \delta_s^{-1}, \quad (2.16)$$

Ansätze zur Beschreibung der Zusammenhänge zwischen der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und dem  $pVT$ -Verhalten von Flüssigkeiten. Hierbei repräsentiert  $\delta_s$  die kürzeste Distanz zwischen benachbarten Molekülen in einer Quasi-Gitterstruktur,  $\nu$  deren mittlere Vibrationsfrequenz um die Gleichgewichtsposition und  $c_v$  die thermische Kapazität pro Molekül, die mit dem Transportprozess verknüpft ist. Der Netto-Energietransport entsteht durch Kollision der benachbarten Moleküle in Richtung des negativen Temperaturgradienten. Der Anteil der Brown'schen Molekularbewegung wird als vernachlässigbar klein angenommen [58] und in Gl. (2.16) nicht berücksichtigt.

McLaughlin et al. [59, 60, 61] betrachten  $c_v$  als unabhängig von  $T$  und  $\rho$ , hieraus folgt zusammen mit  $\delta_s^{-1} \approx \rho_r^{1/3}$  und  $\rho_r(p, T) = \rho(p, T) / \rho(p_0, T)$ :

$$\lambda \approx \nu \rho_r^{1/3}. \quad (2.17)$$

Über die thermodynamischen Ansätze

$$\frac{1}{\lambda} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial p} \right)_T = \kappa_T \frac{\rho}{\lambda} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \right)_T \quad (2.18)$$

und

$$\frac{1}{\lambda} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\lambda} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_\rho - \alpha_p \frac{\rho}{\lambda} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \right)_T \quad (2.19)$$

leiten sie aus Gl. (2.19) in erster Approximation Beziehungen für die Temperatur- und Druckkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  und  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial p)_T$  ab.

$$\frac{1}{\lambda} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_\rho - \alpha_p \left( \frac{1}{3} + \gamma_G \right), \quad (2.20)$$

$$\frac{1}{\lambda} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial p} \right)_T = \kappa_T \left[ \frac{1}{3} + \gamma_G \right] \quad (2.21)$$

Hierbei entspricht  $\alpha_p$  dem isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten,  $\kappa_T$  der Kompressibilität und  $\gamma_G$  Grüneisenparameter,

$$\gamma_G = \frac{\rho}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial \rho} \right)_T, \quad (2.22)$$

der die Veränderung der mittleren molekularen Vibrationsfrequenz  $\nu$  mit der Dichteänderung beschreibt. Unter der Annahme, dass  $\gamma_G$  universell konstant und  $\nu$  unabhängig von der Temperatur ist, ergibt sich nach [59, 60] aus Gl. (2.20) einerseits ein proportionaler Zusammenhang zwischen  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  und  $\alpha_p$ , andererseits nach Gl. (2.21) auch zwischen  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial p)_T$  und  $\kappa_T$ . Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit einer Flüssigkeit wird also hauptsächlich durch das Verhalten des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Druckabhängigkeit durch die Kompressibilität kontrolliert.

McLaughlin et al. [59, 60] überprüfen diese theoretischen Ansätze anhand der Wärmeleitfähigkeits- und Dichtewerte verschiedener Flüssigkeiten, inklusive der von Bridgman [56] gemessenen Umgebungs- und Hochdruckdaten einiger organischer Flüssigkeiten. Die graphische Auftragung von  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  über  $\alpha_p$  und  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial p)_T$  über  $\kappa_T$  zeigt tatsächlich eine annähernd lineare Beziehung zwischen den jeweiligen Koeffizienten. Der thermische Koeffizient  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  sinkt mit steigendem Druck  $p$ , da  $\alpha_p$  auch mit steigendem  $p$  abnimmt. Die ermittelte lineare Funktion  $((1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p = -b\alpha_p + c$  mit  $b = 2.75$  und  $c = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) verläuft aber nicht durch den Koordinatenursprung, sondern schneidet die  $\alpha_p$ -Achse bei einem Wert von  $\alpha_p \approx 5.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  ( $= \alpha_{p,\text{krit.}}$ ). Es kommt zu einem Vorzeichenwechsel bzgl.  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  bei einem Druck von ca. 300 MPa ( $= p_{\text{krit.}}$ ). Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die verwendeten Wärmeleitfähigkeitsdaten von Bridgman nur für zwei Temperaturen (303.15 und 348.15 K) zur Verfügung stehen und im Vergleich zu späteren Ergebnissen erhebliche systematische Fehler zeigen [61].

Während McLaughlin et al. [59, 60] diesbezüglich noch von einem universellen Verhalten ausgehen, ergeben spätere Untersuchungen von Forsman et al. [62] für n-Heptan, n-Propanol und Iso-Propanol bis zu einem Druck von 1 GPa andere Ergebnisse. Die Werte für  $\alpha_{p,\text{krit.}}$  liegen mit ca. 3 bis  $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  deutlich niedriger als der universelle Wert und ein Vorzeichenwechsel bzgl.  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  kann nur für Iso-Propanol beobachtet werden.

Nach Ross et al. [61] treffen die vereinfachten Annahmen von McLaughlin und Kollegen [59, 60] hinsichtlich des Verhaltens von  $\nu = f(T, \rho)$  weder nach dem „*harmonic oscillator*“ noch nach dem „*hard-sphere*“-Modell [59] zu. Das „*hard-sphere*“-Modell ermöglicht zumindest eine Vorhersage für den Wert des Koeffizienten  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  für  $\alpha_p = 0$ , der dann nach Gl. (2.20) dem Term  $(1/\nu)(\partial\nu/\partial T)_p$  entspricht. Die „*hard-sphere*“-Definition hierfür ist  $(2T)^{-1}$  und ergibt bei 300 K einen Wert von  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , welcher mit dem oben genannten Parameter  $c = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  verglichen werden kann.

Die Druck- und Volumenabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von reinen Flüssigkeiten wird in der Literatur [62, 61] auch oftmals in Verbindung mit dem „*g*“-Wert diskutiert. Dieser lässt sich aus Gl. (2.18) und Gl. (2.21) herleiten [61],

$$g = \frac{\rho}{\lambda} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \right)_T = \left( \frac{\partial \ln \lambda_r}{\partial \ln \rho_r} \right) = \left( \gamma_G + \frac{1}{3} \right), \quad (2.23)$$

mit  $\lambda_r(p, T) = \lambda(p, T) / \lambda(p_0, T)$ . Eine Übersicht für diverse organische Flüssigkeiten, wie z.B. n-Heptan, n-Propanol, Iso-Propanol und Toluol in [61] ergibt *g*-Werte im Bereich zwischen ca. 2.8 und 3.1, mit einer evtl. vorhandenen, aber nicht eindeutig definierbaren Temperaturabhängigkeit.

Nach Ross et al. [61] kann über Gl. (2.23) und Gl. (2.20)

$$\frac{1}{\lambda} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\lambda} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_\rho - \alpha_p g \quad (2.24)$$

eine vereinfachte Erklärung für das zuvor beschriebene Verhalten des thermischen Koeffizienten der Wärmeleitfähigkeit abgeleitet werden. Bisherige Untersuchungen verschiedener organischer Flüssigkeiten zeigen [62, 61], dass *g* praktisch unabhängig von der Dichte ist und auch nicht stark von der Temperatur abhängt. Setzt man vereinfacht den Term  $(1/\nu)(\partial\nu/\partial T)_p$  sowie *g* in Gl. (2.24) als positiv und konstant voraus, nimmt bereits aus thermodynamischen Aspekten der Koeffizient  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  einen positiven Wert für kleine  $\alpha_p$  und einen negativen Wert für große  $\alpha_p$  an.

Forsman et al. [62] erhalten durch Integration der Gl. (2.23) die Beziehung,

$$\lambda(p)^{-1} = \lambda_0^{-1} \left( \frac{\nu(p)}{\nu_0} \right)^{-g}, \quad (2.25)$$

wobei  $\lambda_0$  und  $\nu_0$  die Wärmeleitfähigkeit bzw. das spezifische Volumen bei Umgebungsdruck repräsentieren.

Gorbachev [63] untersucht bei Atmosphärendruck den Einfluss intramolekularer konformati- onaler Übergänge und einiger physiko-chemischer Stoffeigenschaften organischer Flüssigkei- ten auf deren Wärmeleitfähigkeit. Die entwickelte Funktionsgleichung für die Wärmeleitfä- higkeit beinhaltet unter anderem die Oberflächenspannung der Stoffe, deren Druckabhängigkeit aber noch unbekannt ist. Das Modell ermöglicht aber bereits bei Umge- bungsdruck eine gute Abschätzung der Wärmeleitfähigkeiten der betrachteten Substanzen im Vergleich zu experimentellen Daten.

Im Gegensatz zu den Gasen gestaltet sich die direkte Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten von Flüssigkeiten basierend auf theoretischen oder empirischen Modellansätzen in Verbin- dungen mit weiteren Stoffgrößen bereits bei Umgebungsdruck als außerordentlich schwierig. Dies ist auf die dort vorherrschenden, deutlich komplexeren intra- und intermolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen. Unter Hochdruckeinfluss fehlen zudem in den meisten Fällen Informationen über die Druckabhängigkeit der verschiedenen in die Modelle mit ein- fließenden Parameter. Einige Modelle legen interessante Zusammenhänge zwischen den Druckkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit und Dichte reiner Flüssigkeiten oder deren ent- sprechenden druckabhängigen Temperaturkoeffizienten offen, die auch hinsichtlich der hier zu untersuchenden Proben zu überprüfen sind. Die nachfolgenden Modelle für Flüssigkeits- gemische, Lösungen und andere Systeme hingegen setzen die Information über die Wärme- leitfähigkeit der Einzelkomponenten (Lösungsmittel, gelöster Stoff, reine Flüssigkeiten etc.) als bekannt voraus, um die Wärmeleitfähigkeit des Gesamtsystems bei verschiedenen Kon- zentrationen über mathematische Funktion zu beschreiben.

### 2.2.2 Flüssigkeitsmischungen

Pandey und Mishra [64] wenden die Sutherland-Wassilijewa Gleichung [65],

$$\lambda = \frac{\lambda_1}{1 + A_{12}(n_2/n_1)} + \frac{\lambda_2}{1 + A_{21}(n_1/n_2)}, \quad (2.26)$$

zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit und Diffusionskoeffizienten binärer Flüssigkeitsge- mische bei Umgebungsdruck in Verbindung mit deren Molmengen  $n$  an. Sie definieren die Parameter  $A_{ij}$  empirisch anhand der Wärmeleitfähigkeiten und molaren Massen  $M$  der betei- ligten Molekülkomponenten mit dem Ausdruck:

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_i}{\lambda_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{3/8} \right]^2. \quad (2.27)$$

Da dieses Modell neben den Wärmeleitfähigkeiten der Komponenten bereits molare Größen miteinbezieht und die Komponentenanteile über die Molmengen bzw. Molmassenanteile berücksichtigt, stellt sich hier die interessante Frage, wie weit dieser Ansatz für die Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Flüssigkeiten (also auch Lösungen) und vor allem deren Druckabhängigkeit geeignet ist. Weitere empirische Funktionen für binäre Flüssigkeitsmischungen mit zum Teil linearen Beziehungen geben z.B. Miles et al. [66] an.

### 2.2.3 Wässrige und organische Lösungen

Rastorguev und Ganiev [67] leiten eine Beziehung (Gl. (2.30)) für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit wässriger und organischer Lösungen her, die auf der Theorie von Horrocks und McLaughlin [58] basiert. Wie zuvor beschrieben, oszillieren in diesem Modell die in einer Gitterstruktur angeordneten Moleküle um ihre Gleichgewichtsposition und geben Energie in Form von Wärme durch Kollision mit benachbarten Molekülen weiter. Rastorguev und Ganiev berücksichtigen in ihrem Modell für die Lösungen zusätzlich die Kollisionswahrscheinlichkeit der beteiligten Molekülformen in Verbindung mit den molaren Volumen  $V_m = M/\rho$  und Molmengen  $n$  der reinen Substanzen. In Lösungen bzw. Gemischen befindet sich jedes Molekül in Begleitung von Molekülen der gleichen oder der anderen Komponente. Somit bestehen zwei Möglichkeiten für die Wahrscheinlichkeit einer Kollision. Ein Zusammenstoß der ersten Art (gleiche Moleküle) reduziert dann entsprechend die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes der zweiten Art (ungleiche Moleküle) und umgekehrt. Für den Fall  $V_{m,2} > V_{m,1}$  resultiert nach [67] für die Komponente (1) ein Wahrscheinlichkeitsfaktor von

$$W_1 = \frac{n_1}{n_1 + \left[ 2 \left( \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}} \right) - 1 \right] n_2} \quad (2.28)$$

und für die Komponente (2) von

$$W_2 = 1 - W_1 = \frac{\left[ 2 \left( \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}} \right) - 1 \right] n_2}{n_1 + \left[ 2 \left( \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}} \right) - 1 \right] n_2} \quad (2.29)$$

Für  $V_{m,2} > V_{m,1}$  ergibt sich nach diesem Modell die Wärmeleitfähigkeit der Lösungen aus der Beziehung:

$$\lambda = \lambda_1 W_1 + \lambda_2 W_2 \quad (2.30)$$

Vargaftik und Os'minin [68] geben die Gleichung (2.31) zur Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit von wässrigen Elektrolytlösungen an. Diese kann prinzipiell durch die Anwendung des von Weber [55] angegebenen Ausdrucks (Gl. (2.9)) gewonnen werden, indem die Wärmeleitfähigkeit der Lösung mit der des Lösungsmittels ins Verhältnis gesetzt wird, unter der Annahme, dass sich die Konstante  $C$  aufhebt. Die Indizes  $LM$  und  $L$  stehen hier entsprechend für das Lösungsmittel und die Lösung. Nach Nagasaka et al. [69] gibt die gefundene Beziehung den tendenziellen temperatur- und druckabhängigen Verlauf der Wärmeleitfähigkeit wässriger NaCl Lösungen im Vergleich zu ihren Messdaten im Temperaturbereich von 273.15 bis 353.15 K und Drücken bis 40 MPa wieder. Bei der Konzentrationsabhängigkeit zeigen sich allerdings systematische Abweichungen zwischen -2 bis -4 %.

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_{LM}} = \frac{c_{p,L}}{c_{p,LM}} \left[ \frac{\rho_L}{\rho_{LM}} \right]^{4/3} \left[ \frac{M_{LM}}{M_L} \right]^{1/3} \quad (2.31)$$

El'darov [70] schlägt die Beziehung

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_{LM}} = B \cdot \frac{\rho_L}{\rho_{LM}} \quad (2.32)$$

zur Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit von Salzlösungen vor, die empirisch aus Wärmeleitfähigkeitsmessungen bzgl. diverser wässrigen Salzlösungen bis 50 MPa in Verbindung mit entsprechenden Dichtedaten gewonnen wurde. Der Parameter  $B$  ist nahezu temperatur- und druckunabhängig, wird aber maßgeblich durch die Konzentration (Massenanteil  $w$ ) des gelösten Stoffes beeinflusst. Aus diesen Erkenntnissen kann nach El'darov die Wärmeleitfähigkeit einer Salzlösung als Funktion von Druck und Temperatur bei einem für eine Konzentration bekannten Parameter  $B(w)$  mit Hilfe der weiteren Parameter  $\lambda_{LM}(T, p)$ ,  $\rho_{LM}(T, p)$  und  $\rho_L(T, p)$  vorherbestimmt werden.

Riedel [109] findet anhand seiner Wärmeleitfähigkeitsmessungen in wässrigen Saccharose- und Glukoselösungen eine lineare Beziehung zwischen dem Massenanteil an gelöstem Zucker und der Gesamtwärmeleitfähigkeit der Lösung.

Das Modell von Rastorguev und Ganiev bezieht neben den Verhältnissen der Molmengen der Komponenten auch die der molaren Volumina mitein. Zusammen mit den Kollisionswahrscheinlichkeitsfaktoren und dem Vergleich mit den Wärmeleitfähigkeitsmessergebnissen könnte dies Einblicke in druckinduzierte Veränderungen auf molekularer Ebene geben. Wie beim El'darov Modell werden aber auch hier Informationen für die Druckabhängigkeit der Dichten der Komponenten und Gesamtlösung benötigt.

## 2.2.4 Dispersionen und Lebensmittelsysteme

Miles et al. [66] geben einen Überblick zu empirischen Funktionen, die die Wärmeleitfähigkeit verschiedener ungefrorener wasserhaltiger Lebensmittelsysteme mit Hilfe des Massenanteils  $w$  von Wasser beschreiben. Eine allgemeine Form dieser Funktionen stellt die Gleichung (2.33) dar. Hier entspricht z.B.  $\lambda_1$  der Wärmeleitfähigkeit des Dispersionsmittels Wasser und  $\lambda_2$  der Wärmeleitfähigkeit der dispersen Phase oder des gelösten Stoffes.

$$\lambda(T) = w\lambda_1(T) + (1-w)\lambda_2(T) \quad (2.33)$$

Man geht analog zu Ergebnissen von Riedel [109] von einer linearen Beziehung zwischen der Wärmeleitfähigkeit eines vereinfachten Zwei-Komponenten-Systems und dem Massenanteil der kontinuierlichen Phase (z.B. Wasser) aus.

Eine andere Möglichkeit, die Wärmeleitfähigkeit von Zwei-Komponenten-Systemen abzuschätzen, die aus einer kontinuierlichen und einer dispersen Phase bestehen (siehe Bild 2–1, Skizze c), bietet eine Gleichung, die auf der dielektrischen Theorie von Maxwell basiert und von Eucken [71,] adaptiert wurde:

$$\lambda = \frac{\lambda_k(2\lambda_k + \lambda_d - 2\varepsilon_d(\lambda_k - \lambda_d))}{(2\lambda_k + \lambda_d + \varepsilon_d(\lambda_k - \lambda_d))} \quad (2.34)$$

Hier bezeichnen  $\lambda_k$  und  $\lambda_d$  die Wärmeleitfähigkeiten der kontinuierlichen bzw. dispersen Phase sowie  $\varepsilon_k$  und  $\varepsilon_d$  die entsprechenden Volumenanteile der beiden Phasen. Diese Funktion wird auch in den letzten Jahren in einer mehr oder weniger abgeänderten Form für die Modellierung der Wärmeleitfähigkeit von Nanopartikel-Suspensionen eingesetzt [72, 73].

Noch zu erwähnen sind empirische Berechnungsfunktionen für die Wärmeleitfähigkeit in geschichteten (Lebensmittel-)Systemen, wie diese z.B. von Nesvadba [71] erörtert werden. Da die Wärmeleitfähigkeit solcher Systeme stark von der Struktur (geometrische Anordnung) der einzelnen Komponenten abhängt, lassen sich in diesem Fall nicht vereinfachte Funktionen (siehe z.B. Gl.(2.33)) wie bei der thermischen Kapazität anwenden, bei der sich der Systemwert aus der Summe der Produkte von den einzelnen Massenanteilen und thermischen Kapazitäten der Komponenten ergibt. Hier können z.B. die Gesetzmäßigkeiten aus der Reihenschaltung (Gl. (2.35)) und Parallelschaltung (Gl. (2.36)) von thermischen Widerständen (siehe Bild 2–1, Skizze a und b) bzw. eine Kombination daraus (Gl.(2.37)) zum Einsatz kommen. Der empirische Parameter  $z$  entspricht einem Gewichtungsfaktor, der sich zwischen 0 und 1 bewegt und  $\varepsilon_i$  dem Volumenanteil der jeweiligen Komponente. Muramatsu et al. [74] diskutieren allerdings solche Modelle auch für die Anwendung auf flüssige Lebensmittel.

$$\lambda_{\perp} = 1 / \sum \varepsilon_i / \lambda_i \quad (2.35)$$

$$\lambda_{\parallel} = \sum \varepsilon_i \lambda_i \quad (2.36)$$

$$\lambda_{\text{Mix}} = z \lambda_{\perp} + (1 - z) \lambda_{\parallel} \quad (2.37)$$

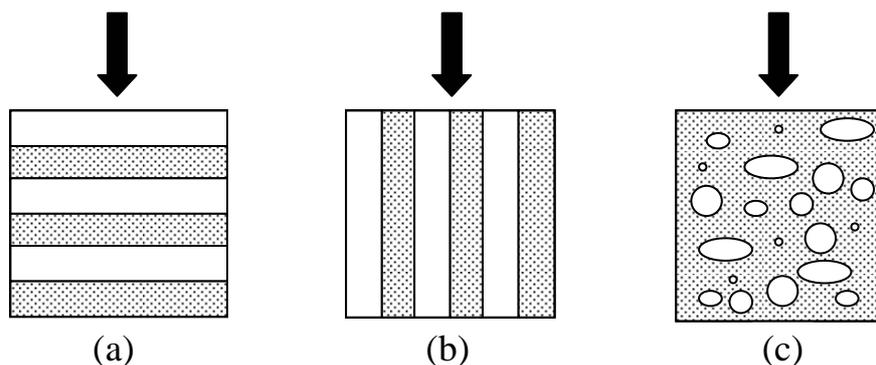


Bild 2–1: Modelle für die Wärmeleitung in Zweikomponenten-Systemen [66, 71]. (a) geschichtet aufgebautes Lebensmittel mit Schichtenausrichtung rechtwinklig zum Wärmestrom (Pfeile) (b) parallele Ausrichtung; (c) dispergierte und kontinuierliche Phasen

Weitere empirische Gleichungen für die Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit von Lebensmittelkomponenten wie Wasser, Proteine, Fette und Kohlenhydrate als Funktion der Temperatur bei Umgebungsdruck im Bereich von 273.15 bis 363.15 K nennen z.B. Choi und Okos [75].

Die durchgeführte Literaturrecherche zeigt, dass nach derzeitigem Wissensstand noch keine geschlossene Theorie besteht, die eine präzise Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten ermöglicht. Die Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von Lösungen, Gemischen, Dispersionen und anderen Stoffsystemen erfolgt weitestgehend über halbempirische Modellansätze oder Approximationen, deren Anwendung sich aber meist auf den Umgebungsdruckbereich beschränkt. Modellansätze, die versuchen, die Druckabhängigkeit bzw. Temperaturabhängigkeit dieser Stoffgröße zu charakterisieren, wie die von Horrocks und McLaughlin oder Forsman, wurden hauptsächlich an molekular relativ einfach aufgebauten organischen Flüssigkeiten (Alkohole und andere Kohlenwasserstoffverbindungen) bei Drücken bis zu 1 GPa getestet. Die wenigen in der Literatur dargestellten Untersuchungen zur Wärmeleitfähigkeit von Lebensmitteln bzw. Lebensmittelinhaltsstoffen unter Hochdruckeinfluss geben oft nur Regressionsfunktionen der Messwerte mit den Parametern Druck und Temperatur an.

Die vorliegende Arbeit versucht diese Informationslücken zu reduzieren, indem in Bezug auf gewonnene Messdaten überprüft wird, wie weit eine Adaptierung oben genannter empirischer Modellansätze und Approximationen an Drücke bis zu 400 MPa für eine präzise Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten möglich ist. Hierbei werden konkret wässrige Zuckerlösungen als Modelllebensmittelsystem und Ethanol-Rizinusöl-Mischungen betrachtet. Außerdem soll überprüft werden, wie weit sich in der Literatur beschriebene Modelle für die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit auf molekular komplexer aufgebauten Flüssigkeiten wie die Pflanzenöle und Ethanol-Rizinusöl-Mischungen übertragen lassen. Hier erlaubt der Parameter Druck evtl. tiefere Einblicke in thermische Diffusionsvorgänge auf molekularer Ebene.

## 2.3 Messgeräte zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeitsfunktion

### 2.3.1 Grundlagen

Dieser Abschnitt befasst sich zunächst kurz mit Grundlagen zur experimentellen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, bevor näher auf bereits existierende Hochdruck-Wärmeleitfähigkeitsmesstechniken eingegangen wird.

Der größte Teil der angewendeten Messmethoden basiert auf der Fourier'schen Differentialgleichung [78]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \Delta T = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \cdot \Delta T, \quad (2.38)$$

die den Energietransport aufgrund atomarer und molekularer Wechselwirkungen bei inhomogener Temperaturverteilung beschreibt. Hierbei repräsentiert  $T$  die Temperatur,  $a$  die Temperaturleitfähigkeit,  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit,  $c_p$  die thermische Kapazität,  $\rho$  die Dichte und  $\Delta$  den Laplace-Operator. Falls Wärmequellen mit der volumenbezogenen Wärmestromdichte  $\dot{q}_v$  im Kontrollvolumen vorhanden sind, werden diese durch einen Zusatzterm laut Gl. (2.39) miteinbezogen.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \Delta T + \frac{\dot{q}_v}{\rho \cdot c_p} \quad (2.39)$$

Die in der Literatur aufgeführten experimentellen Methoden unterscheiden sich neben dem zeitlichen Verhalten der zur Messung notwendigen Temperaturgradienten noch in der Geometrie der Messzelle. Nach dem zeitlichen Verhalten des Temperaturgradienten kann eine Unterteilung in stationäre und instationäre Verfahren erfolgen.

#### 2.3.1.1 Stationäre Verfahren

Bei diesen Methoden wird meistens der axiale oder radiale stationäre Wärmefluss zwischen parallelen Platten, konzentrischen Zylindern oder seltener Kugelflächen unterschiedlicher Temperatur ausgenutzt [40, 76]. Hinsichtlich eines isotropen Körpers ohne innere Wärmequelle kann die Fourier'sche Differentialgleichung (Gl. (2.1) im stationären Zustand auf

$$a \cdot \Delta T = 0 \quad (2.40)$$

verkürzt werden.

Lösungen dieser Gleichung bezüglich der Platten-, Zylinder- und Kugelgeometrie beschreiben Carslaw & Jäger [77] sowie Grigull [78]:

$$\text{Platte:} \quad \dot{Q} = \lambda \cdot A \cdot \frac{T_i - T_a}{r_a - r_i} \quad (2.41)$$

$$\text{Zylinder:} \quad \dot{Q} = \lambda \cdot \frac{2l\pi(T_i - T_a)}{\ln(r_a) - \ln(r_i)} \quad (2.42)$$

$$\text{Kugel:} \quad \dot{Q} = \lambda \frac{4\pi(T_i - T_a)}{r_i^{-1} - r_a^{-1}} \quad (2.43)$$

Die Wärmeleitfähigkeit lässt sich somit bei bekanntem Wärmestrom  $\dot{Q}$  aus den gemessenen Temperaturen der Wärmeeintrittsfläche bzw. -austrittsfläche ( $T_a$ ,  $T_i$ ), deren Radien ( $r_a$ ,  $r_i$ , für Platte Abstand  $x = r_a - r_i$ ) und der Kontrollfläche (für Platte =  $A$ , für  $l$  = Zylinderlänge) berechnen.

Nachteile der Methode:

- sehr hoher apparativer Aufwand zur Kompensation von Randeffekten durch Zusatzheizungen notwendig
- lange Wartezeit bis das stationäre Temperaturfeld in der Messzelle ausgebildet ist
- schwierige Messfehlerabschätzung durch nicht erfassbare Wärmeverluste an den Messzellenberandungen
- der durch den notwendigen Temperaturgradienten erzeugte Konvektionseinfluss ist nur schwer detektierbar und nur teilweise mit hohem apparativen Aufwand zu kompensieren

### 2.3.1.2 Instationäre Verfahren

Im Gegensatz zu den stationären Verfahren nutzen diese Methoden den transienten Wärmestrom zwischen zwei Kontrollflächen unterschiedlicher Temperatur aus. Wird eine der Kontrollflächen aufgeheizt, führt dies zur Ausbildung eines zeitlich veränderlichen Temperaturfeldes zwischen den Flächen.

Nähere Informationen zur theoretischen Herleitung dieser Methode geben z.B. Greger [79] und Manderia [80]. Für den eindimensionalen Fall in einer Zylindergeometrie mit linienförmiger Wärmequelle verkürzt sich die Fourier'sche Differentialgleichung Gl. (2.39) unter Voraussetzung eines isotropen Messfluids mit interner Wärmequelle auf die Gleichung [78]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\dot{q}_V}{\rho \cdot c_p}. \quad (2.44)$$

Nach Carslaw und Jäger [77] sowie Grigull [78] lässt sich das zeitliche Verhalten des Temperaturfeldes im radialen Abstand  $r$  von der linearen Wärmequelle anhand der Beziehung Gl. (2.45) beschreiben.

$$T(r,t) = T_0 + \frac{\dot{q}}{4\pi\lambda} \cdot Ei\left(-\frac{r^2}{4 \cdot a \cdot t}\right) \quad (2.45)$$

$$\text{mit } Ei(-u) = \int_u^\infty \frac{e^{-u}}{u} du, \quad u = \frac{r^2}{4 \cdot a \cdot t} \quad \text{und } T_0 = 273.15 \text{ K} \quad (2.46)$$

Zur Lösung des Exponentialintegral  $Ei(-u)$  kann dieses in Form einer unendlichen Reihe dargestellt werden:

$$Ei(-u) = \gamma + \ln(u) - \frac{u}{1 \cdot 1!} + \frac{u^2}{2 \cdot 2!} - \frac{u^3}{3 \cdot 3!} + \dots \quad (2.47)$$

Hierbei ist  $\gamma = 0.577215\dots$  die Eulerkonstante.

Grigull [78] führt für den dimensionslosen Ausdruck  $u^{-1}$  die Fourier-Zahl  $Fo$  ein, die das Verhältnis von geleiteter zu gespeicherter Wärme wiedergibt.

$$Fo = \frac{4 \cdot a \cdot t}{r^2} = \frac{4 \cdot t \cdot \lambda}{c_p \cdot \rho \cdot r^2} \quad (2.48)$$

Im Falle kleiner Messstellenradien  $r$  und großer Zeiten  $t$  (bzw. großer Fourier-Zahlen) verlieren die Reihenglieder  $-1^n \cdot u^n / (n \cdot n!)$  an Bedeutung und Gl. (2.45) geht über in die Näherungsgleichung

$$T(r, t) = T_0 + \frac{\dot{q}}{4\pi\lambda} \cdot \ln(Fo - \gamma), \quad (2.49)$$

die den linearen Temperaturverlauf der Geraden im halblogarithmischen  $T - Fo$  Diagramm beschreibt.

Nach der theoretischen Herleitung gilt dieses rein logarithmische Näherungsgesetz erst ab

$$Fo \geq 50 \quad (2.50)$$

mit einer Genauigkeit von 99 % [79].

Für den Fall, dass die Temperaturleitfähigkeit  $a$  der Probe zur Berechnung der  $Fo$ -Zahl nach Gl. (2.48) nicht zur Verfügung steht, wird die Temperatur  $T$  am Hitzdraht zu zwei verschiedenen Zeitpunkten  $t$  im Gültigkeitsbereich der Gl. (2.49) bestimmt:

$$T(r, t_1) = T_0 + \frac{\dot{q}}{4\pi\lambda} \cdot \left[ \ln\left(\frac{4 \cdot a \cdot t_1}{r^2}\right) - \gamma \right] \quad (2.51)$$

$$T(r, t_2) = T_0 + \frac{\dot{q}}{4\pi\lambda} \cdot \left[ \ln\left(\frac{4 \cdot a \cdot t_2}{r^2}\right) - \gamma \right] \quad (2.52)$$

Unter der Verwendung kleiner Temperaturgradienten während der Messung kann die Temperaturleitfähigkeit  $a$  für beide Messpunkte als annähernd konstant betrachtet werden. Nach der Subtraktion der Gl. (2.51) von der Gl. (2.52) ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit aus der ermittelten Steigung und der eingesetzten, zeitlich konstanten spezifischen Heizleistung  $\dot{q} = \dot{Q}/l$  anhand der Beziehung

$$\lambda = \frac{\dot{q}}{4\pi} \cdot \frac{\ln(t_2/t_1)}{T_2 - T_1}. \quad (2.53)$$

Somit ist es mit Gl. (2.53) möglich die Wärmeleitfähigkeit unabhängig vom Abstand  $r$  und von der Temperaturleitfähigkeit  $a$  über den Temperaturanstieg einer axialen Linie zu bestimmen.

Das am häufigsten eingesetzte instationäre Messverfahren ist die Hitzdrahtmethode [79, 81]. Das Messprinzip selbst ist einfach (Bild 2–2). Ein entlang der Mittelachse einer zylindrischen Zelle gespannter, möglichst dünner Hitzdraht wird zum Zeitpunkt  $t_0$  mit einer konstanten Heizleistung aufgeheizt. Während nur ein kleiner Teil der am Draht generierten Heizleistung allein zu dessen Erwärmung notwendig ist, erwärmt der erheblich höhere Anteil das den Draht umhüllende Medium. Der hierdurch induzierte Temperaturanstieg des Heizdrahtes hängt direkt von der Wärmeleitfähigkeit der Probe in der Messzelle ab.

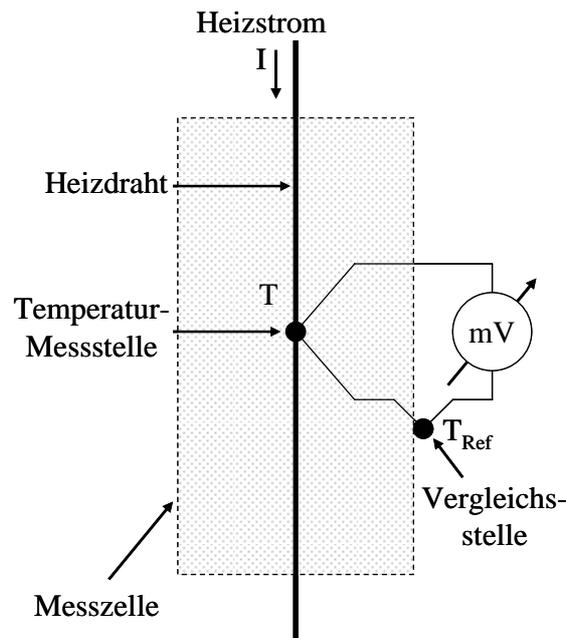


Bild 2–2: Schematische Skizze der Hitzdrahtmethode [79]

Die in der Literatur aufgeführten Hitzdraht- bzw. Heißdraht-Methoden für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit können grob nach der Art der Temperaturerfassung an der linearen Heizquelle, dem Aufbau der Heizquelle und der Dimensionierung bzw. Ausrichtung der Messzelle klassifiziert werden. Diese Kriterien richten sich wiederum nach den physikalischen und chemischen Eigenschaften der zu untersuchenden Medien (z.B. fest, flüssig, gasförmig) sowie den Umgebungsbedingungen (Druck, Temperatur).

Bei der Untersuchung von Gasen und niedrig- bis mittelviskosen Flüssigkeiten ist der Hitzdraht möglichst dünn und zugleich ein hochempfindlicher Temperatursensor. Dies ermöglicht kurze Anlaufzeiten bis das logarithmische Näherungsgesetz Gl. (2.50) gilt. Hierdurch bleibt der auswertbare Zeitbereich ausreichend lang, bevor zusätzliche Wärmetransportvorgänge durch thermische Konvektion oder Wärmestrahlung einsetzen. Als Drahtmaterialien werden hier Metalle mit hohem Temperaturkoeffizienten und spezifischen Widerständen wie z.B. Platin verwendet. Um der Theorie der unendlich langen linearen Heizquelle näher zu kommen und Randeffekte durch die Verzerrung des Temperaturfeldes an den Drahtenden aufgrund zweidimensionaler Wärmeleitung zu reduzieren, werden in manchen Messsystemen spezielle

Widerstandsmessbrücken mit Differenzschaltungen zweier unterschiedlich langer Heizdrähte genutzt [87, 88]. Eine weitere Lösung für diese Problematik bieten z.B. Gilliam et al. [82] an. Hier sind die Kontaktdrähte für die eigentliche Messung des Spannungsabfalls in einem größeren Abstand von den Befestigungspunkten des linearen Heizdrahtes aufgeschweißt.

Da bei hochviskosen und festen Proben die Verwendung sehr dünner Heizdrähte Probleme bereitet und der Einfluss thermischer Konvektion kaum oder gar nicht vorhanden ist, werden häufig etwas stärkere Drähte aus einer Widerstandslegierung mit sehr geringem Temperaturkoeffizienten eingesetzt. Die Temperaturmessung wird dann z.B. mit Thermoelementen realisiert, deren Messspitzen fest mit dem Heizdraht verbunden sind. Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit diverser höherviskoser und fester Lebensmitteln hat sich ein Messfühler mit linearer Heizquelle (*line heat source probe*) bewährt [83]. Bei dieser Technik integriert man prinzipiell eine elektrisch isolierte Heizdrahtschleife zusammen mit dem Temperaturfühler in ein dünnes, unten verschlossenes Metallröhrchen oder einer Hohnadel [45, 46].

Die Untersuchung elektrisch leitfähiger Medien wie z.B. elektrolytische Lösungen fordert entweder die elektrische Isolation des Heizdrahtes sowie aller weiteren elektrischen Kontakte in der Messzelle [84] mit der Berücksichtigung entsprechender Korrekturfaktoren für die Isolationsschicht oder den Einsatz einer komplexen AC-AC-Wechselstrommessbrücke [85] an Stelle einer Gleichstrommessbrücke.

Vorteile der instationären Methoden [79]:

- kurze Messzeiten, da kein stationärer Temperaturgradient im Kontrollvolumen ausgebildet werden muss
- die Wärmeleitfähigkeit der Probe kann direkt aus dem instationären Verlauf des Temperaturanstiegs bestimmt werden
- geringerer apparativer Aufwand, da zum Beispiel Zusatzheizungen zur Nachbildung des Temperaturfeldes in der Messzelle wie bei der stationären Methode entfallen
- leichtere Abschätzung des Wärmetransports in die Messzellenumrandung durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung sowie deren Verringerung durch geeignete konstruktive Maßnahmen
- kleine Temperaturgradienten und kurze Messzeiten reduzieren den Einfluss thermischer Konvektion

## 2.3.2 Messsysteme zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit unter Hochdruckeinfluss

Im Laufe des letzten Jahrhunderts wurden zahlreiche Messsysteme zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in unterschiedlichsten Medien unter hohen Drücken entwickelt und eingesetzt. Tabelle 2–1 gibt hierzu auszugsweise einen Überblick.

### 2.3.2.1 Stationäre Koaxialzylinder- und Parallelplattenmethoden

Bereits 1923 war Bridgman [56] einer der Pioniere auf dem Gebiet der Hochdruck-Wärmeleitfähigkeitsmesstechnik. Bis dahin verwendete stationäre Wärmeleitfähigkeitsmesssysteme waren aufgrund ihres komplexen Aufbaus und Größe nicht ohne gravierende konstruktive Änderungen im dimensional stark limitierten Innenraum verfügbarer Hochdruckbehälter implementierbar. In der von ihm verwendeten konstruktiv sehr aufwendigen stationären Koaxialzylindermethode für Drücke bis ca. 1200 MPa kommen Kupferzylinder zum Einsatz, wobei der innere elektrisch axial beheizt wird und der äußere sehr engen Kontakt zur Innenwand des über ein Wärmebad auf konstanter Temperatur gehaltenen Druckbehälters hat. Die Temperaturmessung erfolgt über mehrere Thermoelemente in den Kupferzylindern in der Nähe der Flüssigkeitsschichten. Zur Reduzierung der Einflüsse thermischer Konvektion wurde ein sehr dünner Ringspalt von 0.4 mm gewählt, was zusätzlich die Zeiten für die Ausbildung des thermischen Gleichgewichts in der Probe auf ca. 10 Minuten verkürzt. Sehr dünne Ringe aus Neusilber gewährleisten einerseits die Einhaltung des geringen Abstands zwischen Innen- und Außenzylinder und begrenzen andererseits die Wärmeleckströme zwischen ihnen. Für den Druckausgleich zwischen der Probe und dem Druckübertragungsmedium (z.B. Petroleumether) sorgt ein mit dem Ringspalt verbundener Proben-Reservoirebalg. Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit dieser Methode erfordert die Berücksichtigung zahlreicher Korrekturfaktoren wie z.B. die druck- und temperaturabhängigen Änderungen der Messzellendimensionen, der elektrischen Heizleistung oder die Wärmeleckströme von den Zylindern in die Druckübertragungsflüssigkeit sowie den zusätzlichen Wärmetransport zwischen den Kupferzylindern mittels Strahlung. Neben Wasser wurden Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol und Toluol vermessen. Bridgmans Messergebnisse bilden jahrzehntelang eine Referenzbasis für nachfolgende Wärmeleitfähigkeitsmesssystementwicklungen.

Das von Lawson [57] 1959 eingesetzte Messverfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von reinem Wasser bis 800 MPa basiert prinzipiell auf Bridgmans Methode, enthält jedoch einige Verbesserungen in der Konstruktion und den Fehlerabschätzungen. Hinsichtlich der Messung mit Wasser ergeben sich bei niedrigen Drücken Abweichung von ca. 3 % gegenüber Bridgmans Ergebnissen, während bei höheren Drücken der relative Anstieg der Messwerte von Lawson progressiv stärker zunimmt.

Weitere Messungen von Riedel [86] an organischen Flüssigkeiten bei Umgebungsdruck zeigten ebenfalls erhebliche Differenzen gegenüber Bridgmans Daten auf. Die Ursache hierfür liegt anscheinend darin, dass Bridgman Fehlerkorrekturfaktoren annimmt, welche sich auf eine gemittelte Wärmeleitfähigkeit der zu untersuchenden Medien von ca. 0.35 W/mK beziehen [86]. Während seine gemessenen Werte für Wasser um 2-3 % zu niedrig gegenüber neueren Messergebnissen bei Umgebungsdruck liegen, sind die für organische Flüssigkeiten mit geringerer Wärmeleitfähigkeit um ca. 14 % zu hoch.

In der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts kommen mehr und mehr konstruktiv einfacher zu realisierende instationäre Methoden zum Einsatz. Trotzdem finden die stationären Zweiflächenmethoden weiterhin ihre Anwendung bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bei Drücken bis zu 100 MPa in z.B. elektrisch leitenden Flüssigkeiten. Da hier der eigentliche Probenraum zwischen den Metallflächen (meist chemisch beständige Materialien) liegt, können Kontakte zur elektrischen Heizquelle und somit Störeinflüsse erheblich einfacher verhindert werden als bei Heißdrahtmethoden.

El'darov [70] bestimmte mit einer relativen Koaxialzylindermethode die Wärmeleitfähigkeit von wässrigen KCl-NaCl-CaCl<sub>2</sub>-Lösungen bis 50 MPa bei hohen Temperaturen bis zu 573.15 K und einer Messgenauigkeit von  $\pm 1.6$  %. Abdulagatov et al. [40, 41] verwenden eine Parallelplattenmethode für die Untersuchung diverser wässriger Salzlösungen bei Drücken bis zu 100 MPa in einem ebenfalls sehr hohen Temperaturbereich bis 473.15 K mit einer angegebenen Genauigkeit von  $\pm 1.6$  %.

### 2.3.2.2 Instationäre Hitzdrahtmethoden

Dietz et al. [85] entwickelten für die präzise Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen und Drücken bis 350 MPa in stark polaren Lösungsmitteln wie z.B. Wasser eine Messapparatur mit AC-AC-Wechselstrommessbrücke mit der Differenzdrahtmethode. Eine Beheizung des nicht isolierten Heizdrahtes mit Gleichstrom führt in diesen Flüssigkeiten offenbar zur Ausbildung störender elektrischer Felder um den Draht, welche eine genaue Wärmeleitfähigkeitsmessung teilweise unmöglich machen soll.

Menashe und Wakeham [87] stellen 1981 ein Wärmeleitfähigkeitsmesssystem für Drücke zwischen 20 und 500 MPa zur Vermessung von diversen Alkanen vor, welches ebenfalls mit der Differenzdrahtmethode, aber einer automatischen Gleichstrommessbrücke arbeitet. In den darauf folgenden Jahren wird die Methode noch verfeinert und durch theoretische Fehlerabschätzungen zum Wärmetransport über Strahlung eine Messgenauigkeit von  $\pm 0.3$  % für die untersuchten Flüssigkeiten wie Toluol prognostiziert [88].

Wakeham und Zalaf [89] entwickeln auf der Basis dieses Messsystems eine Version zur Untersuchung elektrisch leitfähiger oder polarer Lösungsmittel unter hohen Drücken bis 700 MPa.

Hierbei überzieht man den Heizdraht aus Tantal mit einer sehr dünnen galvanisch aufgetragenen Schicht aus Tantaloxid, welche hohe Isolationseigenschaften besitzt [84]. Diese Verfahrensweise erweist sich aber als äußerst aufwendig, da zahlreiche Schritte inklusive einer chemischen Politur des dünnen Tantaldrahtes notwendig sind. Mit den chemisch beständigen Messzellen wurden später z.B. Mixturen aus Benzol und 2,2,4-Trimethylpentan unter Hochdruckeinfluss bis 350 MPa analysiert [90].

Nagasaka et al. [69] berichten über Wärmeleitfähigkeitsmessungen in bis zu 0.5 molaren wässrigen NaCl Lösungen bis 40 MPa. Für den isolierten Heizdraht wird ein Platindraht mit Polyesterüberzug herangezogen, welcher standardmäßig für Widerstandsthermometer Anwendung findet.

Richmond, Nilsson und Sandberg [91] messen die Wärmeleitfähigkeit diverser Schmiermittel bis 1.5 GPa, wobei ein kurzer Gleichstromimpuls den Pt-Draht erhitzt und eine Wechselstrombrücke die Temperaturänderungen detektiert. Mit einem leicht konfigurierbaren Messaufbau werden später noch Stoffe wie z.B. Glycerin untersucht [92].

Allgemein liegen die Drahtdurchmesser bei diesen Methoden im Bereich zwischen ca. 7 und 40  $\mu\text{m}$ , was in der Praxis die Herstellung der Sensoren und deren Handhabung deutlich erschwert.

Denys et al. [45] setzen für ihre Messungen in hochviskosen Apfelbrei und Tomatenpüree bis 400 MPa einen hochdruckmodifizierten linearen Heizquellen-Sensor ein, bei der die Temperatur der isolierten Heizdrahtschleife im verschlossenen Metallröhrchen über ein Thermoelement erfasst wird. Allerdings erfordert der Sensor eine Kalibrierung in einem Agar-Wassergel bezüglich der aus der Literatur als Funktion von Druck und Temperatur bekannten Wärmeleitfähigkeitswerte für Wasser, um entsprechende Korrekturfaktoren zu erhalten. Hierbei geht man davon aus, dass die Viskosität der Flüssigkeit deren Wärmeleitfähigkeit nur sehr gering beeinflusst.

Ramaswamy et al. [46] verwenden für ihre Messungen bis 700 MPa in flüssigen Lebensmitteln wie Apfelsaft, Canolaöl und Honig ebenfalls diese Methode mit dem Unterschied, dass die Kalibrierung direkt mit Wasser durchgeführt wird. Nach ihren Ausführungen kann durch die Wahl einer kleinen Heizleistung das Eintreten freier Konvektion zeitlich hinausgezögert und so eine ausreichend lange Messzeit realisiert werden.

### 2.3.2.3 Auswahl der Messmethode

Aufgrund der genannten Vorteile, ihrer leichteren Implementierbarkeit in Hochdruckautoklaven und der Vorgabe, die Wärmeleitfähigkeit vor allem leichtviskoser Flüssigkeiten unter Hochdruckeinfluss zu untersuchen, fällt die Entscheidung auf die Verwendung der instationären Heizdrahtmethode. Da solche Messgeräte noch nicht kommerziell erhältlich sind, muss am Lehrstuhl erst ein entsprechendes *in-situ* Messsystem entwickelt und aufgebaut werden.

Als Vorlage diente hierzu eine Wärmeleitfähigkeitsmeseinrichtung, die eigentlich für den Einsatz unter Mikrogravitationsbedingungen bei Umgebungsdruck im Rahmen einer Dissertation [79] am ZARM Bremen entwickelt wurde und dem Lehrstuhl als Muster zur Verfügung stand.

Tabelle 2–1 Vergleich Hochdruck-Wärmeleitfähigkeits-Messsysteme

Quelle	Methode	untersuchte Flüssigkeiten	Druckbereich [MPa]	Temperaturbereich [K]
Brigdman (1923) [56]	Koaxialzylinder	Wasser und andere (organische) Lösungsmittel	1200	303.15 u. 348.15
Lawson (1959) [57]	Koaxialzylinder nach Bridgman, modifiziert	Wasser, Silikonöl	800	303.15 - 413.15
Dietz (1981) [85]	instationär, Hitzdraht, AC-AC	Wasser	350	303.15 - 523.15
Menashe (1981) [87]	instationär, Hitzdraht	k.A.	20-500	308.15 - 363.15
Nagasaka (1983) [69]	instationär, Hitzdraht, elektr. isoliert	wässrige NaCl-Lösungen	40	273.15 - 353.15
Richmond (1984) [91]	instationär, Hitzdraht, DC-AC	diverse Schmiermittel	1500	293.15 - 383.15
Wakeham (1986) [89]	instationär, Hitzdraht, elektr. isoliert	k.A.	700	300.15 - 400.15
Abdulagatov (1994, 1999) [40, 41]	stationär, Parallel-Platten	wässrige NaCl-u. KCl Lösungen	100	293.15 - 373.15
Mensah-Brown (1994) [90]	instationär, Hitzdraht, elektr. isoliert	Benzol-Trimethylpentane Mischungen	350	313.15 - 344.15
Denys (1999) [45]	instationär, Hitzdraht, modifiziert	Tomatenpaste, Apfelmus	400	303.15 u. 338.15
El'darov (2002, 2006) [70, 93]	Koaxialzylinder	wässrige Salzlösungen Lösungen	50	273.15 - 573.15
Ramaswamy et al. (2007) [46]	instationär, Hitzdraht, modifiziert	diverse flüssige Lebensmittel	700	298.15

## 3 Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden die zu untersuchenden Proben näher spezifiziert und der Aufbau des Hochdruckwärmeleitfähigkeit-Messsystems inklusive der Kalibrierung und Fehlerabschätzung beschrieben.

### 3.1 Materialien

#### 3.1.1 Pflanzenöle

Die Auswahl von Pflanzenölen als Messsubstanz beruht darauf, dass diese stofflich mit bereits unter Hochdruckeinfluss untersuchten kurz- und langkettigen Kohlenwasserstoffen [60, 61, 62] verwandt sind, woraus sich evtl. ein Einfluss der steigenden Komplexität der molekularen Struktur auf die Wärmeleitfähigkeit ableiten lässt (siehe Modelle von McLaughlin et al., 2.2.1). Sie stellen außerdem ein reales Lebensmittel bzw. einen Lebensmittelinhaltsstoff dar und üben aufgrund ihrer elektrisch isolierenden und unpolaren Eigenschaften keine Störeinflüsse auf das Messsignal aus. In Verbindung mit Untersuchungen von Först [27] zum Viskositätsverhalten von Ölen unter Hochdruckeinfluss sowie Arbeiten von Pehl [1] und Kapranov [16] für den druckinduzierten Phasenübergang in Pflanzenölen stehen somit weitere Informationen zur thermodynamischen Charakterisierung von Hochdruckprozessen zur Verfügung.

Die vier ausgewählten Pflanzenöle unterscheiden sich neben der Dichte hauptsächlich in ihrer Fettsäurezusammensetzung hinsichtlich der ein- und mehrfach ungesättigten Fettsäuren  $C_{18:1}$  (Ölsäure),  $C_{18:2}$  (Linolsäure) und  $C_{18:3}$  (Linolensäure) sowie  $C_{18:1}$ -OH (Rizinolsäure), um deren Einfluss auf die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit zu analysieren.

Die Oliven-, Lein- und Distelöle entsprechen einer kommerziellen Standardqualität und wurden zur näheren Spezifizierung im Vorfeld gaschromatographisch bezüglich ihrer Fettsäurezusammensetzung (Methode: VDLUFA, III, 5.6.2 / DGF C-VI 11e, ZIEL, TU München) untersucht. Die Daten für das Rizinusöl entsprechen dem Chargenanalyseprotokoll des Herstellers (Methode: PH.EUR 5.0). Die Dichten der Öle bei 293.2 K sind mittels Biegeschwing-Densitometer mit einer Messgenauigkeit von  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup> bestimmt worden. Da das verfügbare Messsystem zu diesem Zeitpunkt keine Dichteuntersuchungen bei anderen Temperaturen ermöglichte, wurden die Werte für  $d\rho/dT$  von Acosta et al. [94] herangezogen, um die Dichten der Öle bei den anderen Temperaturen abzuschätzen. Die Berechnungen der molekularen Massen der Öle erfolgte anhand der Fettsäurezusammensetzung mit der Methode von Halverson et al. [95]. Die Ergebnisse der Spezifizierung sind in Tabelle 3–1 zusammengefasst.

Tabelle 3–1: Fettsäurezusammensetzung, Dichten und molare Massen der untersuchten Pflanzenöle bei 293.15 K

Öl	$\rho$	$d\rho/dT$	$M$	Fettsäurezusammensetzung (g/100 g Gesamtfettsäuren)						
	kg·m <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup> kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup>	g·mol <sup>-1</sup>	C <sub>16</sub>	C <sub>16:1</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>	andere
Olive <sup>a)</sup>	912.7	-554.1	874.8	11.6	0.8	3.7	75.3	6.7	0.7	0.1
Distel <sup>b)</sup>	922.8	-629.7	872.3	5.6	0.1	2.3	10.9	79.1	0.2	0.0
Leinsamen <sup>c)</sup>	927.7	-641.9	871.8	5.0	0.0	3.5	16.3	15.2	58.7	0.0
Rizinus <sup>d)</sup>	959.2	-648.4	923.3	1.2	0.0	1.1	3.3	5.7	0.6	87.6 Rizinsäure

a): Natives Olivenöl extra, Cantinelle, Aldi Süd, Deutschland, MHD 02.10.2006

b): Distelöl, Brökelmann+Co Oelmühle GmbH, Hamm, Deutschland, 20.09.2007

c): Speise-Leinöl, Schneekoppe GmbH, Deutschland, MHD 28.08.2006

d): Rizinusöl, nativ, W429, PZN 0466804, Caesar & Lorenz GmbH, Deutschland, 03/2007

### 3.1.2 Ethanol-Rizinusöl-Gemische

Als weitere Probensubstanzen werden Ethanol-Rizinusöl-Gemische ausgewählt. Die Charakterisierung der thermofluidodynamischen Vorgänge in einer Multifunktionshochdruckanlage (Mini- und MicroFoodlabs, Stansted Fluidpower, Stansted/Essex, UK) im Labormaßstab, in der das Gemisch in einer Konzentration von ca. 80/20-Vol% (Ethanol/Rizinusöl) als Druckübertragungsmedium benutzt wird, erfordert unter anderem die Kenntnis der Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit. Die Variation der Konzentration von reinem Ethanol bis zu reinem Rizinusöl ermöglicht weiterhin Aussagen über die Anwendbarkeit hochdruckadaptierter Wärmeleitfähigkeitsmodelle (siehe Kapitel 2.2) und den Einfluss der steigenden molekularen Komplexität (Ethanol → Rizinusöl) der Gemische auf die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und weiterer Koeffizienten (siehe Modelle von McLaughlin et al., 2.2.1).

Für die Zubereitung der Alkohol-Öl-Mischungen in verschiedenen Massenanteil-Konzentrationen werden Ethanol zur Analyse (VWR) mit einer Reinheit  $\geq 99.9\%$  und Rizinusöl (Caelo, W429, siehe Kapitel 3.1.1) verwendet. Die Dichten der Mischungen sind bei 293.15 K ebenfalls mittels Biegeschwing-Densitometer mit einer Messgenauigkeit von  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup> bestimmt worden.

### 3.1.3 Zuckerlösungen

Die gewählten wässrigen Zuckerlösungen verschiedener Massenkonzentrationen stellen einfache Lebensmittelmodellssysteme dar, die in ihren Eigenschaften z.B. Frucht- und Fruchtsirupsäften recht nahe kommen. In Verbindung mit den bereits unter Hochdruckeinfluss untersuchten Stoffeigenschaften Dichte [113, 119], thermische Kapazität [119] und Viskosität [27] ermöglicht die Information über die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit ebenfalls eine verbesserte Charakterisierbarkeit thermofluidynamischer Vorgänge in Hochdruckprozessen. Die Variation der Zuckerkonzentration und der Zuckerart (Saccharose, Glukose) soll außerdem Aussagen über die Anwendbarkeit druckadaptierter empirischer Modelle liefern und Einblick auf molekulare Vorgänge hinsichtlich der thermischen Diffusion unter Hochdruckeinfluss geben.

Für die Herstellung der wässrigen Zuckerlösungen kommen kristalline Saccharose bzw. Glukose für biochemische Zwecke (VWR, Darmstadt, D) mit hoher Reinheit (> 99.5 %) sowie deionisiertes Wasser zur Analyse (VWR, Darmstadt, D) zum Einsatz.

### 3.1.4 Literaturdaten der Wärmeleitfähigkeit untersuchter Materialien

Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit des in dieser Arbeit aufgebauten Hochdruck-Wärmeleitfähigkeitsmesssystems und der Entwicklung von Modellen werden für die ausgewählten Proben Literaturdaten bei Umgebungsdruck herangezogen.

#### 3.1.4.1 Pflanzenöle- und Fette

Hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeitsdaten von Pflanzenöle und -fette bei Umgebungsdruck gibt Tabelle 3–2 einen kurzen Überblick. Kaye und Higgins [96] veröffentlichten umfassende Wärmeleitfähigkeitsdaten für Rizinus- und Olivenöl in einem weiten Temperaturbereich, gemessen mit einer Parallelplatten-Methode. Die angegebene Genauigkeit liegt bei ungefähr  $\pm 1$  %. Nowrey und Woodams [97] bestimmten die Wärmeleitfähigkeit von Erdnuss- und Olivenöl ebenfalls mit einer Parallelplatten-Methode und einer geschätzten Genauigkeit von  $\pm 2$  %. Nesvadba [71] nennt einen gemittelten Wert für  $\lambda$  von Olivenöl aus 5 Laboratorien, die im Rahmen des COST93 Projektes gemessen wurden. Weitere Wärmeleitfähigkeitsdaten für verschiedene Öle liefern Qashou et al. [98], Coupland und McClements [99], Hemminger [100], Choi and Okos [75] und Ramaswamy et al. [46].

Der Vergleich der verschiedenen Pflanzenöle in Tabelle 3–2 zeigt, dass die Wärmeleitfähigkeitswerte im Allgemeinen in einer kleinen Spanne zwischen etwa  $0.16$  und  $0.18 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  liegen, mit einem leicht negativen Temperaturkoeffizienten  $d\lambda/dT$ . Die von Ramaswamy et al. [46] gemessene Wärmeleitfähigkeit für Canolaöl (Rapsölvariante) erscheint in Bezug auf den von Choi and Okos [75] angegebenen Wert bzw. die anderen Pflanzenöle unrealistisch hoch zu sein.

Tabelle 3–2..Wärmeleitfähigkeitsdaten einiger Pflanzenöle bei Umgebungsdruck

Öl	$T$ [K]	$\lambda$ [W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	(d $\lambda$ /dT) [mW·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-2</sup> ]	Quelle
Olive	273 - 473	0.1696 - 0.1574	-0.06	[96]
Olive	305 - 311	0.1679 - 0.1627		[97]
Olive	298.2	0.164		[71]
Rizinus	273 - 433	0.183 - 0.1683	-0.09	[96]
Leinsamen	303.2	0.17	-0.21	[100]
Canola	293.2	0.16		[75]
Canola	298.2	0.22 - 0.23		[46]
Mandel	283.2	0.17		[100]
Erdnuss	302.5	0.1679		[97]
Mohnsaat	283.2	0.16		[100]
Sesam	283.2	0.16		[100]
Butter	293.2	0.17		[100]
Baumwollsaat	283.2	0.172		[101]

### 3.1.4.2 Ethanol

Wärmeleitfähigkeitsdaten für Ethanol als Funktion der Temperatur sind z.B. im VDI Wärmeatlas [102] und [78] aufgeführt. Weitere Messergebnisse bei einzelnen Temperaturen findet man in [92, 103]. Auf die in der Literatur allgemein als unsicher bewerteten Umgebungs- und Hochdruckdaten von Brigdman [56] wird nicht zurückgegriffen.

### 3.1.4.3 Wässrige Zuckerlösungen

Die Wärmeleitfähigkeit wässriger Saccharose- und Glukoselösungen im Temperaturbereich zwischen 274.7 und 353.15 K bei Umgebungsdruck und Konzentrationen bis zu einem Massenanteil  $w = 0.6$  (g Zucker/g Lösung) untersuchte z.B. Riedel [86] mit Hilfe einer Koaxialzylindermethode und einer geschätzten Genauigkeit von 1 %. Die Ergebnisse deuten bereits auf einen linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration an gelöstem Zucker und der Wärmeleitfähigkeit der Lösung hin. Außerdem zeigen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Messwerten der Saccharose- und der Glukoselösungen.

Weitere Daten bezüglich der Wärmeleitfähigkeit dieser Zuckerlösungen und eine empirische Funktion Gl. (3.1) zu deren Berechnung sind in [110] aufgeführt ( $T_0 = 273.15$  K).

$$\lambda = A \cdot w + B \quad (3.1)$$

mit

$$A = 5.466 \cdot 10^{-8} \cdot (T - T_0)^2 - 1.176 \cdot 10^{-5} \cdot (T - T_0) - 3.024 \cdot 10^{-3}$$

und

$$B = -7.847 \cdot 10^{-6} \cdot (T - T_0)^2 + 1.976 \cdot 10^{-3} \cdot (T - T_0) + 0.563$$

### 3.2 Mechanischer Aufbau des Hochdrucksystems

Das Kernstück des Messsystems (Bild 3–1) bildet ein vertikal angeordneter temperierbarer Hochdruckautoklav mit einem maximalen Arbeitsdruck von 400 MPa, 28 mm Innendurchmesser und einem Nutzvolumen von ca. 100 ml. Der Hochdruckbehälter wurde komplett am Institut geplant und gefertigt. Details zu den Belastbarkeitsberechnungen sind im Anhang A.1 hinterlegt. Eine motorbetriebene Spindelpresse (Sitec Sieber Engineering AG, CH) generiert den Druck im Autoklaven, wobei das Messmedium zugleich die Druckübertragungsflüssigkeit darstellt. Hierdurch lässt sich eine sonst unter diesen hohen Drücken konstruktiv aufwendige Separation zwischen Druckübertragungsmedium und Probe vermeiden sowie die Druckbehälterabmessungen klein halten. Das geringe Hubvolumen der Spindelpresse von nur 4 ml erfordert neben den Ein- und Ausgangshochdruckventilen (Sitec) ein Zwischenventil zur Erhaltung des Autoklavendrucks während des Nachladevorgangs des Druckerzeugers.

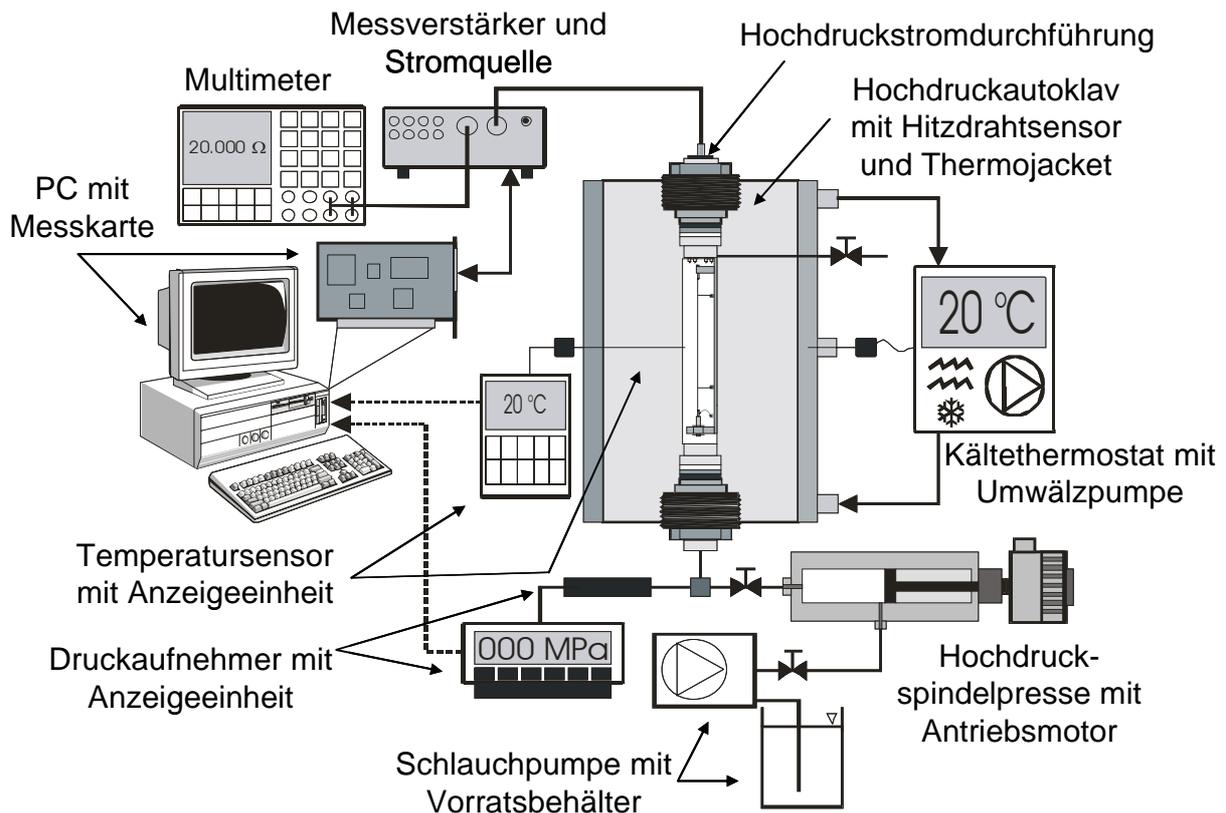


Bild 3–1: Messsystemaufbau

Soweit die Viskosität der Probe nicht zu hoch ist, kann das System mit einer Schlauchpumpe aus dem Vorratsgefäß befüllt werden, ansonsten wird dies mit der Hochdruckspindelpresse durchgeführt. Der Autoklavendeckel enthält eine Hochdruckstromdurchführung (Sitec) in Vierleitertechnik, die den Hitzdrahtsensor in der Druckkammer mit der Messelektronik (Stromquelle, Messverstärker) verbindet.

Alle Teile (Spindelpresse, Rohrleitungen, Fittings, Ventile und Druckkörper usw.), welche mit den Probenmedien in Berührung kommen, sind aus spezifischen Edelstählen bzw. Kunststoffen gefertigt, um eine chemische Beeinflussung weitestgehend zu reduzieren. Die Temperierung des Druckbehälters erfolgt über ein Thermo jacket aus PMMA in Verbindung mit einem Kältethermostaten (P1-C41P, Fa. Thermo, Karlsruhe/D) mit Umwälzpumpe. Es können so Messtemperaturen zwischen ca. -253 und 343 K realisiert werden.

### **3.3 Elektrischer Aufbau und Messtechnik**

#### **3.3.1 Motorbetriebene Spindelpresse**

Eine Klauenkupplung verbindet die Spindelpresse mit Getriebe und Gleichstrommotor. Die Motorsteuerelektronik befindet sich in einem externen Schaltschrank und erlaubt neben der Drehrichtungswahl eine manuelle Drehzahlwahl mittels Mehrgangpotentiometer, wodurch sich der Systemdruck sehr fein justieren lässt. An der Spindelpresse sind Endschalter in doppelter Ausführung angebracht und mit der Motorsteuerelektronik verbunden, um ein sicheres Stoppen des Motorantriebes zu gewährleisten, wenn der über die Spindel bewegte Kolben die jeweilige Endposition im Hochdruckzylinder erreicht.

#### **3.3.2 Druck- und Temperaturüberwachung**

Zur Überwachung der Proben temperatur im Autoklaven wird ein digitales Thermometer (GMH 3250, Greisinger Elektronik GmbH, Regenstauf/D) mit Standard-Mantel-Thermoelement (Typ T Klasse 1 Sensor, TC-Mess- und Regeltechnik GmbH, D) eingesetzt, der in Kombination mit einer speziellen metallischen Hochdruckdichtung seitlich am Druckbehälter eingeschraubt ist und mit der Messspitze in den Innenraum ragt. Das Thermometer ermöglicht neben der direkten Anzeige der Temperatur eine Datenübertragung an den Messrechner über eine serielle Schnittstelle (RS 232). Die Temperatureauflösung beträgt 0.1 K. Die Thermometer-Sensor-Einheit wird dann nochmals mit einem Präzisionsthermometer (P550, Dostmann Elektronik, D) bei Umgebungsdruck kalibriert, welches eine Messgenauigkeit von  $\pm 0.03$  K vorweist. Der Kältethermostat lässt sich weitgehend über den Messrechner via serieller Schnittstelle (RS 232) steuern. Nach Vorgabe der Solltemperatur über das Messprogramm regelt der Thermostat selbständig die Autoklaventemperatur über den im Temperiermantel integrierten Pt100-Messfühler. Den Systemdruck erfasst ein Hochdruck-Messumformer (Typ EBM 6045.V/4-20/7000, EBM Brosa, Tettnang/D) mit einem Strom-Ausgangssignal von 4-20 mA, der an einer digitalen Anzeigeeinheit (GNS 1000 N, Greisinger Elektronik GmbH) angeschlossen ist und eine Messtoleranz von  $\pm 0.25$  % aufweist (bezogen auf den Maximaldruck von 700 MPa). Die Messdaten können ebenfalls online über den Schnittstellenwandler (GRS 485 ISO, Fa. Greisinger) vom Messrechner abgerufen werden.

### 3.3.3 Hitzdrahtsensor

Der vertikal angeordnete Hitzdrahtsensor in Vierleitermesstechnik (Bild 3–2) ist direkt mit der im Deckeldichtungsstopfen integrierten Hochdruckstromdurchführung (Sitec) verbunden. Die Enden des zentrisch in der Hochdruckzelle positionierter Platinheizdrahtes (PT005113, Goodfellow GmbH, Bad Nauheim/D,  $\varnothing$  25  $\mu\text{m}$ ,  $l \approx 110$  mm) sind an kleinen Messinghaken eingelötet. Während eine Halteplatte den oberen Haken fixiert, hängt am unteren freibeweglichen Haken ein kleines Zuggewicht. Dies erweist sich als notwendig, um einerseits ein Reißen des Drahtes während der druck- und temperaturinduzierten dimensional Änderungen (unterschiedliche Kompressibilitäten und Längenausdehnungskoeffizienten der Materialien) der Haltekonstruktion zu verhindern und andererseits den Draht linear gespannt sowie vertikal ausgerichtet zu halten. Das Zuggewicht ist so ausgelegt, dass keine signifikante Dehnung des Drahtes auftritt. Der Einsatz von Zugfedern in ersten Sensorkonstruktionen gestaltete sich als schwierig, da Zugfedern mit den entsprechenden Federkonstanten und möglichst kleinen Abmessungen kommerziell schwer erhältlich sind und die Heizdrähte ständig durch Überbeanspruchung reißen. Außerhalb des Autoklaven kann der Sensor mit dem Zuggewicht nach oben gedreht werden, wobei dieses auf der unteren Platte mit Führungsbohrung aufliegt und der Draht sich entspannt, was eine Beschädigung während Lagerung und Transport verhindert. Eine Edelstahlschiene dient als Abstandshalter und zur mechanischen Befestigung des Sensors am Dichtungsstopfen. Zur Messung des Spannungsabfalls sind zwei Platindrähte in einem Abstand von ca. 80 mm senkrecht auf den Heizdraht befestigt. Damit hier keine Kontaktspannungen aufgrund unterschiedlicher Metalle entstehen, die das Messsignal verfälschen können, wird als Verbindungstechnik Punktschweißen gewählt. Des Weiteren haben die Schweißpunkte einen Abstand von ca. 15 mm zu den Enden des Heizdrahtes, um die Randeffekte (Bildung zweidimensionaler Temperaturfelder) zu reduzieren.

### 3.3.4 Messelektronik

Die eigentliche Messelektronik zur Erfassung des Temperatursignals am Hitzdrahtsensor setzt sich aus Konstantstromquelle, Messverstärker und einem Messrechner mit eingebauter Messwerterfassungskarte (PCI-MIOXE10, National Instruments, München/D) sowie einem Multimeter für Kalibrierungszwecke zusammen.

Die Messwerterfassungskarte enthält 16 analoge Spannungseingänge zur Digitalisierung der Messsignale und zwei analoge Spannungsausgänge. Die Gleichspannungsbereiche für die analogen Ein- und Ausgänge können zwischen 0 und 10 V oder -10 und +10 V konfiguriert werden. Hieraus ergeben sich bei einer 16-bit Auflösung der AD/DA-Wandler kleinstmögliche theoretische Spannungsabstufungen von 152.6  $\mu\text{V}$  bzw. 305.2  $\mu\text{V}$  mit einer maximalen Abtastrate von 100 kHz. Zusätzlich stellt die Karte noch 8 digitale TTL-Kanäle (5 V) bereit, die wahlweise als Ein- oder Ausgänge programmiert werden können.

Standardmäßig werden in der Praxis für Widerstandsthermometer oft Wheatstone-Messbrücken (Bild 3–3, links) eingesetzt. Da solche Messbrücken mit konstanter Spannung betrieben werden, ändert sich während der Messung neben dem elektrischen Widerstand des Pt-Hitzdrahtes auch der Heizstrom, was die Berechnung der am Draht abgegebenen Heizleistung als äußerst schwierig gestaltet. Außerdem muss die Brücke manuell über die Spannungsteilerwiderstände  $R_1$  und  $R_2$  abgeglichen bzw. bei der Ausnutzung eines größeren Heizstrombereiches die Brückenwiderstände  $R_1$  bis  $R_3$  angepasst werden. Um einen möglichst flexiblen und softwaregesteuerten Messablauf zu ermöglichen wurde eine kompakte Hitzdrahtmessbrücke nach Greger [79] gewählt. Die konventionelle Wheatstone-Messbrücke wurde hier zu einer kompakten Messbrücke (Bild 3–3, rechts) rationalisiert. Den Heizstrom liefert eine spannungsgesteuerte Konstantstromquelle mit einem Ausgangsbereich von 0 bis 100 mA, wodurch die nutzbare Heizleistung sehr variabel gewählt werden kann und sich der Wärmeleitfähigkeitsbereich der zu untersuchenden Flüssigkeiten von ca. 0.1 bis ca. 1 W/mK abdecken lässt. Der Abgleich der Messbrücke vor dem Start der Messung erfolgt jetzt über die am Messverstärker angelegte Referenzspannung  $U_{\text{Ref.}}$ . Diese ergibt sich nach dem Ohmschen Gesetz aus dem aus der Kalibrierung bekannten elektrischen Widerstand des Pt-Drahtes  $R_{\text{Pt}}$  und dem gewählten Heizstrom  $I_{\text{H}}$ .

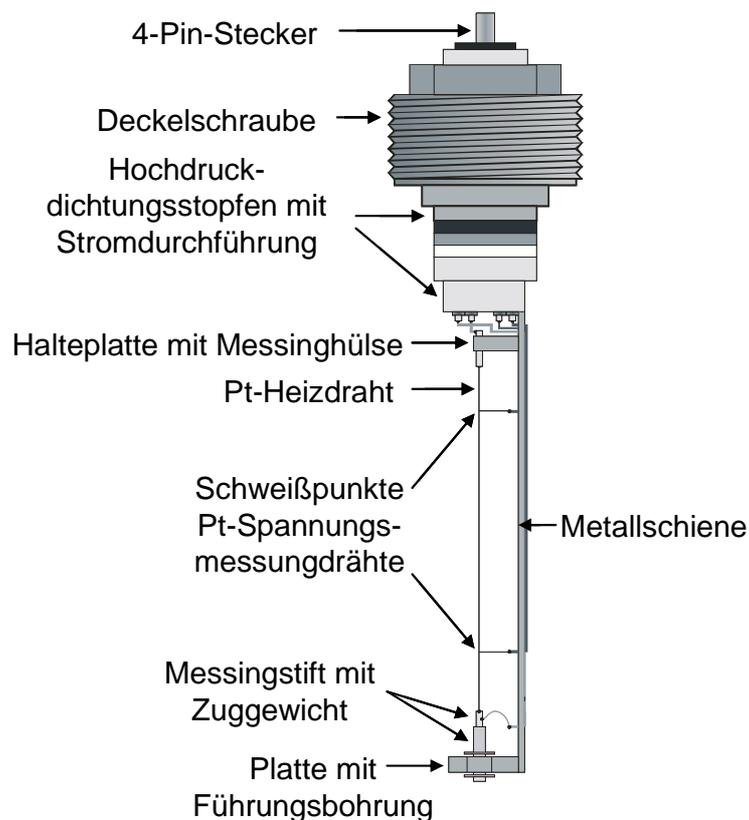


Bild 3–2: Hitzdrahtsensor mit Hochdruckstromdurchführung

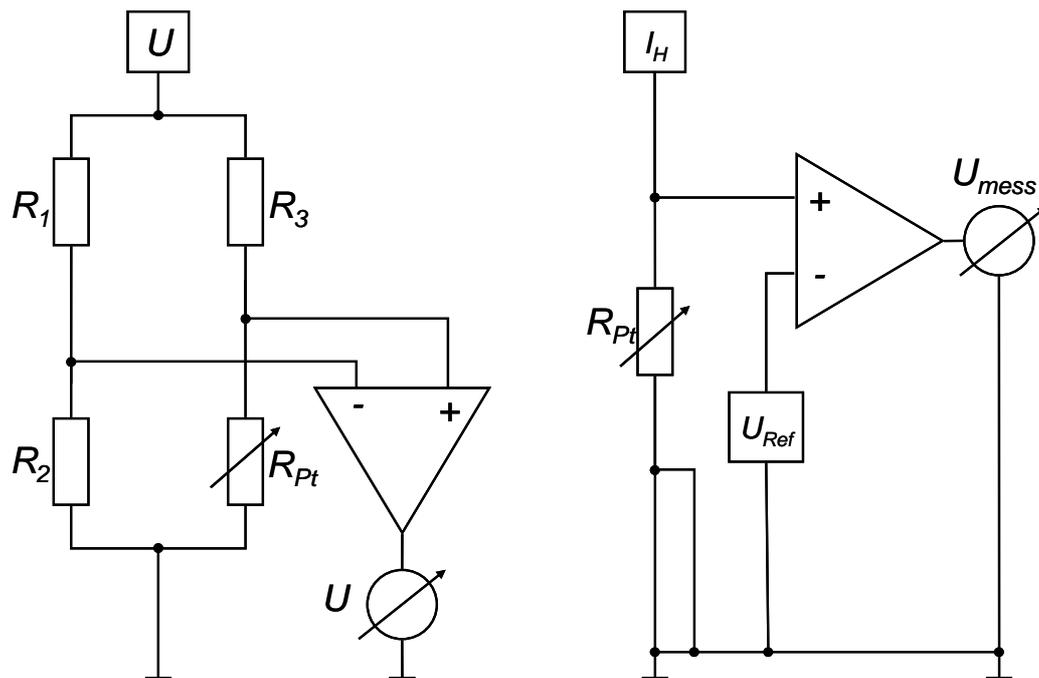


Bild 3–3: Gegenüberstellung der Wheatstone Brücke (links) und der Messbrücke (rechts) nach Greger [79].

In dem von Greger [79] entwickelten Messsystem ist der Hitzdrahtsensor in 4-Leiter-Technik mit der mikrocomputergesteuerten Messbrückenelektronik verbunden. Da hier neben der integrierten Konstantstromquelle und dem Messverstärker auch die digitale Elektronik von nur einer Spannungsquelle versorgt wird, kommt es auf dem Mikrocomputer-Messelektronik-Platine zu einer elektrischen Verbindung zwischen den zunächst getrennt geführten Masseanschlüssen des Hitzdrahtes (Bild 3–3 rechts). Die hieraus resultierende 3-Leiter-Messtechnik stellt kein Problem dar, solange die Kontakt- und Leitungswiderstände der Hitzdraht-Masseanbindung im Verhältnis zum Hitzdrahtwiderstand sehr klein und über die Messzeit stabil bleiben bzw. nur sehr kleine Ströme fließen. Aufgrund der Hochdruck-Stromdurchführungskonstruktion und Steckerverbindungstechnik können aber Verlustwiderstände bis zu 10 Ohm auftreten, was bei den eingesetzten Heizströmen bis zu 0.1 A aber nun zu undefinierbaren Spannungsabfällen auf den elektrisch parallel geschalteten Masseleitungen führt. Zur Realisierung einer reinen 4-Leiter-Messtechnik werden für die Konstantstromquelle und die Verstärkerelektronik jetzt zwei galvanisch getrennte Spannungsquellen eingesetzt. Die Aktivierung des Heizstroms für den Pt-Hitzdraht erfolgt über einen Highspeed-Schalttransistor, den ein ebenfalls mittels Optoelektronik galvanisch getrenntes Triggersignal aus der Messkarte ansteuert. Die Höhe des Heizstroms lässt sich bereits vor dem Start der eigentlichen Messung mit Hilfe einer entsprechenden Steuerspannung aus einer externen Präzisions-Konstantspannungsquelle einstellen. Bild 3–4 zeigt einen prinzipiellen Aufbau der Messelektronik. Zur Bestimmung des temperatur- und druckabhängigen elektrischen Hitzdrahtwiderstands sowie der Temperaturkoeffizienten kann der Sensor mit Hilfe eines 4-fach-Schaltrelais auf ein Präzisionsmultimeter (Modell 8017, Fa. Prema / D) umgeschaltet werden.

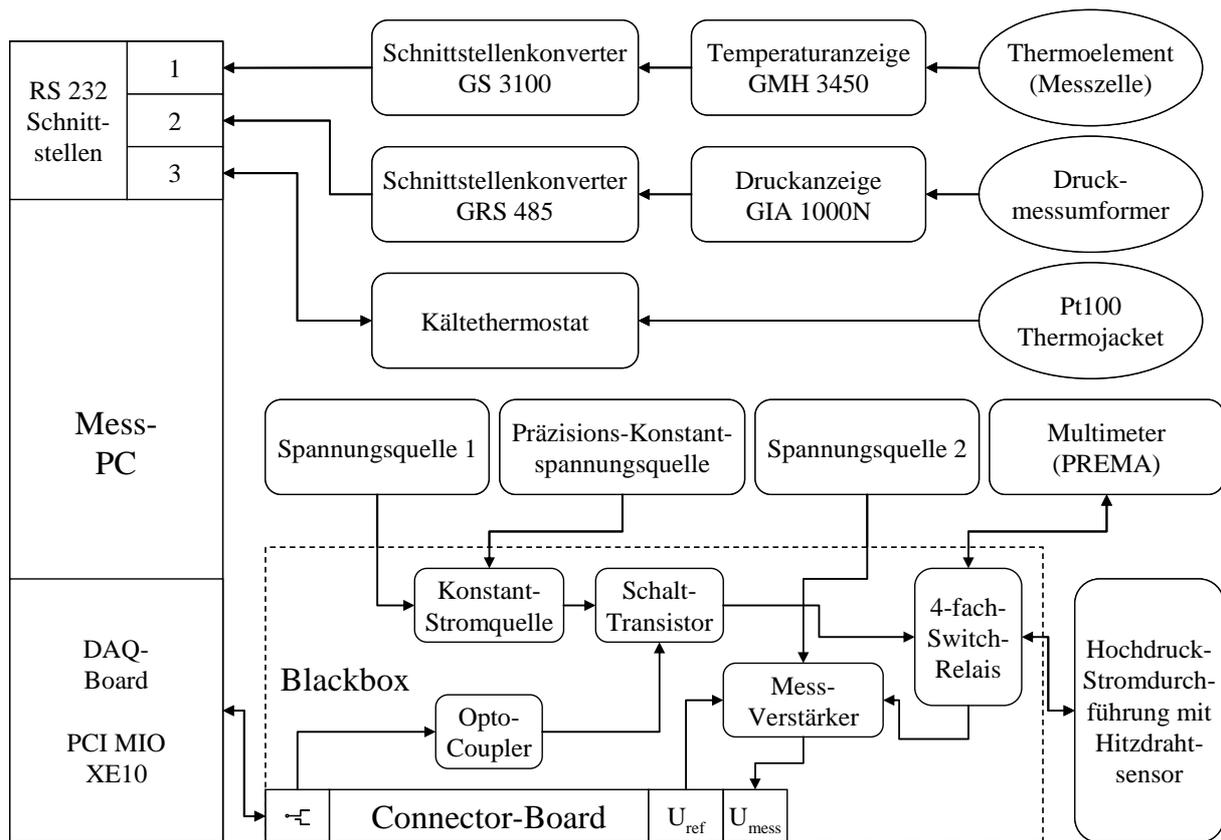


Bild 3–4: Elektronischer Aufbau der Messsystems

### 3.4 Kalibrierung des Messsystems

Da die eingesetzte Messtechnik eine absolute Methode darstellt, muss prinzipiell keine Kalibrierung bzgl. Proben bekannter Wärmeleitfähigkeit durchgeführt werden. Dennoch erfordern die eingesetzten Systemkomponenten eine Kalibrierung mit Präzisionsmessgeräten, um eine möglichst genau Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit nach dem logarithmischen Näherungsgesetz lt. Gl. (2.49) zu gewährleisten. Hierfür benötigt man neben dem zeitlichen Temperaturanstieg die eingesetzte spezifische längenbezogene Heizleistung  $\dot{q}$ .

Analog zu einem Widerstandsthermometer werden die während der Messzeit aufgezeichneten Spannungswerte  $\Delta U_M(t)$  zunächst über die Gleichung

$$\Delta R_{Pt}(t) = \frac{\Delta U_M(t)}{I_H \cdot A_V} \quad (3.2)$$

in einen Widerstandswert  $\Delta R_{Pt}(t)$  überführt. Die Größe  $\Delta U_M(t)$  bezeichnet die zeitabhängige aufgezeichnete Spannungsänderung während der Messung,  $I_H$  den konstanten Heizstrom und den Verstärkungsfaktor  $A_V$  des Messverstärkers.

Mit Hilfe der abgeleiteten Beziehung [79]

$$\Delta T(t) = -\frac{\alpha_{\text{Pt}}}{2\beta_{\text{Pt}}} - (T_{\text{M}} - T_0) - \sqrt{\frac{\Delta R_{\text{Pt}}(t)}{R_{\text{Pt}}^0(p) \cdot \beta_{\text{Pt}}} + \left[ \frac{\alpha_{\text{Pt}}}{2\beta_{\text{Pt}}} + (T_{\text{M}} - T_0) \right]^2} \quad (3.3)$$

lassen sich dann anhand der Temperaturkoeffizienten des Platindrahtes  $\alpha_{\text{Pt}}$  und  $\beta_{\text{Pt}}$ , der Temperatur bei Start der Messung  $T_{\text{M}}$  und dem Drahtwiderstand  $R_{\text{Pt}}^0$  bei  $T_0 = 273.15 \text{ K}$  die Temperaturwerte  $\Delta T(t)$  bezogen auf  $T_{\text{M}}$  berechnen. Die spezifische längenbezogene Heizleistung  $\dot{q}$  ergibt sich aus der Gleichung:

$$\dot{q} = \frac{R_{\text{Pt}} I_{\text{H}}^2}{l_{\text{Pt}}} \quad (3.4)$$

Die Größe  $R_{\text{Pt}}$  bezeichnet den Drahtwiderstand zum Startzeitpunkt der Messung und  $l_{\text{Pt}}$  die relevante Heizdrahtlänge.

Im Folgenden wird auszugswise die Kalibrierung der Systemkomponenten Autoklaveninnenthermometer, Konstantstromquelle, Messverstärker und Heizdrahtsensor erläutert.

### 3.4.1 Kalibrierung des Autoklaventhermometers

Neu eingesetzte Thermoelemente werden zunächst mehrfach dem maximalen Systemdruck ausgesetzt, um einerseits die Zuverlässigkeit der metallischen Hochdruckdichtung zu testen und andererseits mechanisch anfällige Sensoren auszusondern, bevor die zeitintensive Kalibrierung erfolgt. Der Autoklav wird dann bei geöffnetem Deckel mit einem Frostschutzmittel-Wasser-Mix befüllt und der PT100-Sensor des Präzisions-Temperaturmessgerätes mit der Spitze des Thermoelementes in Verbindung gebracht. Über das Temperiersystem können nun Temperaturen im Bereich von ca. 273 K bis 333 K in Schritten von ca. 20 K stabil eingestellt und die Anzeigewerte der Thermometer aufgezeichnet werden. Anhand der graphischen Darstellung der gemessenen Temperaturen in einem Parity-Plot (Bild 3–5) lässt sich die lineare Korrekturfunktion

$$T_{\text{M}} = [0.997 \cdot T_{\text{GMH}} + 0.83] \text{ K} \pm 0.13 \text{ K} \quad (3.5)$$

für die Autoklaveninnentemperatur  $T_{\text{M}}$  ermitteln und die Anzeigewerte des Autoklaveninnenthermometers  $T_{\text{GMH}}$  (GMH 3250, Greisinger Elektronik) entsprechend korrigieren. Aus der Messgenauigkeit beider Thermometer ergibt sich ein absoluter Messfehler von  $\pm 0.13 \text{ K}$  bei einer Darstellungsauflösung von  $\pm 0.1 \text{ K}$ .

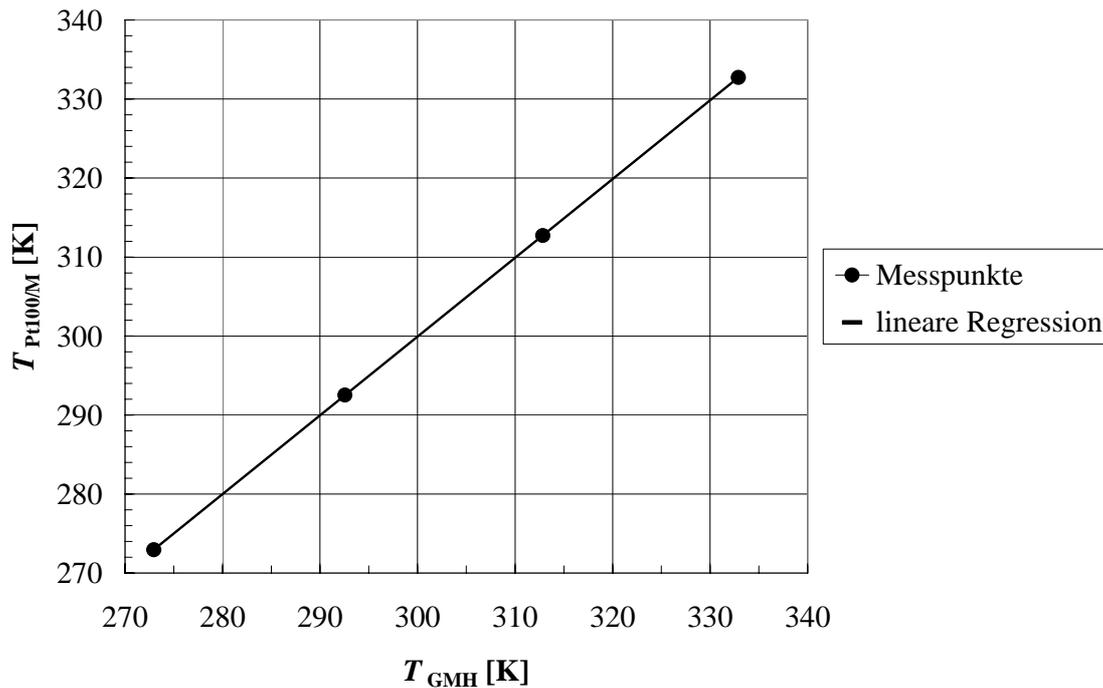


Bild 3–5: Kalibrierfunktion Autoklaveninnenthermometer

### 3.4.2 Kalibrierung der Konstantstromquelle

Zur Kalibrierung der Stromquelle wird diese zur Messung des Gleichstroms an das Präzisions-Multimeter (Modell 8017, Prema) angeschlossen und statt des Hitzdrahtes ein Präzisionswiderstand von  $20 \Omega$  eingesetzt, dessen Wert thermisch deutlich stabiler ist. Mit der externen Spannungsquelle (Digistant, Fa. Burster) werden dann Steuerspannungen im Bereich von 0–10 V in 1 V Schritten generiert und entsprechende Stromwerte zwischen 0 und 100 mA erzeugt. Die graphische Auftragung der gemessenen Stromwerte über die Steuerspannung folgt mit guter Genauigkeit einer linearen Regressionsfunktion.

### 3.4.3 Kalibrierung des Messverstärkers

Da der Verstärkungsfaktor  $A_v$  des eingesetzten Instrumentenverstärkers (AD624, Analog Devices) produktionsbedingt im Rahmen der Spezifikation ca.  $\pm 5 \%$  um den Sollwert von 500 variiert, wird der tatsächliche Wert messtechnisch bestimmt. Hierzu werden mit der Kalibrierquelle (Digistant, Fa. Burster) Gleichspannungen im Bereich von 0–20 mV am Verstärkereingang angelegt und die verstärkten Ausgangsspannungen mit dem Präzisions-Multimeter (Prema) gemessen. Der Verstärkungsfaktor kann so mit einer Genauigkeit von ca.  $\pm 0.05 \%$  definiert werden.

### 3.4.4 Kalibrierung des Pt-Hitzdrahtsensors

Der Platindraht dient zugleich als Heizquelle und Widerstandsthermometer. Deshalb geht der eigentlichen Messung der Wärmeleitfähigkeit die Ermittlung des Drahtwiderstandes  $R_{\text{Pt}}$  sowie seiner Temperaturkoeffizienten  $\alpha_{\text{Pt}}$  und  $\beta_{\text{Pt}}$  als Funktion der Temperatur voraus. Abweichend zu [79] ist zusätzlich noch der Einfluss des Parameters Druck auf diese Parameter zu überprüfen. Deshalb wird die Widerstands-Kalibrierung mit dem Präzisions-Multimeter in einem Temperaturbereich von ca. 273 K bis 333 K bei Drücken bis 400 MPa durchgeführt.

Bild 3–6 zeigt zunächst, dass der Drahtwiderstand  $R_{\text{Pt}}$  bei konstanter Temperatur mit steigendem Druck abnimmt, während die Kurvenverläufe  $R_{\text{Pt}}(T)$  bei den verschiedenen Drücken nahezu parallel verlaufen.

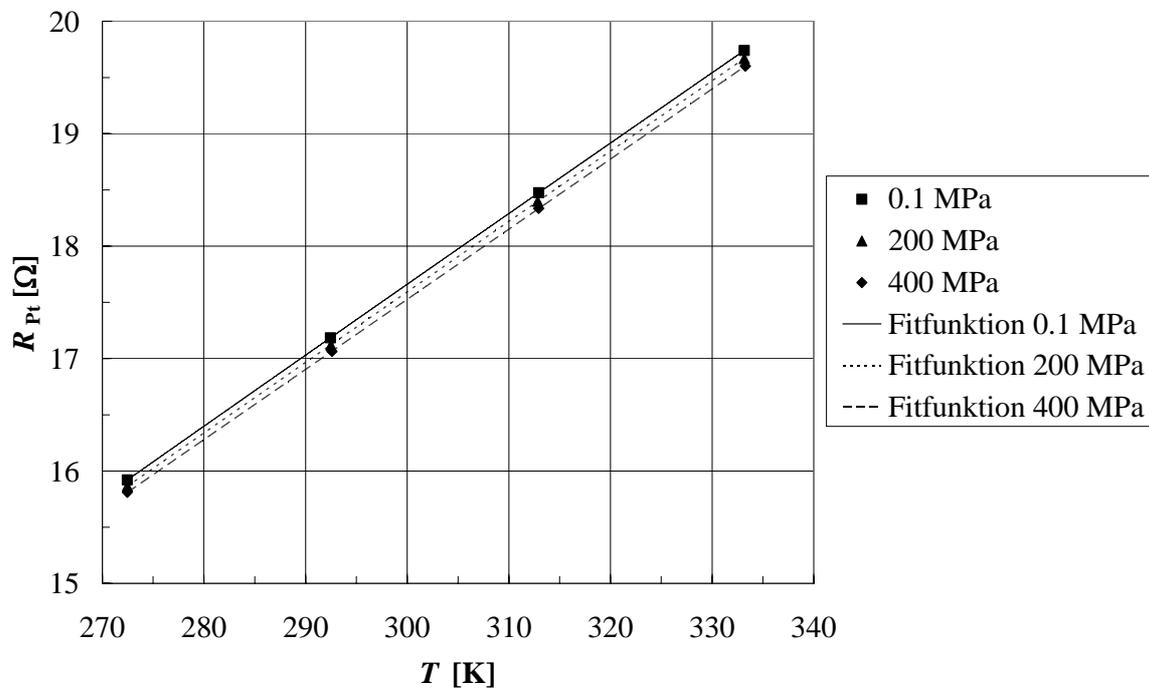


Bild 3–6: Ohmscher Hitzdrahtwiderstand  $f(T)$  bei verschiedenen Drücken

Das thermische Verhalten des ohmschen Widerstands des Pt-Hitzdrahtes kann bei den gewählten konstanten Drücken sehr genau mit Hilfe der quadratischen Regression

$$R_{\text{Pt}}(T) = R_{\text{Pt}}^0 \cdot (1 + \alpha_{\text{Pt}} \cdot (T - T_0) + \beta_{\text{Pt}} \cdot (T - T_0)^2) \quad (3.6)$$

parametriert werden. Die Größe  $R_{\text{Pt}}^0$  steht für den Drahtreferenzwiderstand bei  $T_0 = 273.15 \text{ K}$  und  $T$  symbolisiert die Messtemperatur.

Die gesuchten Parameter  $R_{\text{Pt}}^0$ ,  $\alpha_{\text{Pt}}$  und  $\beta_{\text{Pt}}$  lassen sich nun mittels der Regressionfunktion Gl. (3.6) aus den Messdaten für die angewendeten Drücke ermitteln. Wie Bild 3–7, Bild 3–8 und Bild 3–9 exemplarisch wiedergeben, werden neben  $R_{\text{Pt}}^0$  auch die Temperaturkoeffizienten vom Druck beeinflusst. Bridgman [56] berichtet bereits über vergleichbare Effekte bzgl. elektrothermischer Materialeigenschaften von Metallen.

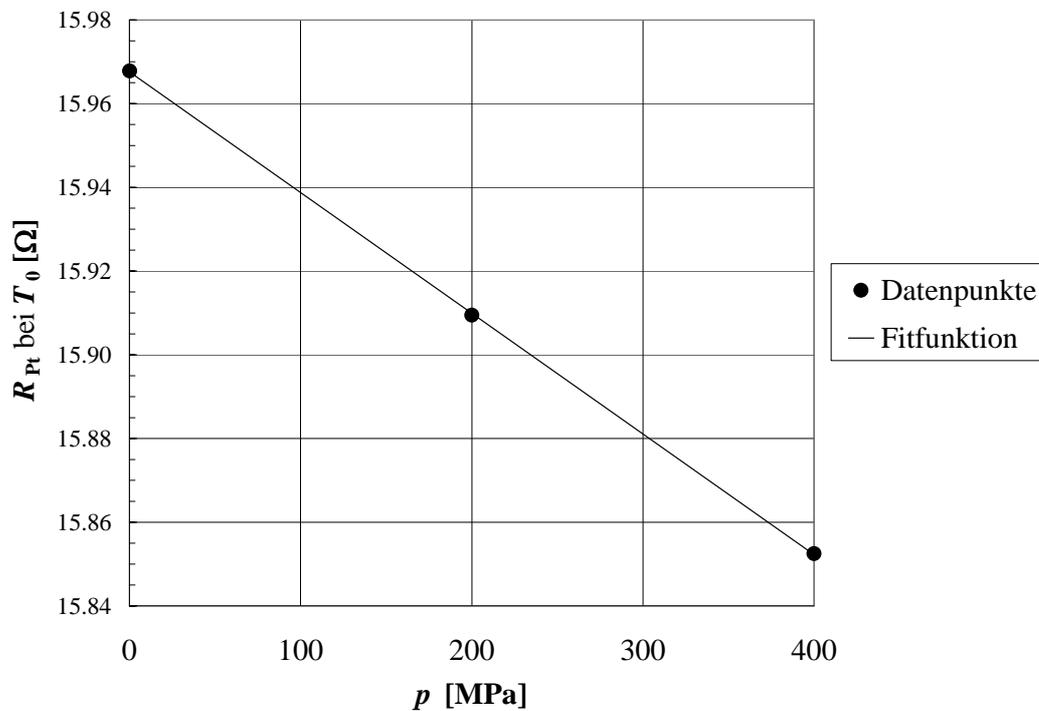
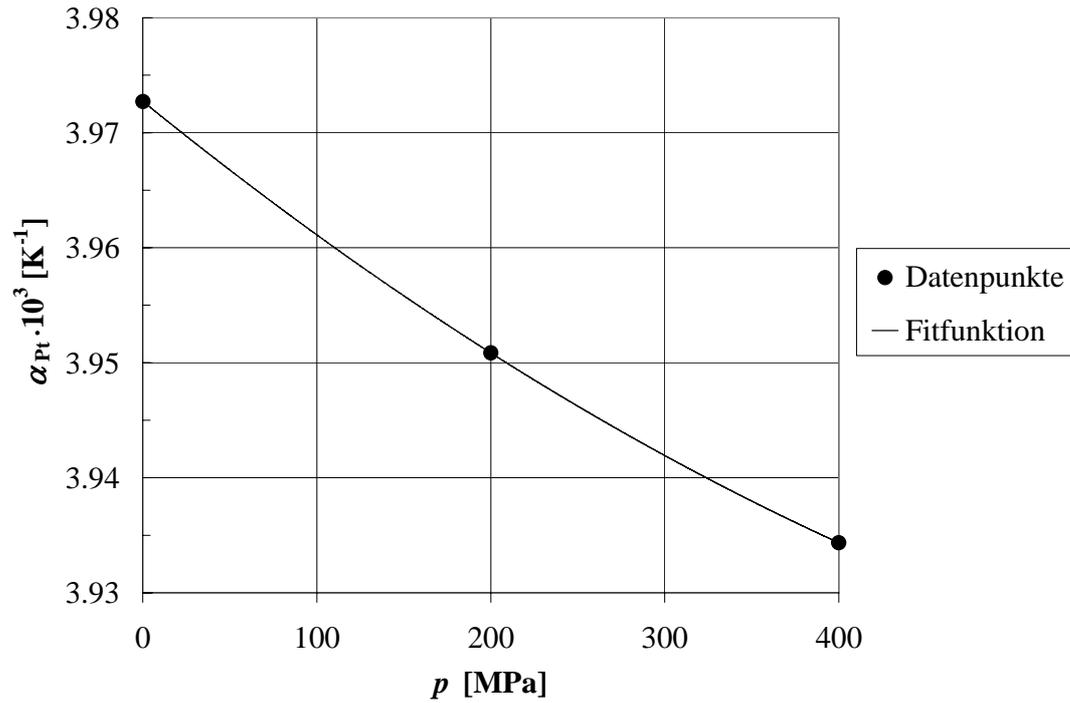
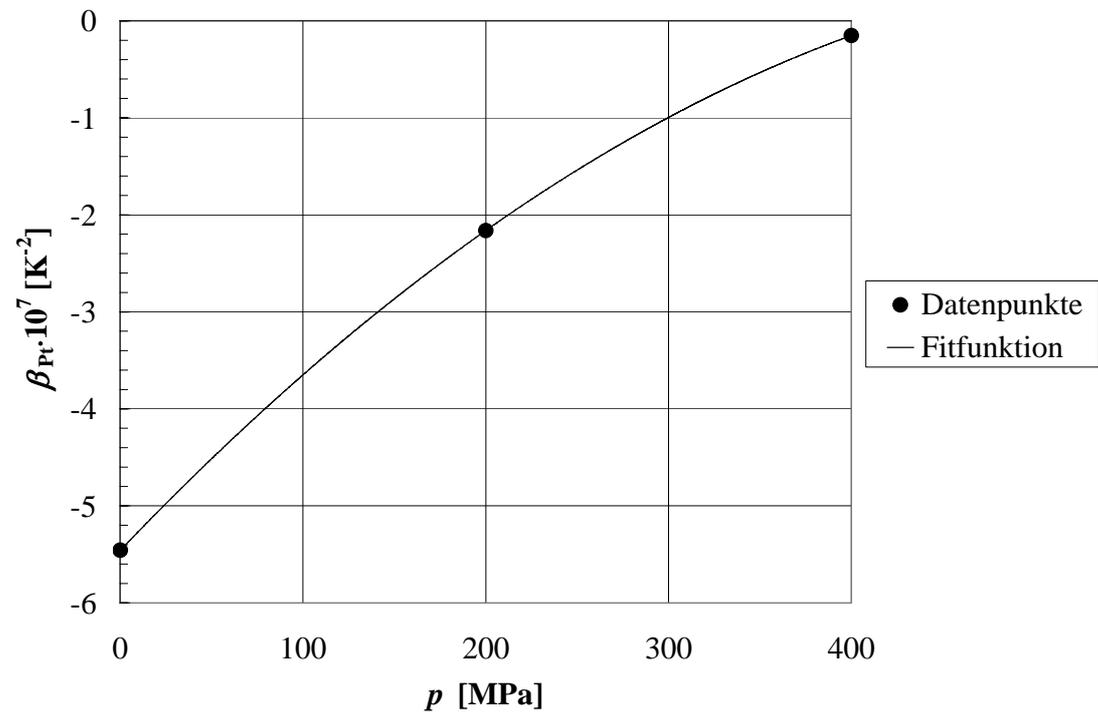


Bild 3–7: Druckabhängigkeit des Referenzwiderstandes  $R_{\text{Pt}}^0$

Bild 3–8: Druckeinfluss auf den Temperaturkoeffizienten  $\alpha_{Pt}$ Bild 3–9: Druckeinfluss auf den Temperaturkoeffizienten  $\beta_{Pt}$

Die Kurvenverläufe können für  $R_{\text{Pt}}^0(p)$  über eine lineare sowie für  $\alpha_{\text{Pt}}(p)$  und  $\beta_{\text{Pt}}(p)$  mit Hilfe einer quadratischen Regressionsfunktion gefittet werden (Gl. (3.8) und Gl. (3.9)). Die hierfür ermittelten Parameter  $b_1$ ,  $b_2$  und  $b_3$  sind in Tabelle 3–3 hinterlegt. Die um den Parameter Druck erweiterte Gl. (3.7) ermöglicht somit eine sehr gute Beschreibung des Hitzdrahtwiderstandes über den betrachteten Temperatur- und Druckbereich.

$$R_{\text{Pt}}(T, p) = R_{\text{Pt}}^0(p) \cdot (1 + \alpha_{\text{Pt}}(p) \cdot (T - T_0) + \beta_{\text{Pt}}(p) \cdot (T - T_0)^2) \quad (3.7)$$

$$R_{\text{Pt}}^0(p) = b_2 \cdot p + b_3 \quad (3.8)$$

$$\alpha_{\text{Pt}}, \beta_{\text{Pt}}(p) = b_1 \cdot p^2 + b_2 \cdot p + b_3 \quad (3.9)$$

In Bild 3–10 sind die mit Gleichung (4-6) berechneten Widerstandswerte den gemessenen Werten in einem Parity-Plot gegenübergestellt. Die Abweichungen betragen weniger als 0.02 %.

Tabelle 3–3: Funktionsparameter der Fittfunktionen  $R_{\text{Pt}}^0(p)$  und  $\alpha_{\text{Pt}}, \beta_{\text{Pt}}(p)$

	$b_1$	$b_2$	$b_3$
$R_{\text{Pt}}^0(p)$		$-2.88 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{\Omega}{\text{MPa}} \right]$	$15.968 \text{ } [\Omega]$
$\alpha_{\text{Pt}}(p)$	$6.7 \cdot 10^{-11} \left[ \frac{1}{\text{K} \cdot \text{MPa}^2} \right]$	$-1.2 \cdot 10^{-11} \left[ \frac{1}{\text{K} \cdot \text{MPa}} \right]$	$3.97 \cdot 10^{-3} \left[ \frac{1}{\text{K}} \right]$
$\beta_{\text{Pt}}(p)$	$-1.6 \cdot 10^{-12} \left[ \frac{1}{\text{K}^2 \text{MPa}^2} \right]$	$2.0 \cdot 10^{-9} \left[ \frac{1}{\text{K}^2 \text{MPa}} \right]$	$-5.46 \cdot 10^{-7} \left[ \frac{1}{\text{K}^2} \right]$

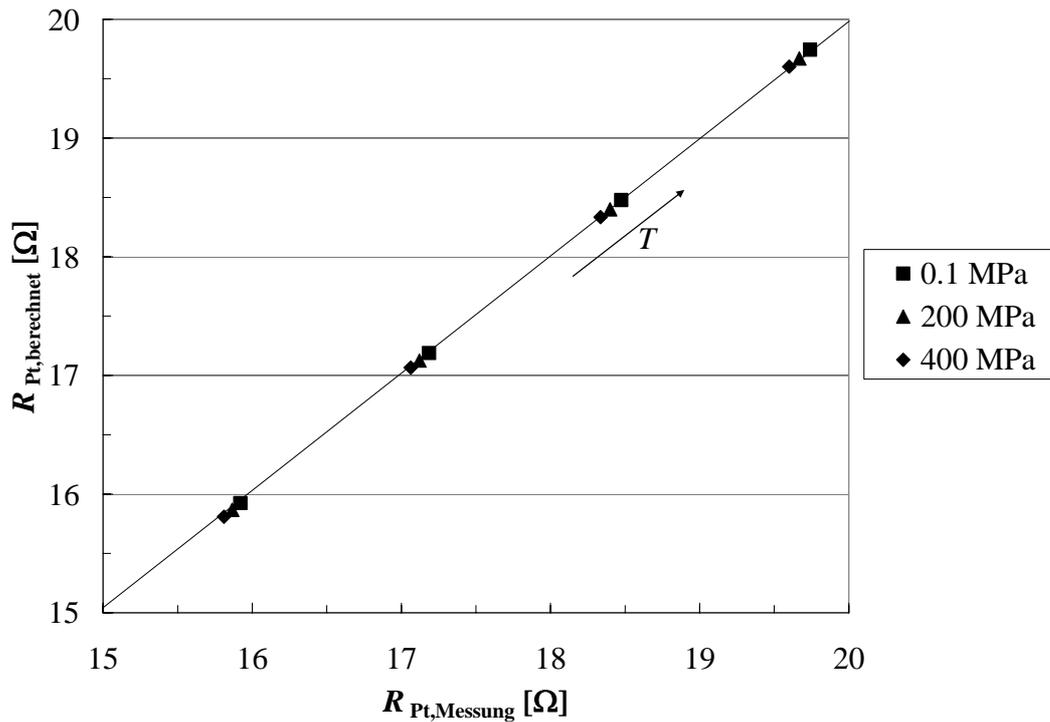


Bild 3–10: Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem ohmschen Widerstand des Platindrahtes im Parity-Plot

Nach der Fehlerfortpflanzungsberechnung beträgt der absolute Fehler der Widerstandsmessung mit dem Multimeter im genannten Temperatur- und Druckbereich ca.  $\pm 0.01 \Omega$ . Für die Temperaturkoeffizienten  $\alpha_{Pt}(p)$  und  $\beta_{Pt}(p)$  folgen hieraus absolute Fehler von ca.  $\pm 3 \cdot 10^{-6} [1/K]$  bzw.  $\pm 4 \cdot 10^{-10} [1/K^2]$ . Die Berechnungsgleichungen für den Temperaturanstieg (Gl.(3.3)) und die spezifische Heizleistung (Gl. (3.4)) sind nun entsprechend auf die druckabhängigen Parameter anzupassen:

$$\Delta T(t) = -\frac{\alpha_{Pt}(p)}{2\beta_{Pt}(p)} - (T_M - T_0) - \sqrt{\frac{\Delta R_{Pt}(t)}{R_{Pt}^0(p) \cdot \beta_{Pt}(p)} + \left[ \frac{\alpha_{Pt}(p)}{2\beta_{Pt}(p)} + (T_M - T_0) \right]^2} \quad (3.10)$$

$$\dot{q} = \frac{R_{Pt}(p, T) \cdot I_H^2}{l_{Pt}} \quad (3.11)$$

Die für die Berechnung der eingesetzten längenbezogenen spezifischen Heizleistung  $\dot{q}$  notwendige Drahtlänge  $l_{Pt}$  zwischen den Kontaktpunkten lässt sich mittels Messschieber auf 0.01 mm genau bestimmen. Es wird davon ausgegangen, dass der Einfluss der hier angewendeten Drücke auf Drahtlänge und Durchmesser vernachlässigbar klein ist.

### 3.5 Abschätzung der Messfehler

Da die angewandte Hochdruck-Wärmeleitfähigkeits-Messmethode prinzipiell auf der Niederdruckmethode von Greger [79] basiert, werden dessen umfangreiche Messfehlerabschätzungen mit gegebenenfalls notwendigen Modifikationen auf dieses Messsystem übertragen.

Eine erste Einschränkung der Messgenauigkeit ist bereits darauf zurückzuführen, dass die instationäre Fourier'sche Differentialgleichung in der Literatur [77, 78] nur unter vereinfachten Randbedingungen gelöst wurde und sich eine unendlich lange und dünne linienförmige Wärmequelle in Form eines Heizdrahtes experimentell nicht realisieren lässt. Neben den dimensional Grenzen des Messraumes (Hochdruckzelle) bilden Wärmeübertragung durch Strahlung sowie konvektionsbetriebener Wärmeaustausch in den niedrigviskosen flüssigen Proben mögliche Fehlerquellen.

Anhand der Stoffwerte einiger zu untersuchender Flüssigkeiten (siehe Tabelle 3–4) wird in diesem Kapitel eine Fehlerquellenabschätzung bei Umgebungsdruck durchgeführt. Hierzu werden die Ausführungen von Greger [79] sinngemäß in zusammengefasster Form herangezogen und bei Bedarf entsprechend ergänzt. Zusätzlich erlauben die für Wasser bereits in der Literatur vorhandenen Stoffwerte als Funktion des Druckes eine Aussage, in welche Richtung die Messfehler tendenziell durch steigenden Druck beeinflusst werden. Die in den nachfolgenden mathematischen Beziehungen hitzdrahtbezogenen Stoffeigenschaften sind mit dem Index „Pt“ gekennzeichnet.

Tabelle 3–4: Stoffwerte der berücksichtigten Messflüssigkeiten bei  $T = 293.15 \text{ K}$

	Probe	Olivenöl [94, 99]	Wasser [44, 102]		Toluol [102]	Ethanol [102]	wässrige Saccharose- lösung [110]	
$w$	[g / g]						0.2	0.4
$p$	[MPa]	0.1	0.1	400	0.1	0.1	0.1	0.1
$\alpha_p$	[ $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ]	6.3	2.07	4.37	11.2	11.0	2.75	2.17
$\eta$	[ $\text{Ns} \cdot \text{m}^{-2}$ ]	92.0	1.003	1.168	0.5910	1.215	1.946	6.165
$\lambda$	[ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]	0.165	0.598	0.726	0.134	0.173	0.5346	0.470
$c_p$	[ $\text{KJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]	1.895	4.184	3.787	1.717	2.395	3.708	3.224
$\rho$	[ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	913	998	1129	872	789	1081	1177
$a$	[ $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	0.952	1.432	1.698	0.942	0.916	1.334	1.239

$w$  Massenanteil gelöster Stoff

$\alpha_p$  isobarer Volumenausdehnungskoeffizient

$\eta$  dynamische Viskosität

$a$  Temperaturleitfähigkeit

### 3.5.1 Anlaufzeit

Das logarithmische Näherungsgesetz Gl. (2.49), welches das Temperaturfeld am Ort  $r$  beschreibt gilt erst ab  $Fo \geq 50$  mit einer Genauigkeit von 99%. Die Approximation nach Gl. (2.49) zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit darf somit erst ab der Anlaufzeit

$$t_{\text{start}} > \frac{r_{\text{Pt}}^2}{4 \cdot a \cdot 0.02} \quad (3.12)$$

angewendet werden. Für die ausgewählten Proben ergeben sich hier Zeiten lt. Tabelle 3–5 am Ende des Kapitels.

### 3.5.2 Korrekturzeit

Da die logarithmische Näherung Gl. (2.49) nicht für Zeiten  $t < t_{\text{start}}$  gültig ist, muss die Korrekturzeit  $t_0$  eingeführt werden, auf die sich die Zeitmessung bezieht:

$$t_0 = e^\gamma \frac{r_{\text{Pt}}^2}{4 \cdot a} \quad (3.13)$$

Bei dem hier eingesetzten Hitzdraht mit einem Radius  $r_{\text{Pt}}$  von  $12.5 \mu\text{m}$  liegen die für die Messfluide berechneten Zeiten  $t_0$  bei  $10^{-3}$  Sekunden (Tabelle 3–5), also im Bereich der maximal erreichbaren Zeitauflösung des Messsystems von  $\pm 10^{-3}$  Sekunden.

### 3.5.3 Einfluss der thermischen Kapazität des Hitzdrahtes

Bei der Anwendung der logarithmischen Näherung Gl. (2.49) zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in Verbindung mit der Bedingung nach Gl. (3.12) geht man von einer unendlich langen, linienförmigen Wärmequelle aus. Da sich diese Anforderungen experimentell mit einem Hitzdraht nicht erfüllen lassen und der Draht eine zum Messfluid unterschiedliche thermische Kapazität besitzt, führen diese physikalischen Gegebenheiten zu einer Störung der idealisierten Annahmen und somit letztendlich zu einer effektiven Erhöhung der Anlaufzeit  $t_{\text{start}}^{c_p}$ . Diese berechnet sich nach der Gleichung

$$t_{\text{start}}^{c_p} = \frac{r_{\text{Pt}}^2 \cdot \rho_{\text{Pt}} \cdot c_p^{\text{Pt}}}{4 \cdot \lambda} \cdot \frac{\dot{q}}{\Delta h_{\text{Pt}}} \quad (3.14)$$

und ist direkt abhängig vom Drahtdurchmesser und dem Faktor  $\dot{q}/\Delta h_{\text{Pt}}$ , welcher das Verhältnis zwischen der im Draht erzeugten Heizleistung und der im Draht gespeicherten Enthalpie  $\Delta h_{\text{Pt}}$  angibt.

Bei einer Vorgabe von 1 % der Heizleistung  $\dot{q}$  für  $\Delta h_{p_i}$  erhält man für die zu untersuchenden Stoffe die effektive Anlaufzeiten  $t_{\text{start}}^{c_p}$  nach Tabelle 3–5. Für die durchzuführenden Versuche werden dann wie in [79] Anlaufzeiten  $t_{\text{start}}^{c_p}$  von  $200 \cdot 10^{-3}$  Sekunden zugelassen, weil sich die gefundenen Werte für  $t_{\text{start}}^{c_p}$  in ähnlichen Zeitbereichen bewegen.

Wie Tabelle 3–5 zeigt, resultiert eine Druckerhöhung am Beispiel Wasser in einer Verkürzung der Anlauf- und Korrekturzeiten, während diese durch eine steigende Massenkonzentration in den wässrigen Saccharoselösungen leicht zunehmen.

### 3.5.4 Imperfektionsschicht an der Hitzdrahtoberfläche

Die Ausbildung einer Imperfektionsschicht an der Platin-Heizdrahtoberfläche durch z.B. Verschmutzung oder Oxidation führt während der Messung zu einem zeitlich konstanten Temperaturabfall in der radialen Schicht und beeinflusst nicht das zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit zeitliche Verhalten des Temperaturanstieges. Lediglich die Anlaufzeit kann sich hierdurch verlängern und den zur Auswertung notwendigen Zeitabschnitt verkürzen.

### 3.5.5 Radiale Messzellenberandung

Während man bei der theoretischen Lösung der Fourier'schen Differentialgleichung (Gl. (2.49)) von einem unendlich ausgedehnten Messfluid ausgeht, erreicht die sich radial vom Hitzdraht ausbreitende Temperaturfront zu einer Zeit  $t = t_R$  die zylindrische Hochdruckzellenwand, deren Temperatur infolge der Temperierung auf der Starttemperatur  $T_M$  konstant bleibt. Unter der Annahme, dass das von der Behälterwand reflektierte Temperaturfeld erst dann die Temperatur am Hitzdraht beeinflusst, wenn der Wärmestrom  $\dot{q}_{\text{rand}}$  in die Behälterwand einen signifikanten Wert zu der am Draht erzeugten Heizleistung  $\dot{q}$  annimmt, lässt sich der notwendige Radius  $R$  (Abstand zum Hitzdraht) der Messzellenberandung anhand der Gleichung

$$R = \sqrt{4 \cdot a \cdot t_R \cdot \ln\left(\frac{\dot{q}}{\dot{q}_{\text{rand}}}\right)} \quad (3.15)$$

in Verbindung mit der Temperaturleitfähigkeit  $a$  der Messflüssigkeit und der im Erdlabor ausnutzbaren Messzeit  $t_R$  abschätzen. Bei einer Vorgabe von 5 Sekunden für  $t_R$  und einem Heizleistungsanteil von 0.1 % für  $\dot{q}_{\text{rand}}$  ergeben sich bzgl. der zu untersuchenden Stoffe für  $R$  Werte kleiner als 5 mm (siehe Tabelle 3–5). Aufgrund des gewählten Hochdruckzellenradius  $R = 14$  mm ist der Einfluss der Messzellenberandung somit vernachlässigbar klein.

### 3.5.6 Wärmeableitung an den Drahtenden

Neben den radialen Begrenzungen der Messzelle stellt die Wärmeableitung an den Hitzdrahtenden, deren Temperatur während der Messung ebenfalls auf dem Startwert  $T_M$  verbleibt, eine weitere Störung des am Heizdraht erzeugten Temperaturfeldes und somit der theoretischen Ansätze für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit Gl. (2.49) dar. Bei Flüssigkeiten kann aufgrund der wesentlich kleineren Temperaturleitfähigkeit gegenüber Gasen auf eine Kompensation dieses Effektes verzichtet werden, wenn die Drahtlänge ausreichend groß gewählt wird. In dem hier eingesetzten Hitzdrahtsensor beträgt die Gesamtlänge des Heizdrahtes ca. 110 mm und die Kontaktdrähte für die Messung des Spannungsabfalls sind zusätzlich in einem Abstand von ca. 15 mm zu den Befestigungspunkten (Lötstellen) der Drahtenden am Heizdraht angebracht, wodurch der hier beschriebene Einfluss äußerst gering ist.

### 3.5.7 Hitzdrahtspannung

Im Gegensatz zur ursprünglichen Konstruktion von Greger [79] kann der Hitzdraht in der Hochdruckzelle nicht einfach an beiden Enden starr in die Drahtaufhängung (Messinghaken) befestigt werden, da die dimensionalen Änderungen der Zelle bzw. der Drahthaltekonstruktion unter Hochdruckeinfluss zum Reißen des Drahtes führen würden. Deshalb ist hier das untere Drahtende zur Stromzuführung an einem Messinghäkchen angelötet, an dem ein zum linearen Spannen des Drahtes frei bewegliches kleines Zuggewicht hängt. Dieses wurde anhand der Materialkennwerte des Platindrahtes so gewählt, dass hierdurch möglichst keine signifikante Längenänderung auftritt. Widerstandsänderungen aufgrund thermisch bedingter Dimensionsänderungen am Draht werden über die Widerstandskalibrierung erfasst. Der Einfluss der Drahtlängenänderung auf die spezifische Heizleistung  $\dot{q}$  wird als vernachlässigbar klein betrachtet.

### 3.5.8 Genauigkeit der Widerstands- und Temperaturmessung

Bei der Widerstandsmessung muss hier zwischen der Kalibrierung des Hitzdrahtsensors mit dem Präzisions-Multimeter zur Bestimmung der Kennlinienparameter (siehe Kapitel 3.4.4) und der indirekten Erfassung der Widerstandsänderung am Heizdraht mit Hilfe der Messbrückenelektronik während der Wärmeleitfähigkeitsmessung zur indirekten Berechnung des zeitlichen Temperaturanstiegs unterschieden werden.

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben wird die über die Messkarte digitalisierte Ausgangsspannung  $U_M$  des Messverstärkers zusammen mit dem eingesetzten Heizstromes  $I_H$  und dem Verstärkungsfaktors  $A_V$  mit Hilfe der Gl. (3.1) in eine Widerstandsänderung umgerechnet. Nach einer Fehlerfortpflanzungsrechnung anhand der Messgenauigkeiten der eingesetzten Geräte ergibt sich für diese Widerstandsmessung ein absoluter Fehler von ca.  $\pm 0.0004 \Omega$ . Zusammen mit den absoluten Fehlern aus den anderen Kalibriermessungen führt dies in Verbindung mit Gl. (3.10) zu einer maximalen Temporauflösung für  $\Delta T$  von ca.  $\pm 0.001 \text{ K}$ .

### 3.5.9 Spezifische Heizleistung

In der hier eingesetzten instationären Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wird der Heizdraht zugleich als Widerstandsthermometer verwendet. Einerseits benötigt man also einen möglichst hohen Temperaturkoeffizienten, um den Temperaturanstieg über das thermische Widerstandsverhalten des Drahtes messtechnisch möglichst genau erfassen zu können, andererseits bewirkt der Anstieg des Drahtwiderstandes aufgrund der Temperaturerhöhung während der Messung eine Zunahme der spezifischen Heizleistung  $\dot{q}$ . Der prozentuale Fehler, der hierdurch pro Kelvin Temperaturanstieg entsteht, lässt sich anhand der aus der Kalibrierung gewonnenen Kennlinienparameter des Platin-Heizdrahtes aus der Beziehung

$$\frac{\Delta \dot{q}}{\dot{q}} = \frac{\alpha_{\text{Pt}} + 2\beta_{\text{Pt}} \cdot \Delta T}{1 + \alpha_{\text{Pt}} \cdot \Delta T + \beta_{\text{Pt}} \cdot \Delta T^2} \quad (3.16)$$

berechnen. Dieser beträgt bei den gefundenen Kennliniendaten ca. 0.39 % und kann zumindest teilweise aus der Integration der Heizleistungsänderung über die relevante Messzeit kompensiert werden, die zur Bestimmung des zeitlichen Temperaturgradienten in Gl. (2.53) notwendig ist. Für die spezifische Heizleistung  $\dot{q}$  ergibt sich aus der Fehlerfortpflanzungsrechnung unter Einbeziehung der Ungenauigkeiten der Heizstrom-, Widerstands- und Drahtlängenmessung ein absoluter Fehler von ca.  $\pm 0.001$  W/m. Hinzu kommt noch etwa ein Fehler von ca.  $+0.0040$  W/m für die durch den Temperaturanstieg verursachte Widerstandserhöhung während der Messung, falls dieser nicht, wie oben beschrieben, teilweise kompensiert wird.

### 3.5.10 Zusätzlicher Wärmetransport durch Strahlung

Zusätzlich zu der durch reine Wärmeleitung übertragenen am Hitzdraht erzeugten Wärmemenge wird ein Teil davon durch Wärmestrahlung transportiert [104, 105, 106]. Dieser Anteil ist mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{\dot{q}_{\text{rad}}}{\dot{q}} = \frac{2 \cdot r_{\text{Pt}} \cdot \varepsilon_{\text{Pt}} \cdot \sigma \cdot T^3}{\lambda} \cdot (\ln(Fo) - \gamma) \quad (3.17)$$

abschätzbar. Hierbei definiert  $\dot{q}_{\text{rad}}$  die durch Strahlung transportierten Wärmemenge,  $\sigma$  die Stefan-Boltzmann Konstante,  $\varepsilon_{\text{Pt}}$  die Absorptionszahl von Platin,  $\gamma$  die Euler'sche Konstante und  $T$  die Fluidtemperatur in Kelvin.

Unter Annahme eines ungehinderten Strahlungsaustausches zwischen Drahtoberfläche und Messzellenwand in einem transparenten Messfluid (Knudsenzahl  $Kn \gg 1$ ) ergeben sich für die betrachteten Testfluide für  $\varepsilon_{\text{Pt}} = 0.1$ ,  $r_{\text{Pt}} = 12.5 \mu\text{m}$ ,  $T = 293$  K und einer Messdauer  $t = 10$  s

relative Strahlungsflüsse nach Tabelle 3–5. Wie die berechneten Werte zeigen, ist der durch Wärmestrahlung übertragene Wärmeanteil unter diesen Bedingungen bei kleinen Temperaturgradienten vernachlässigbar gering.

### 3.5.11 Zusätzlicher Wärmetransport durch freie Konvektion

Der zusätzliche Wärmetransport durch thermische Konvektion vom Hitzdraht in das Medium stellt die größte Fehlerquelle bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit dar. Ursache für die thermische Konvektion ist der zur Messung notwendige Temperaturgradient, welcher zu Dichteunterschieden im Medium führt. Nach sehr kurzer Zeit überlagert der konvektive Wärmetransport stark die Wärmeübertragung auf rein molekularer Wärmeleitung. Es kommt dann zu erheblichen Abweichungen zwischen tatsächlicher Wärmeleitfähigkeit und den gemessenen Werten.

Die dimensionslose Rayleigh-Zahl  $Ra$  charakterisiert die Stabilität thermischer Fluidschichtungen und leitet sich aus der Grashof-Zahl  $Gr$  und der Prandtl-Zahl  $Pr$  ab:

$$Ra = Gr \cdot Pr = \frac{g \cdot s \cdot \alpha_p \cdot T \cdot \rho}{\eta \cdot a} \quad (3.18)$$

Hier ist  $g$  die Erdbeschleunigung,  $s$  die Schichtdicke und  $\eta$  die dynamische Viskosität.

In beschleunigten Systemen (z.B. Erdlabor) beinhaltet die gemessene effektive Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{eff}}$  mit

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{wl}} + \lambda_{\text{k}} \quad (3.19)$$

neben dem rein auf Wärmeleitung begründeten Anteil  $\lambda_{\text{wl}}$  noch einen konvektiven Teil  $\lambda_{\text{k}}$ . Die Rayleigh-Zahl, ab der die rein molekulare Wärmeleitung durch zusätzlichen konvektiven Wärmetransport überlagert wird, nennt man kritische Rayleigh-Zahl  $Ra_c$ .

Die Literatur beschreibt einige Untersuchungen zum Einfluss thermischer Konvektion auf die Messgenauigkeit der Wärmeleitfähigkeit. Für horizontale Fluidschichtungen in Zylindergeometrien werden kritische Rayleigh-Zahlen von  $Ra_c = 250$ , für die vertikale Platten oder Zylinderspaltanordnung  $Ra_c = 1000$  und für eine vertikale Hitzdrahtpositionierung  $Ra_c = 3000$  angegeben. Diese Ergebnisse zeigen, dass bei vertikaler Drahtanordnung eine längere konvektionsfreie Messung möglich ist, weshalb in dieser Arbeit ebenfalls eine vertikale Hitzdrahtanordnung gewählt wurde. Hiernach findet sich bei dieser Drahtanordnung in den bis dahin durchgeführten Arbeiten eine untere Grenze für die kleinste kritische Rayleighzahl von  $Ra_c = 2000$ , die eine konvektionsfreie Messung erlaubt [79].

Die Schichtdicke  $s$  in der Definitionsgleichung der Rayleigh-Zahl kann aus der Spaltbreite zwischen Hitzdrahtoberfläche und Wärmefront

$$s(t) = r(t) - r_{\text{Pt}} \quad (3.20)$$

beschrieben werden. Hierbei ist  $r(t)$  über Gl. (3.21) und die Temperatur an der Hitzdrahtoberfläche über Gl. (3.22) definiert.

$$r(t) = \sqrt{4 \cdot a \cdot t \cdot \ln\left(\frac{\dot{q}}{\dot{q}_{\text{rand}}}\right)} \quad (3.21)$$

$$T(t) = \frac{\dot{q}}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \left[ \ln\left(\frac{4 \cdot a \cdot t}{r_{\text{Pt}}}\right) - \gamma \right] \quad (3.22)$$

Mit Hilfe der o.g. Beziehung lassen sich maximal mögliche konvektionsfreie Messzeiten  $t$  für die eingesetzten Messflüssigkeiten bei vorgegebenen spezifischen Heizleistungen  $\dot{q}$  für  $Ra_c = 2000$  und einen Wärmestrom  $\dot{q}_{\text{rand}}$  von 0.1 % anhand der Stoffwerte abschätzen.

Die Genauigkeit der Wärmeleitfähigkeitsbestimmung nach Gl. (2.53) hängt einerseits unmittelbar vom verwendeten Temperaturgradienten und andererseits von der verfügbaren Messdauer ab. Wie Bild 3–11 zeigt, führt ein hoher Temperaturgradient aber zu einer starken Verkürzung der konvektionsfreien Messzeit. Besonders kritisch wird es dann bei Stoffen mit hoher Temperaturleitfähigkeit  $a$  wie Luft.

Neben der Temperaturleitfähigkeit beeinflusst auch die Viskosität  $\eta$  der Flüssigkeiten stark die einsetzbare spezifische Heizleistung  $\dot{q}$  bzw. die verfügbare Messzeit  $t$ . So nimmt bei der wässrigen Saccharoselösung die Viskosität mit steigendem Massenanteil  $w$  zu und die Temperaturleitfähigkeit ab (siehe Stoffwertetabelle), was eine Erhöhung von  $\dot{q}$  (bei konstanter Messzeit) oder eine Erhöhung der Messzeit (bei konstantem  $\dot{q}$ ) erlaubt. Betrachtet man hingegen die Auswirkung einer Druckerhöhung auf die spezifische Heizleistung und die Messzeit am Beispiel von reinem Wasser, so überwiegt hier der Einfluss der steigenden Temperaturleitfähigkeit den der ebenfalls steigenden Viskosität  $\eta$ , was letztendlich zu einer Verkürzung der konvektionsfreien Messzeit oder zu einer Absenkung der einsetzbaren spezifischen Heizleistung führt. Während für die Pflanzenöle (hier stellvertretend Olivenöl) relativ lange Messzeiten bei hohen Temperaturgradienten realisierbar sind, müssen hinsichtlich Toluol schon sehr niedrige Werte für  $\dot{q}$  gewählt werden, um noch akzeptable Messzeiten erreichen zu können.

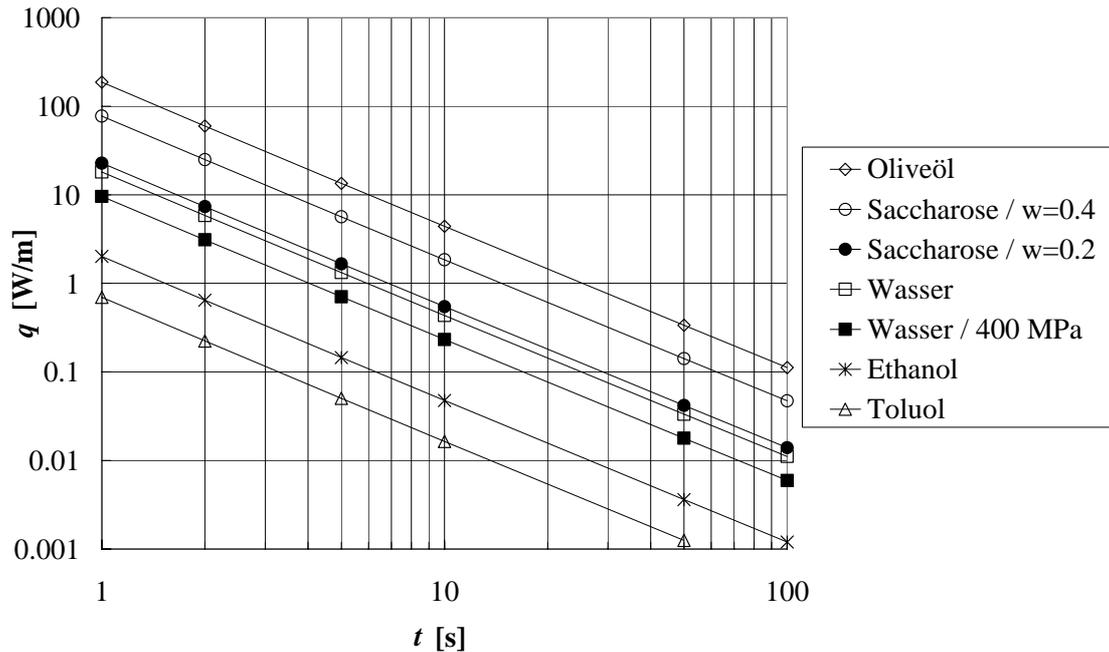


Bild 3–11: Spezifische Heizleistung  $\dot{q}$  als Funktion der Messzeit für diverse Messflüssigkeiten bei  $Ra_c = 2000$

Neben apparativen Verbesserungen besteht die einzige Möglichkeit, die Messgenauigkeit im Erdlabor zu erhöhen darin, während der Messung die Stabilitätsgrenze nicht zu überschreiten. Dies ist, wie oben bereits beschrieben, bei der vertikalen Drahtanordnung deutlich einfacher zu realisieren und kann z.B. durch die Reduzierung des Temperaturgradienten am Hitzdraht erzielt werden. Hier setzt aber die maximal erreichbare Temporaufauflösung der Messelektronik eine Grenze [79].

Für den Fall eines rein auf molekularer Wärmeleitung basierenden Wärmetransports folgt der instationär gemessene Temperaturanstieg am Hitzdraht einem rein logarithmischen Gesetz (Gl. (2.49)). Bei einer Auftragung des Temperaturanstiegs gegen den natürlichen Logarithmus der Zeit kann der Kurvenverlauf mit einer Geraden angenähert werden. Die Steigung der Geraden ist direkt von der eingesetzten Heizleistung am Draht und der Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit abhängig. Im Falle eines zusätzlichen Wärmetransports durch freie Konvektion erhöht sich die effektiv gemessene Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{eff}}$ , was sich beim Eintreten der Konvektion während der Messung durch eine Abweichung vom linearen Kurvenverlauf bemerkbar macht. Zwar lässt sich so der Einfluss der Konvektion erkennen, eine genaue Festlegung des Zeitpunkts erweist sich aber als äußerst schwierig.



## 3.6 Aufnahme und Auswertung der Daten

### 3.6.1 Probenvorbereitung

Das Abwiegen aller Probenanteile für die Anfertigung der Lösungen und Mischungen erfolgt über eine Laborwaage (Fa. Sartorius) mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.003$  g.

Für die Herstellung der wässrigen Zuckerlösungen werden nach dem Abwiegen der einzelnen Fraktionen in einer Laborflasche die im Wasser verbleibenden Zuckerkrystalle mit einem Magnetprüher unter Erhitzung auf ca. 353 K vollständig aufgelöst. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wird dann mittels Wasserstrahl-Unterdruckpumpe entgast.

Die Durchmischung der jeweiligen abgewogenen Ethanol- und Rizinusöl-Fraktionen mit dem Magnetprüher findet in einer verschlossenen, abgedichteten Laborflasche bei Raumtemperatur statt.

Um einerseits ein Befüllen des Hochdruckautoklaven mit den höher viskosen Ölen über die Schlauchpumpe zu erleichtern und andererseits alle Fettkristallfraktionen in den Ölen vollständig aufzuschmelzen, folgt der Entgasung der Proben eine Erwärmung auf ca. 353 K im Wasserbad auf dem Magnetprüher mit Heizplatte.

### 3.6.2 Versuchsdurchführung

Nachdem Solldruck und –temperatur im Autoklav erreicht sind und ein ruhendes Fluid mit isothermem Temperaturfeld vorliegt, beginnt die Wärmeleitfähigkeitsmessung zunächst mit der Vorgabe von Messzeit und Heizstrom. Das Messsystem gibt nach dem automatischen Nullabgleich des Messverstärkers über die berechnete Referenzspannung  $U_{\text{ref}}$  das Triggersignal für die externe Konstantstromquelle aus und führt die Aufzeichnung der Spannungsdifferenz am Platindraht mit einer Abtastfrequenz von 1 kHz innerhalb der gewählten Messzeit durch. Das Spannungssignal wird verstärkt (500-fach), in der Messkarte digitalisiert und zusammen mit der Zeitinformation in einer Datei abgespeichert.

### 3.6.3 Datenauswertung

Zur vollständig dimensionslosen Darstellung der Messdaten wird der gemessene Temperaturanstieg auf die Temperatur  $T_M$  zum Startzeitpunkt der Messung bezogen und hier als Temperaturanstieg  $\Delta T_{\text{bez.}}$  bezeichnet. Bild 3–12 zeigt einen typischen Verlauf von  $\Delta T_{\text{bez.}}$  für die Referenzsubstanz Toluol, dargestellt über den natürlichen Logarithmus der dimensionslosen Fourier-Zahl  $Fo$  bei 293.15 K mit  $\dot{q} = 0.34$  W/m. Abschnitt 1 stellt die Anlaufphase inklusive der Aufheizung des Drahtes dar, während im Abschnitt 3 die Temperatur am Heizdraht aufgrund des Eintretens freier thermischer Konvektion wieder abfällt.

Nur im Abschnitt 2 folgt der gemessene relative Temperaturanstieg dem logarithmischen Näherungsgesetz nach Gl. (2.49), und die Wärmeleitfähigkeit kann somit aus der Steigung des linearen Verlaufes von  $\Delta T_{\text{bez.}}$  über dem natürlichen Logarithmus von  $Fo$  berechnet werden.

Aufgrund hochfrequenter Störungen aus dem Spannungsversorgungsnetz, die das Messsignal überlagern und eine Signalauswertung deutlich erschweren, wird der gemessene Kurvenverlauf zunächst mit Hilfe einer Spline-Approximation nachgebildet (Bild 3–12).

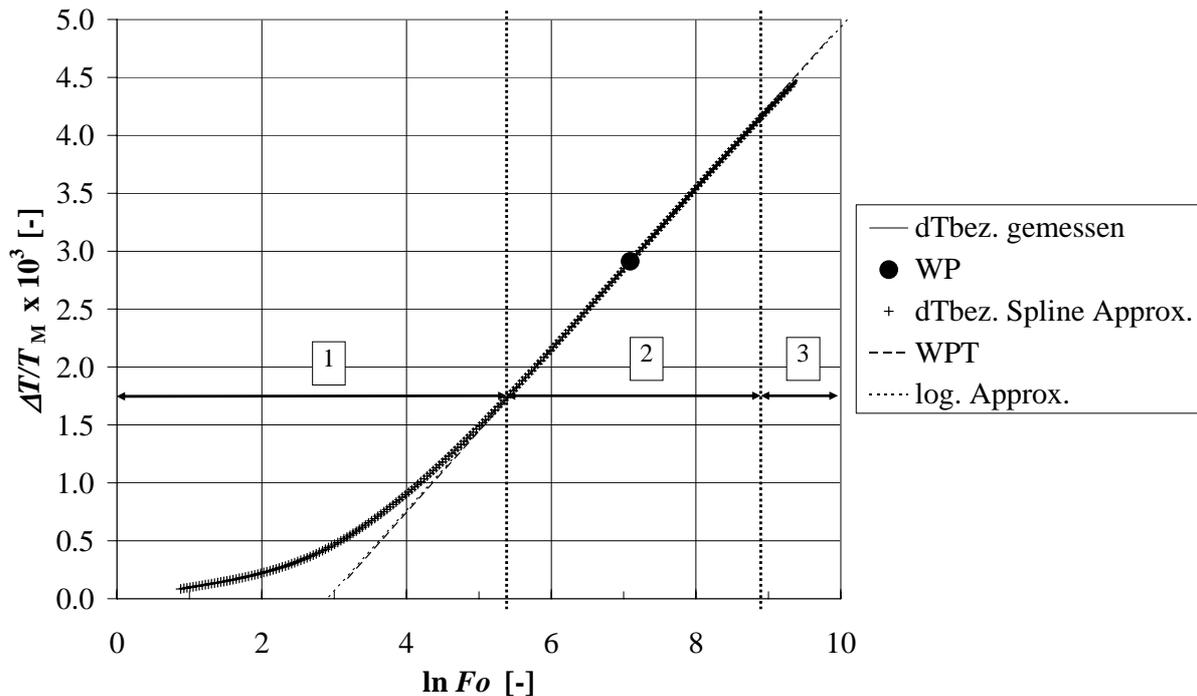


Bild 3–12: Bezogener Temperaturanstieg  $\Delta T_{\text{bez.}}$  des Platin-Heizdrahtes für Toluol bei  $T = 293.15$  K und Umgebungsdruck

Die Steigung des für die Auswertung zur Verfügung stehenden Kurvenabschnitts kann, wie bei Greger [79] beschrieben, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe einer logarithmischen Regression ermittelt werden. Hierbei stellt aber die Festlegung der Intervallgrenzen die größte Problematik dar. Während sich die untere Grenze noch über  $Fo_{\text{start}}$  aus den Stoffdaten der Probe und den Messzellendimensionen relativ gut definieren lässt, ist die obere konfektionsbeeinflusste Intervallgrenze erheblich schwerer bestimmbar. Solange der Wärmetransport rein durch Wärmeleitung stattfindet, folgt der Kurvenverlauf der logarithmischen Gesetzmäßigkeit (Gl. (2.49)) und weicht von dieser ab, sobald eine zusätzliche Wärmeübertragung durch Konvektion einsetzt.

Nach der logarithmischen Approximation der Messkurve mit der Funktion

$$\Delta T_{\text{bez.}}(Fo) = \frac{\Delta T_{\text{fit}}(Fo)}{T_M} = \frac{F \cdot \ln Fo}{T_M} + \frac{C}{T_M} \quad (3.23)$$

kann zur einfacheren Bestimmung der oberen Intervallgrenze nun eine maximal zulässige relative Temperaturdifferenz

$$\frac{\Delta T_{\text{mess}}(Fo)}{T_M} - \frac{\Delta T_{\text{fit}}(Fo)}{T_M} \leq \frac{\theta}{T_M} \quad (3.24)$$

zwischen gefittetem und gemessenem Kurvenlauf als Konvergenzkriterium  $\theta$  festgelegt werden. Die für die Approximation verwendete Intervallgrenze verschiebt man dann so lange, bis ein vorgegebener  $\theta$ -Wert unterschritten wird.

Die Berechnung der Fourier-Zahl  $Fo$  fordert nach Gl. (2.48) Kenntnis über die Temperaturleitfähigkeit  $a$  der untersuchten Flüssigkeit. Diese steht aber, wenn überhaupt, meist nur unter Umgebungsdruck zur Verfügung. Wie in Abschnitt 2.3.1.2 bereits gezeigt wurde, ist die Steigung  $F$ , die aus der logarithmischen Approximation hervorgeht und zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit benötigt wird, unabhängig vom Drahradius und der Temperaturleitfähigkeit  $a$ , da diese Werte während der Messung als konstant betrachtet werden. Auch eine zu erwartende Erhöhung der Temperaturleitfähigkeit mit steigendem Druck würde den Kurvenlauf nur entlang der  $\ln Fo$ -Achse verschieben, ohne die Steigung  $F$  zu beeinflussen (Gl. (3.25)).

$$T(t) = T_0 + \underbrace{\frac{\dot{q}}{4 \cdot \pi \cdot \lambda}}_F \left[ \ln \left( \frac{4 \cdot t}{r_{\text{Pt}}^2} \cdot a \right) - \gamma \right] \quad (3.25)$$

Bild 3–13 stellt das Ergebnis aus Gl. (3.24) anhand der in Bild 3–12 eingezeichneten log. Approximation für Toluol graphisch dar. Das Diagramm verdeutlicht, dass die für die Auswertung zur Verfügung stehende Messzeit bei einem definierten Konvergenzkriterium von  $\pm 0.004$  K unter Erdlaborbedingungen sehr kurz ist, was eine präzise Steigungsbestimmung erschwert.

Um die Auswertung der Messkurve hinsichtlich ihrer linearen Steigung in der logarithmischen  $Fo$ -Skalierung zu erleichtern, wurde noch eine andere Methode etabliert. Ein zusätzlicher Algorithmus berechnet aus dem spline-approximierten Temperaturanstieg den Wendepunkt (WP) des Kurvenverlaufs und die Steigung der Wendepunkt tangente (WPT).

Wie Bild 3–13 illustriert stimmen die Steigungen der Tangente und der log. Approximation sehr gut überein. Die prozentuale Abweichung liegt unter 0.8 %. Das Konvergenzkriterium bezüglich Gl. (3.24) wird nach Bild 3–13 zwar in einem etwas kürzeren Zeitabschnitt eingehalten, wobei aber der Bereich um den WP, der die geringste Abweichung zwischen Fittfunktion und gemessenem Temperaturverlauf kennzeichnet, gegenüber der log. Approximation deutlich breiter ist.

Bei  $\Delta T_{\text{bez.}}(Fo)$ -Kurvenverläufen mit relativ frühem Konvektionseintritt erweist sich die WPT-Methode als vorteilhaft, da der Wendepunkt meist eindeutig festgelegt werden kann. Wohingegen die Datenauswertung von untersuchten Flüssigkeiten wie viskoserer Pflanzenölen mit längeren konvektionsfreien Messzeiten mit dieser Methode Probleme bereitet.

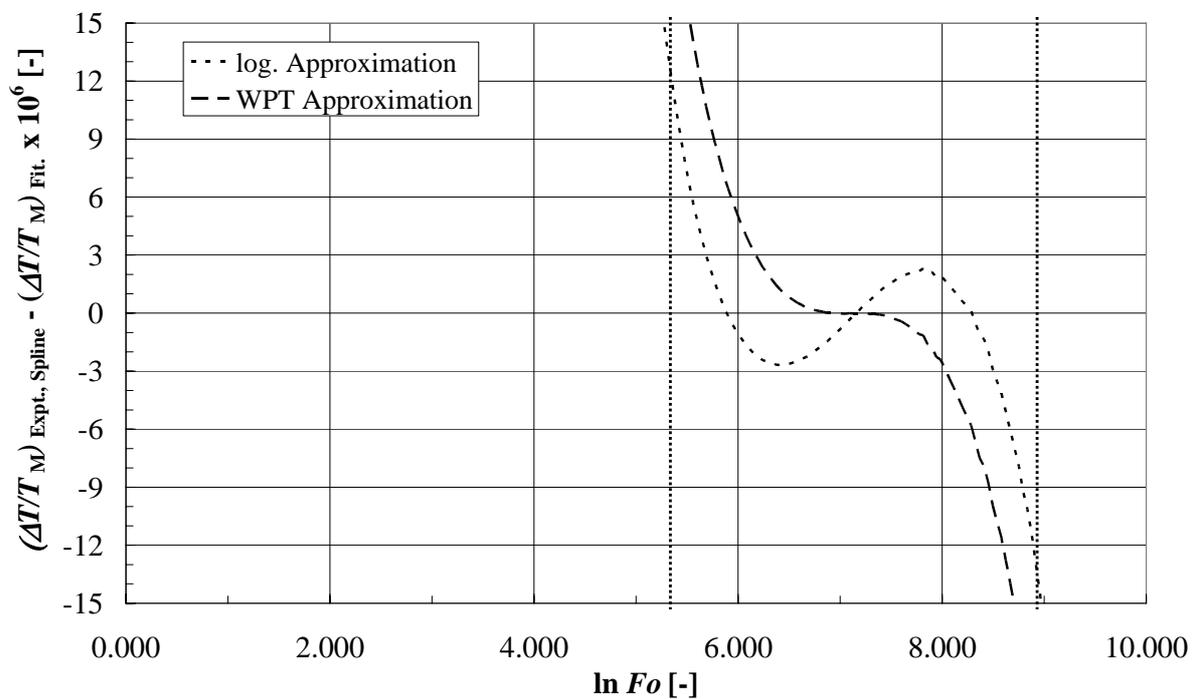


Bild 3–13: Vergleich zwischen logarithmisch und mittels Wendepunkt tangentialen-Steigung approximierten relativen Temperaturanstieg für Toluol bei 293.2 K

## 4 Vorstellung der Ergebnisse

### 4.1 Überprüfung des Messsystems unter Hochdruckeinfluss

Um die Funktionsfähigkeit des entwickelten Wärmeleitfähigkeitsmesssystems unter Druckeinfluss zu überprüfen, wurden Messungen in destilliertem Wasser und Toluol bis 400 MPa bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und die experimentellen Daten mit Literaturdaten verglichen.

#### 4.1.1 Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit Toluol

Das unpolare, elektrisch nicht leitfähige organische Lösungsmittel Toluol wird oft als Standardreferenzsubstanz für die Überprüfung der Genauigkeit von Wärmeleitfähigkeitsmesssystemen verwendet, da umfangreiche Referenzwerte bei Umgebungsdruck und hohen Drücken bis 600 MPa zur Verfügung stehen. Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Toluol (Art.-Nr. 1.108323.1000, VWR International, Reinheit  $\geq 99.9\%$ ) im Temperaturbereich zwischen ca. 273 und 330 K bei Drücken bis 400 MPa durchgeführt. Die experimentellen Daten zeigen eine maximale Standardabweichung von nur  $3 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (relativ  $\approx 0.26\%$ ) und stimmen gut mit den Ergebnissen bzgl. Korrelationsfunktionen aus der Literatur [88, 107, 108] überein, wie der Vergleich in Bild 4–1 demonstriert.

Die Genauigkeiten der veröffentlichten IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)- und Hochdruckdaten für Toluol von Nieto De Castro et al. [88, 108] wird mit  $\pm 1.0\%$  angegeben und die bzgl. der Daten von Ramires et al. [107] mit  $\pm 0.5\%$ . Die maximale relative Abweichung der Literaturdaten zu den eigenen Messungen beträgt  $0.95\%$ .



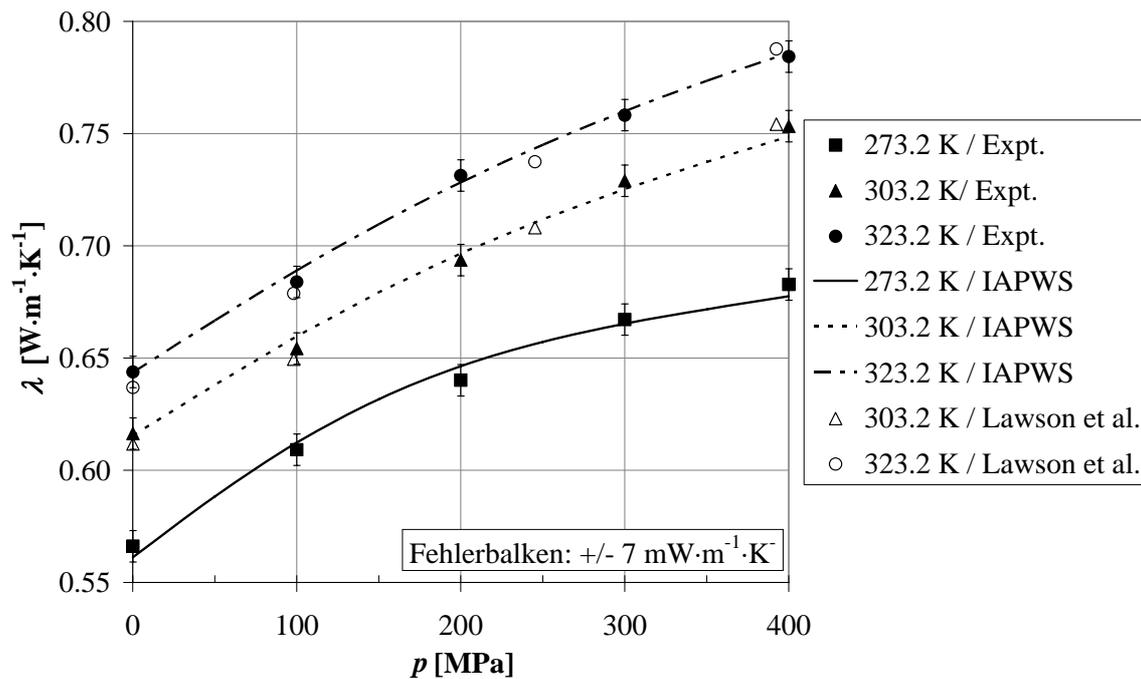


Bild 4–2 Vergleich eigener experimenteller Daten und Literaturdaten (IAPWS [43, 44], Lawson et al. [57]) für  $\lambda(p)$  von Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken

## 4.2 Experimentelle Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten unter Hochdruckeinfluss

### 4.2.1 Wärmeleitfähigkeitsergebnisse für Pflanzenöle unter Hochdruckeinfluss

Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle A–1 bis Tabelle A–4 im Anhang A.2 zusammengefasst, wobei die angegebenen Wärmeleitfähigkeitswerte die Mittelwerte aus 3 bis 6 Messungen bei jeder Druck-/Temperaturkombination repräsentieren. Tabelle A–5 beinhaltet die Extremwerte der aus den Messdaten berechneten Standardabweichungen für die vier Pflanzenöle. Aufgrund der druckabhängigen Erhöhung der Erstarrungstemperatur (bzw. des Erstarrungstemperaturbereiches) bei Pflanzenölen [15, 16] musste der hier eingesetzte Maximaldruck temperaturabhängig begrenzt werden, um einen Phasenwechsel und die damit evtl. verbundene mechanische Zerstörung des Heizdrahtes zu unterbinden.

Die Abweichungen zwischen eigenen Wärmeleitfähigkeitsmessdaten für Oliven- und Rizinusöl in Bezug auf Literaturdaten (siehe Tabelle 3–2) bei Umgebungsdruck liegen im Bereich von +1.2 und -2 %, wie Bild 4–3 wiedergibt.

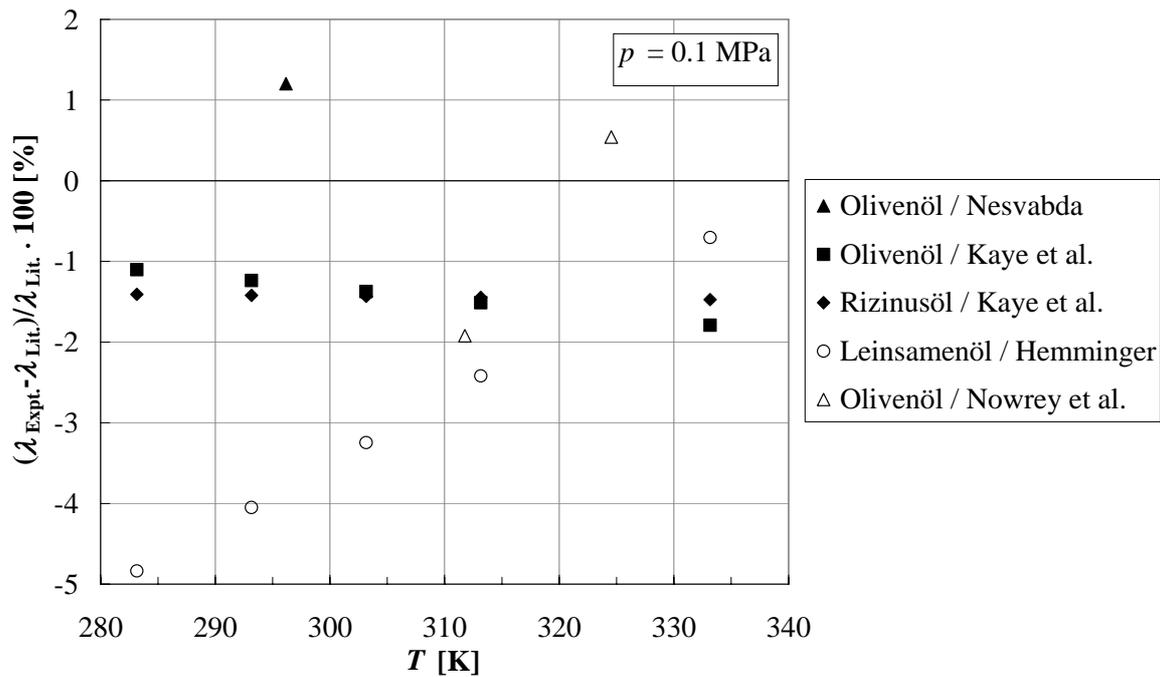


Bild 4–3 Abweichungen zwischen eigenen Messergebnissen und Literaturdaten (Olivenöl; Kaye et al. [96], Nowrey et al. [97], Nesvadba [71] / Leinsamenöl, Hemminger [100]) der Wärmeleitfähigkeit von Pflanzenölen bei Umgebungsdruck

Abgesehen von neueren Daten für Olivenöl von Nesvadba [71] bei 296.15 K, zeigen nahezu alle anderen Werte negative Abweichungen. Faktoren wie Klima, Geographie, Pflanzenvielfalt, Gewinnungsprozess, Reinheit und Lagerbedingungen beeinflussen die stoffliche Zusammensetzung (Fettsäurenkomposition) der Pflanzenöle und folglich deren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Somit können neben den gegebenen Messungenauigkeiten bereits kleinere Abweichungen zwischen den verschiedenen Datensätzen hinsichtlich der variierenden Probenzusammensetzungen auftreten.

Die experimentellen Wärmeleitfähigkeitsdaten von Oliven-, Distel- und Leinsamenöl unterscheiden sich bei konstanter Temperatur und Umgebungsdruck nur geringfügig, während die Werte von Rizinus um ca. 7 % höher liegen. Zunächst wird der Druckeffekt auf die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  von Olivenöl bei unterschiedlichen Temperaturen betrachtet. Zur Vereinfachung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse bzgl. der Parameter Druck und Temperatur ist hier die relative Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_r(p) = \lambda(p) / \lambda(p_0)$  über dem relative Druck  $p_r = p / p_0$  dargestellt (Bild 4–4). Die allgemeine Tendenz der Messpunkte reflektiert eine Zunahme von  $\lambda_r$  mit steigendem Druck und zunehmender Temperatur sowie ein Abflachen der Isothermensteigerung mit der Druckerhöhung.

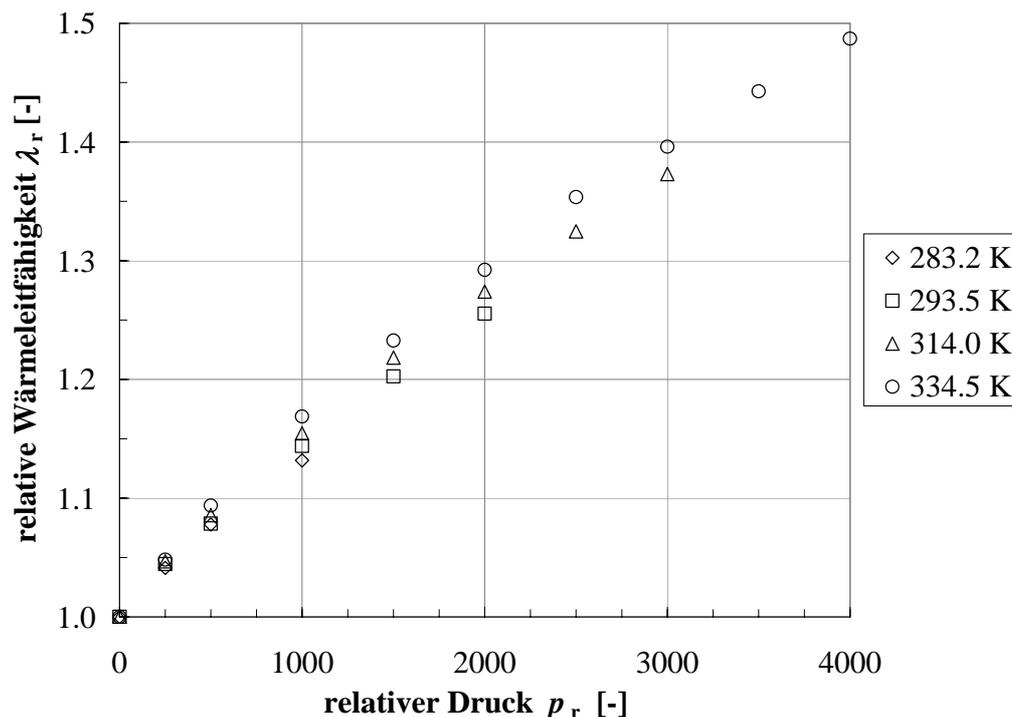


Bild 4–4 Messdaten für die relative Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_r$  von Olivenöl als Funktion des relativen Druckes  $p_r$  bei verschiedenen Temperaturen

Die Auftragung von  $\lambda$  über die Temperatur  $T$  in Bild 4–5 bei konstanten Drücken bis 300 MPa ergibt einen annähernd linearen Verlauf der Isobaren mit steigendem Druck. Des Weiteren kann ein Vorzeichenwechsel des anfänglich bei Umgebungsdruck negativen Temperaturkoeffizienten  $d\lambda/dT$  zu einem positiven Wert bei einem Druck von etwa 100 MPa beobachtet werden. Die Auswertung der drei anderen untersuchten Pflanzenöle führt gemäß der Messergebnisse zu qualitativ ähnlichen Kurvenverläufen. Der Vergleich von  $\lambda_r$  über  $p_r$  für die vier Pflanzenöle bei 333.15 K (Bild 4–6) deutet hingegen auf einen unterschiedlichen Anstieg von  $\lambda_r$  hin. Das Olivenöl zeigt die höchste Zunahme von  $\lambda_r$ , gefolgt von Distel-, Leinsamen- und Rizinusöl. Ein Vergleich der eigenen Ergebnisse für  $\lambda_r$  der vier Pflanzenöle mit den Messergebnissen von Ramaswamy et al. [46] für Canolaöl bei 298 K legt dar, dass der für Canolaöl bei  $p_r = 2000$  gefundene relative Anstieg mit  $\lambda_r \approx 1.18$  deutlich niedriger als für die hier untersuchten Öle mit  $\lambda_r \approx 1.24–1.27$  ausfällt. Außerdem kann auch die in [46] angegebene lineare Beziehung zwischen  $\lambda$  und  $p$  nicht bestätigt werden. Da die für Umgebungsdruck von Ramaswamy et al. publizierten Wärmeleitfähigkeitswerte für Canolaöl schon erheblich aus dem für Pflanzenöle üblichen Bereich herausragen, bleibt hier die Frage offen, ob die publizierten Hochdruckdaten den realen Verlauf tatsächlich wiedergeben.

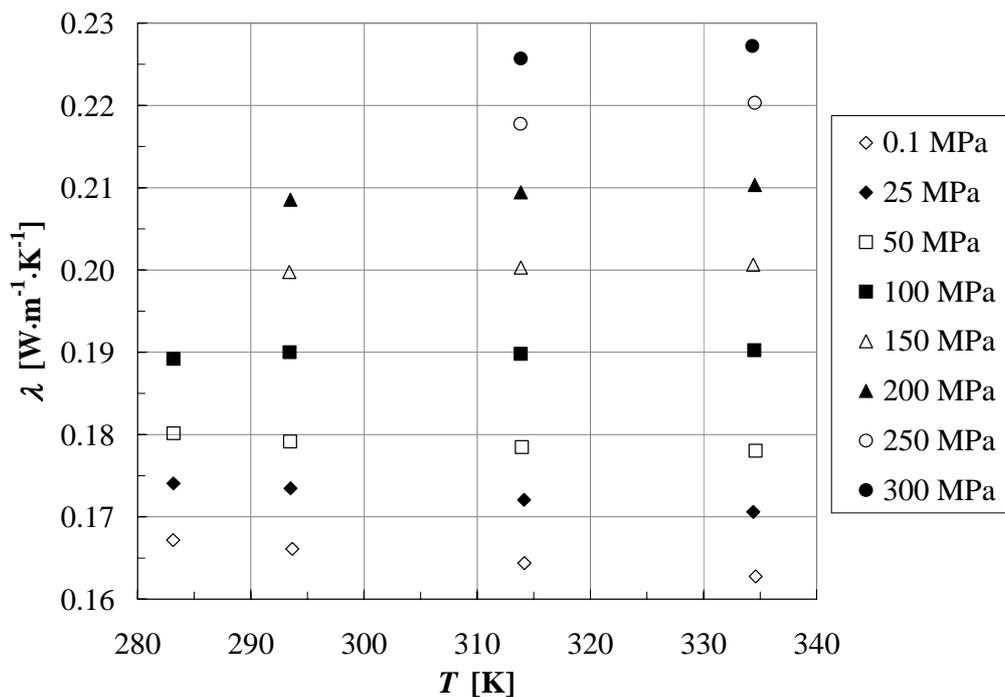


Bild 4-5 Isobaren der gemessenen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  für Olivenöl bei verschiedenen Drücken

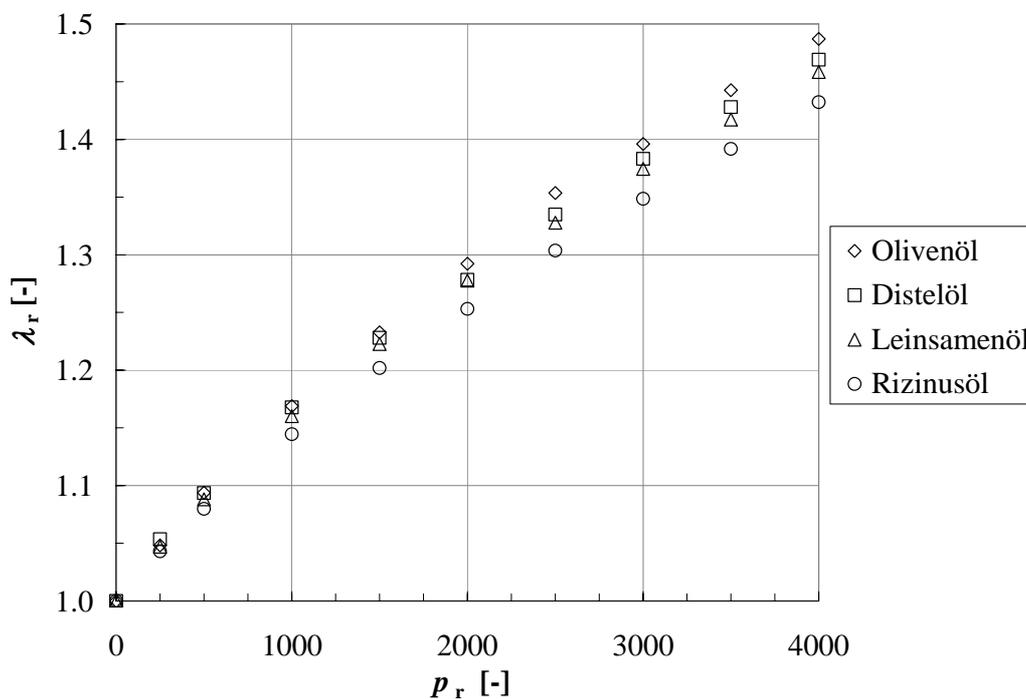


Bild 4-6 Messdaten für  $\lambda_r$  der untersuchten Pflanzenöle bei 333.2 K als Funktion des relativen Druckes  $p_r$

## 4.2.2 Wärmeleitfähigkeitsergebnisse für Ethanol-Rizinusöl-Gemische unter Hochdruckeinfluss

In Bild 4–7 sind die absoluten Wärmeleitfähigkeitswerte  $\lambda_{\text{Mix}}$  der Mixturen über den Massenanteil  $w_{\text{Riz}}$  dargestellt, um den Einfluss der einzelnen Fraktionen besser beurteilen zu können. Die im Diagramm einskizzierten, gestrichelten Linien geben den tendenziellen Verlauf der Isobaren bei 293.15 K wieder. Während  $\lambda_{\text{Mix}}$  bei Umgebungsdruck nahezu linear mit dem Massenanteil  $w_{\text{Riz}}$  ansteigt, kehrt sich dieses Verhalten bei Drücken oberhalb von ca. 200 MPa um. Es existiert somit ein Druckbereich, in denen die Wärmeleitfähigkeit der Gemische beinahe unabhängig von den Massenanteilen der beteiligten Fraktionen ist. Mit steigendem Druck folgen die Isobaren mehr und mehr einem polynomischen Verlauf 2. Grades. Dieses Verhalten basiert auf der deutlich höheren Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Ethanol gegenüber der des Rizinusöls (vgl. 4.2.1). Aufgrund der höheren Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Ethanol gegenüber der des Rizinusöls nimmt der Abstand zwischen den 293.15 K und 333.15 K Isobaren mit sinkendem  $w_{\text{Riz}}$  zu. Dieser Abstand reduziert sich aber mit steigendem Druck, und bei 300 MPa sind die Kurvenverläufe nahezu identisch. Während es bei Rizinusöl zu einer Überschneidung der 293.15 K und 333.15 K Werte bei einem Druck zwischen 100 und 200 MPa kommt, kann dies für Ethanol erst für Drücke oberhalb 300 MPa beobachtet werden. Die Mittelwerte der experimentellen Wärmeleitfähigkeitsergebnisse sind in Tabelle A–7 und Tabelle A–8 im Anhang A.3 zusammengefasst. Die relativen Abweichungen der Wärmeleitfähigkeitsmesswerte von Ethanol bei Umgebungsdruck zu Literaturdaten [78, 102] liegen zwischen ca.  $\pm 1.4\%$ .

Bild 4–8 zeigt die relative Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{r,\text{Mix}}$  der Ethanol-Rizinusöl-Mixturen bei den beaufschlagten Druckerhöhungen  $p_r$  als Funktion des Massenanteils an Rizinusöl ( $w_{\text{Riz}}$ ) bei 293.15 K und 333.15 K. Wie bereits bei den zuvor betrachteten Pflanzenölen steigt  $\lambda_{r,\text{Mix}}$  mit  $p_r$  an, wobei die Höhe des Anstiegs mit zunehmendem  $p_r$  und Massenanteil  $w_{\text{Riz}}$  abnimmt. Mit steigender Messtemperatur erhöht sich  $\lambda_{r,\text{Mix}}$  bei konstantem  $p_r$ , wie dies bereits bei den Pflanzenölen zu beobachten war. Der tendenziell lineare Verlauf der Isobaren bei 293.15 K und  $p_r = 1$  geht mit steigendem  $p_r$  in einen leicht polynomischen Verlauf 2. Grades über. Betrachtet man die Verläufe der Isobaren bei 333.15 K, so zeigt sich ein qualitativ vergleichbares Verhalten. Mit abnehmendem Massenanteil  $w_{\text{Riz}}$  steigen die  $\lambda_{r,\text{Mix}}$ -Werte aber deutlich stärker an als bei 293.15 K. Die Temperatur hat hier also einen höheren Einfluss auf den druckabhängigen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit als bei den Pflanzenölen. Bild 4–9 veranschaulicht die Ergebnisse nochmals in dreidimensionaler Darstellung bei 293.15 K. Eine Diskussion der Ergebnisse und Modellanwendung erfolgt im Kapitel 5.2.

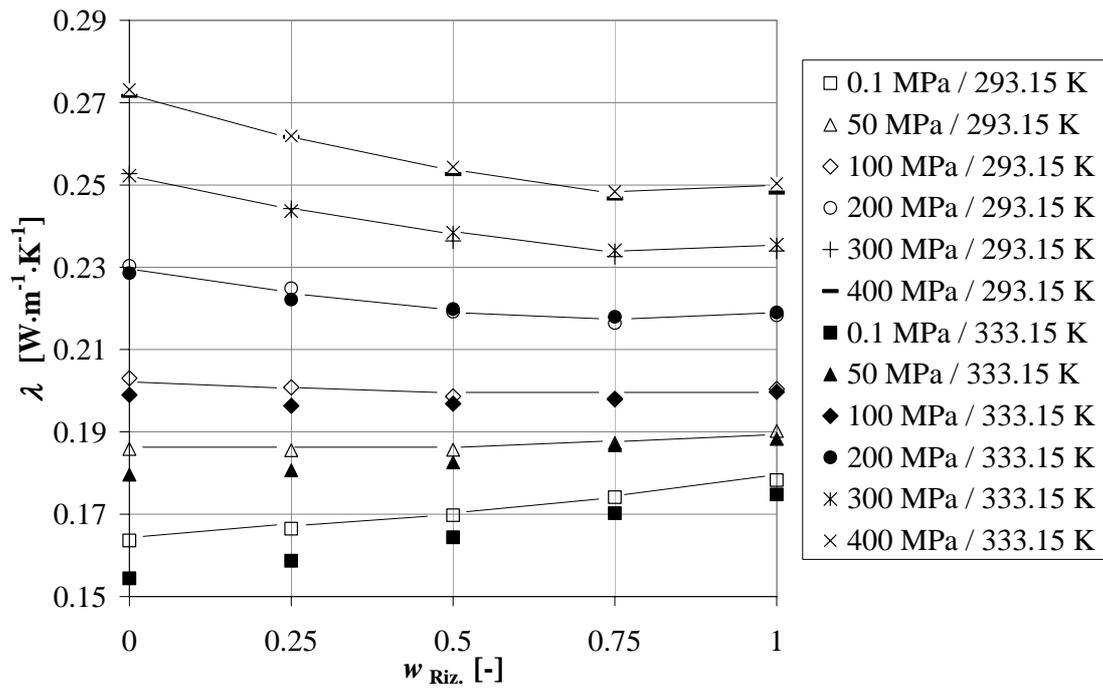


Bild 4–7 Vergleich der Messergebnisse für  $\lambda_{\text{Mix}}$  der Ethanol-Rizinusöl-Gemische als Funktion des Massenanteils  $w_{\text{Riz.}}$  bei verschiedenen Drücken und Temperaturen (maximaler relativer Fehler für Ethanol bei Umgebungsdruck  $\approx 1.4\%$ )

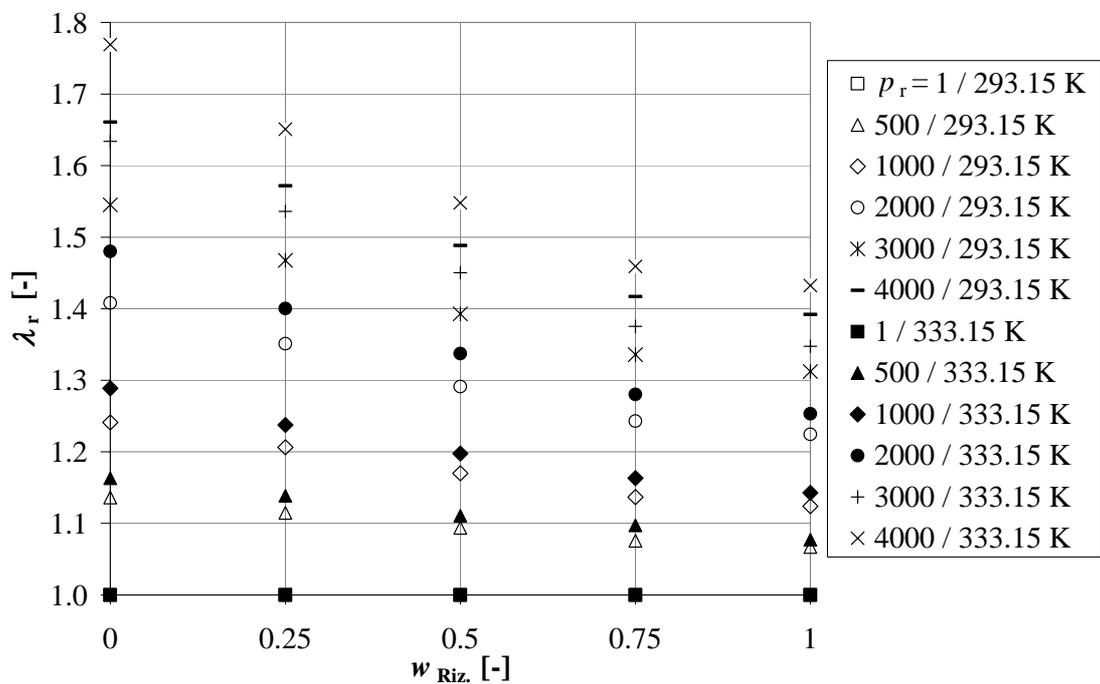


Bild 4–8 Vergleich der Messergebnisse der relativen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{r,\text{Mix}}$  für Ethanol-Rizinusöl-Gemische als Funktion des Massenanteils  $w_{\text{Riz.}}$  bei verschiedenen relativen Drücken  $p_r$  und Temperaturen

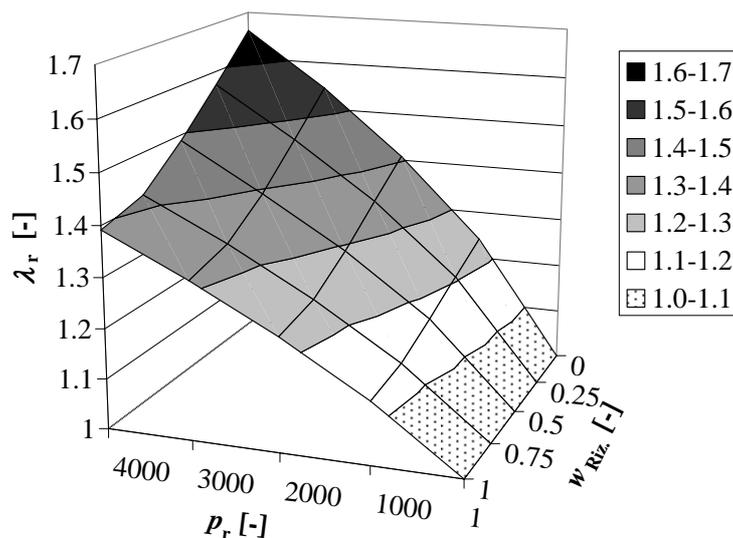


Bild 4–9 Dreidimensionale Darstellung der Messergebnisse der relativen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{r,\text{Mix}}$  für Ethanol-Rizinusöl-Gemische als Funktion des Massenanteils  $w_{\text{Riz.}}$  und relativen Druckes  $p_r$  bei 293.15 K

#### 4.2.3 Wärmeleitfähigkeitsergebnisse für wässrige Saccharose- und Glukose-Lösungen unter Hochdruckeinfluss

Die Wärmeleitfähigkeitsmessungen bis 400 MPa in den wässrigen Zuckerlösungen wurden hinsichtlich des Disaccharids Saccharose exemplarisch bei 293.15 K in den Massekonzentrationen 0,2, 0,4 und 0,6 g Zucker/g Lösung sowie bezüglich des Monosaccharids Glucose bei 293.15 und 313.15 K in den Konzentrationen 0,2 und 0,4 g Zucker/g Lösung durchgeführt.

Bild 4–10 zeigt, dass die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten der Zuckerlösungen bei Umgebungsdruck systematisch bis zu -2% gegenüber den Messdaten von Riedel [109] und der Korrelationsfunktion (Gl.(3.1)) von Bubnik et al. [110] abweichen. Riedel [109] macht aber keine näheren Angaben zur Reinheit der untersuchten Zucker bzw. zu den Konzentrationsunsicherheiten der Lösungen. Die Abweichungen in dieser Arbeit können möglicherweise leichten Verunreinigungen der Proben und den oben beschriebenen Messfehlern auf Grund von Ladungsträgertrennung bei wässrigen oder polaren Flüssigkeiten zugeschrieben werden. Die Standardabweichungen der Messergebnisse erreichen einen Maximalwert von etwa  $4 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  im gesamten untersuchten Druck-, Temperatur- und Konzentrationsbereich.

In Bild 4–11 ist die relative Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{L,r}(p) = \lambda_L(p) / \lambda_L(p_0)$  der wässrigen Glukose- und Saccharoselösungen als Funktion des relativen Druckes  $p_r = p / p_0$  dargestellt (siehe auch Tabelle A–9 und Tabelle A–10 / Anhang A.4). Die Steigung der Isothermen flacht einerseits mit zunehmendem Druck, andererseits auch mit steigendem Massenanteil  $w$  an gelöstem Zucker ab. Mit steigendem Massenanteil reduziert sich also die druckabhängige Wärmeleitfähigkeitserhöhung der Lösungen.

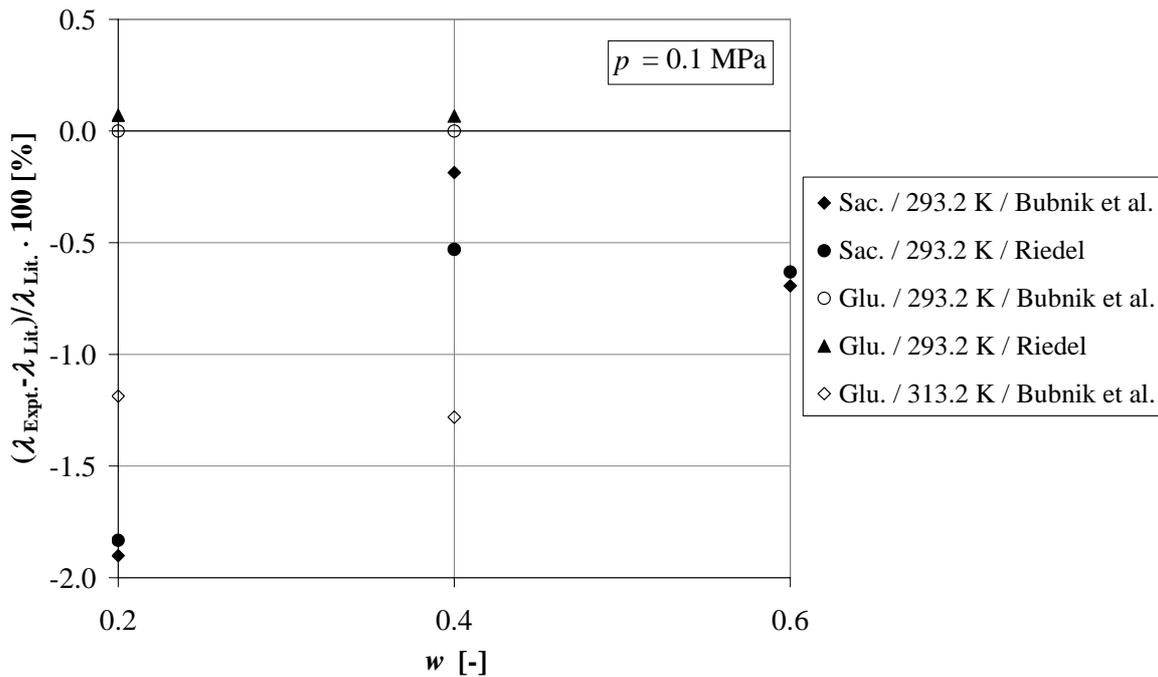


Bild 4–10 Abweichungen zwischen gemessener Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  von wässrigen Glukose(Glu.)- und Saccharose(Sac.)-Lösungen (unterschiedlicher Massenanteile an gelöstem Zucker  $w$  und Temperaturen) und Literaturdaten (Riedel [109], Bubnik et al. [110]) bei Umgebungsdruck

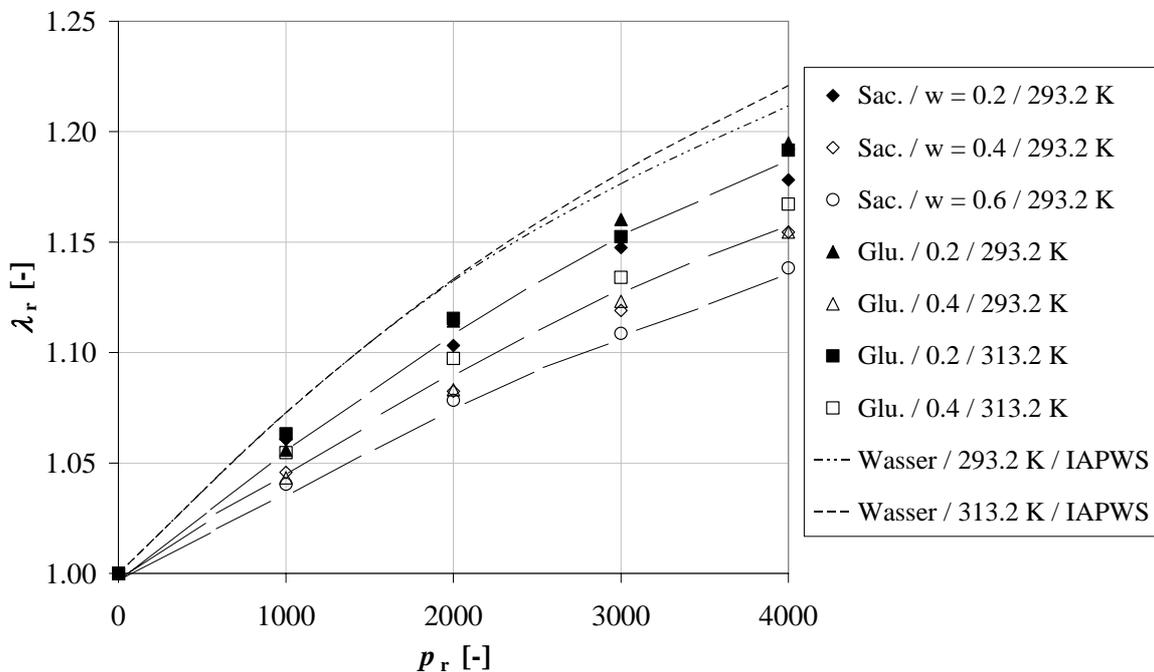


Bild 4–11 Darstellung der gemessenen relativen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_r$  von wässrigen Glukose- und Saccharose-Lösungen (unterschiedlicher Massenanteile  $w$  und Temperaturen) als Funktion des relativen Druckes (Wasser [43, 44])

Wie Riedel [109] bereits anhand seiner absoluten Wärmeleitfähigkeitsmesswerte der Zuckerlösungen interpretiert, hat die Zuckerart keinen signifikanten Einfluss auf  $\lambda_{\text{L}}(p_0)$ . Hinsichtlich der relativen Werte scheint dies im Rahmen der Messgenauigkeiten auch auf  $\lambda_{\text{L,r}}(p)$  zu zutreffen. Die absoluten Wärmeleitfähigkeitsmesswerte  $\lambda_{\text{L}}(p_0)$  zeigen nach [109] und Bubnik et al. [110] eine lineare Abhängigkeit vom Massenanteil  $w$ , während die Temperaturabhängigkeit einem Polynom 2. Grades folgt.

## 5 Diskussion und Modellanwendung

### 5.1 Pflanzenöle

#### 5.1.1 Dichte und spezifisches Volumen der Pflanzenöle unter Hochdruckeinfluss

Bereits frühere Hochdruckwärmeleitfähigkeitsuntersuchungen [60, 61, 62, 111] unterschiedlicher organischer Flüssigkeiten wie z.B. Alkohole, Kohlenwasserstoffe usw. weisen auf eine starke Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Dichte bzw. dem spezifischen Volumen hin. Um diese Abhängigkeit hinsichtlich der Pflanzenöle zu überprüfen, werden zusätzlich Dichtedaten von Olivenöl [112] im Temperaturbereich von 293.15 und 333.15 K und Drücken bis zu 400 MPa verwendet. Die Messungen wurden mit der „High Pressure High Accuracy Densitometry“ (HP-HAD) durchgeführt. Diese relative interferometrische Methode, beschrieben unter [113, 114], ermöglicht Dichtemessungen in transparenten Flüssigkeiten unter Hochdruckeinfluss mit einer Genauigkeit von besser als 0.3 %.

Bild 5–1 zeigt  $\rho_r$  als Funktion von  $p_r$  bei verschiedenen Messtemperaturen. Die relative Dichte  $\rho_r$  steigt mit dem Druck und der Temperatur an und die Steigung der Isothermen flacht mit zunehmendem Druck ab. Die Messergebnisse der relativen Dichte  $\rho_r(p) = \rho(p) / \rho(p_0)$  für Olivenöl in [112] sind in Tabelle A–6 (Anhang A.2) zusammengefasst. Für die Hochdruckdichtedaten der anderen drei Pflanzenöle muss auf Hochdruck- $pVT$ -Daten für Oliven-, Distel-, Leinsamen- und Rizinusöl für Drücke bis 144 MPa im Temperaturbereich von 303.15 und 333.15 K von Acosta et al. [94] zurückgegriffen werden. Diese wurden mit einer stationären Ballon-Apparatur-Methode und einer geschätzten Genauigkeit von 0.1 % durchgeführt. Hier stehen neben den Werten der spezifischen Volumen zusätzlich empirisch ermittelte Parameter für eine Datenkorrelation mittels der Tait-Gleichung zur Verfügung. Eine Vorherbestimmungsgenauigkeit bezüglich der Extrapolation von  $\rho_r(p)$  der Öle für Drücke bis zu 400 MPa unter Verwendung der Tait-Gleichung erfolgt durch einen Vergleich mit den oben genannten experimentellen Daten von  $\rho_r(p)$  für Olivenöl. Die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Werten liegen im Bereich von -0.34 und +0.32 %. Auf Basis dieses Ergebnisses werden die Werte von  $\rho_r(p)$  für Distel-, Leinsamen- und Rizinusöl bis 400 MPa analog mit Hilfe einer Extrapolation über die Tait-Gleichung berechnet. Hierbei wird vernachlässigt, dass sich die hier verwendeten Öle naturgemäß leicht in der Fettsäurezusammensetzung gegenüber den Ölen von Acosta et al. [94] unterscheiden.

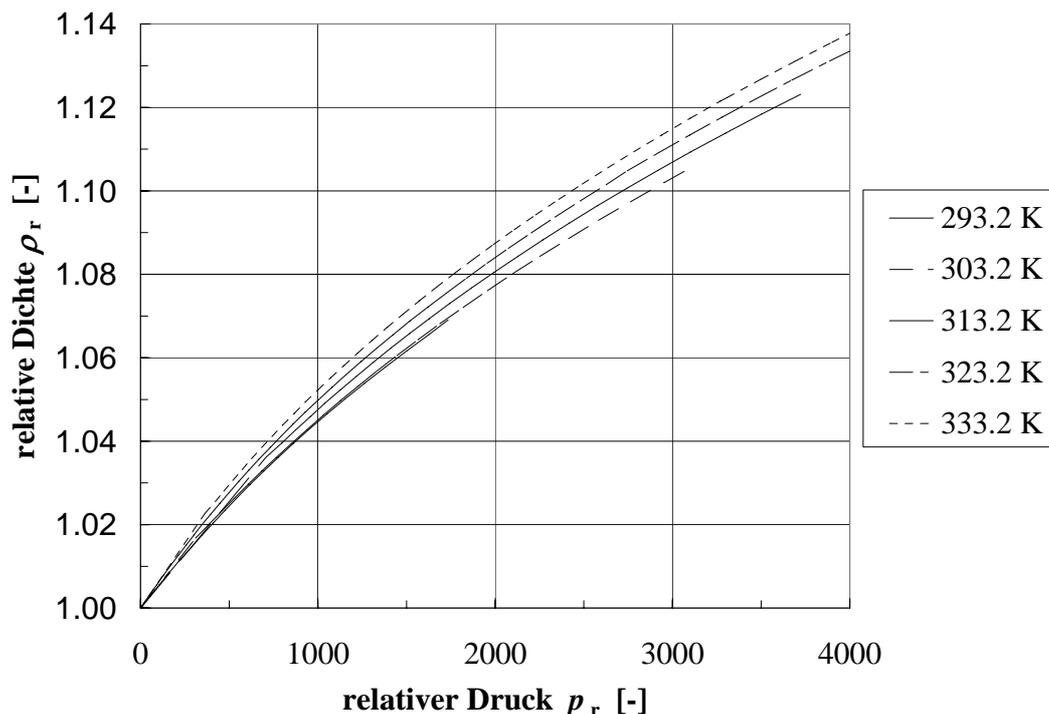


Bild 5–1 Experimentelle Daten für  $\rho_r$  von Olivenöl im Temperaturbereich zwischen 293.15 und 333.15 K [112]

Bild 5–2 zeigt einen Vergleich von  $\rho_r(p_r)$  für alle vier untersuchten Öle bei 333.15 K und relativen Drücken  $p_r$  bis 4000. Der höchste Anstieg von  $\rho_r$  bei konstantem  $p_r$  kann für Olivenöl beobachtet werden, gefolgt von Distel-, Leinsamen- und Rizinusöl. Die Ergebnisse aus der Anwendung der Extrapolation via Tait-Gleichung für die anderen drei Temperaturen stimmen hinsichtlich der Reihenfolge von  $\lambda_r(p)$  bei 333.15 K überein. Die Beobachtungen bei den Pflanzenölen hinsichtlich  $\lambda_r(p)$  zeigen ein vergleichbares Verhalten bezüglich  $\rho_r(p_r)$ , wobei  $\lambda_r$  bei konstanter Temperatur deutlich stärker mit  $p_r$  zunimmt als  $\rho_r$ . Trotzdem ist ein Zusammenhang zwischen  $\lambda_r(p)$  und  $\rho_r(p_r)$  sichtbar, wie der Vergleich der Diagramme Bild 4–4 und Bild 5–1 sowie Bild 4–6 und Bild 5–2 demonstriert.

Bezüglich der beiden zuletzt genannten Diagramme (Bild 4–6 u. Bild 5–2) scheint  $\rho_r$  und entsprechend auch  $\lambda_r$  von Olivenöl über Distelöl nach Leinsamenöl bei konstanter Temperatur und isobaren Zustand abzunehmen und somit über den steigenden Gehalt an (mehrfach-) ungesättigten Fettsäuren, also Doppelbindungen in cis-Konfiguration in der Fettsäure-Molekülkette (Ölsäure  $\rightarrow$  Linolsäure  $\rightarrow$  Linolensäure). Acosta et al. [94] beschreiben, dass mit Ausnahme von Rizinusöl, eine vergleichbare Analogie zwischen der Kompressibilität eines Pflanzenöles und seiner Jod-Zahl, einem Indikator für die Anzahl von Doppelbindungen, besteht. Coupland et al. [99] berichten, dass im Allgemeinen die Dichte eines Pflanzenöls mit dem Grad an Ungesättigtheit zu- und mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Rizinusöl stellt hier aber anscheinend auf Grund des hohen Gehaltes ( $\approx 77\%$ ) am Monoacyl-Triglycerid Triricinolein eine Ausnahme dar. Die schwach polare Hydroxy-Gruppe (-OH) in

der Nähe der einen Doppelbindung im Rizinolsäurerest (einziger Unterschied zur Ölsäure) und die monoacidische Konfiguration am Glycerin-Molekül bestimmen die speziellen physiko-chemischen Eigenschaften dieses Öls. Rizinusöl hat die größte Dichte unter den Pflanzenölen, eine sehr hohe Viskosität und löst sich gut in Ethanol. Nach Blaurock [115] ermöglicht die Kombination von Fettsäuren gleichartiger Molekülstruktur (gekrümmt oder gerade) unmittelbar nebeneinander im Triglycerid eine kompaktere Triglycerid-Konfiguration, als wenn gekrümmte und gerade Fettsäuremoleküle nebeneinander positioniert sind. Da die Dichte eines Pflanzenöls von seiner Fettsäure-Komposition und deren Konfiguration im Triglycerid abhängt, wird die Wärmeleitfähigkeit unter Hochdruckeinfluss scheinbar indirekt mitbeeinflusst. Bei Umgebungsdruck sind die Unterschiede der gemessenen Wärmeleitfähigkeitswerte für Oliven-, Distel- und Leinsamenöl nur gering und die gegebene Messgenauigkeit lässt keine eindeutige Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der Verbindung zwischen Wärmeleitfähigkeit und Dichte zu. Die Fettsäurekonfiguration an der Glycerin-Untereinheit der verwendeten Öle wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

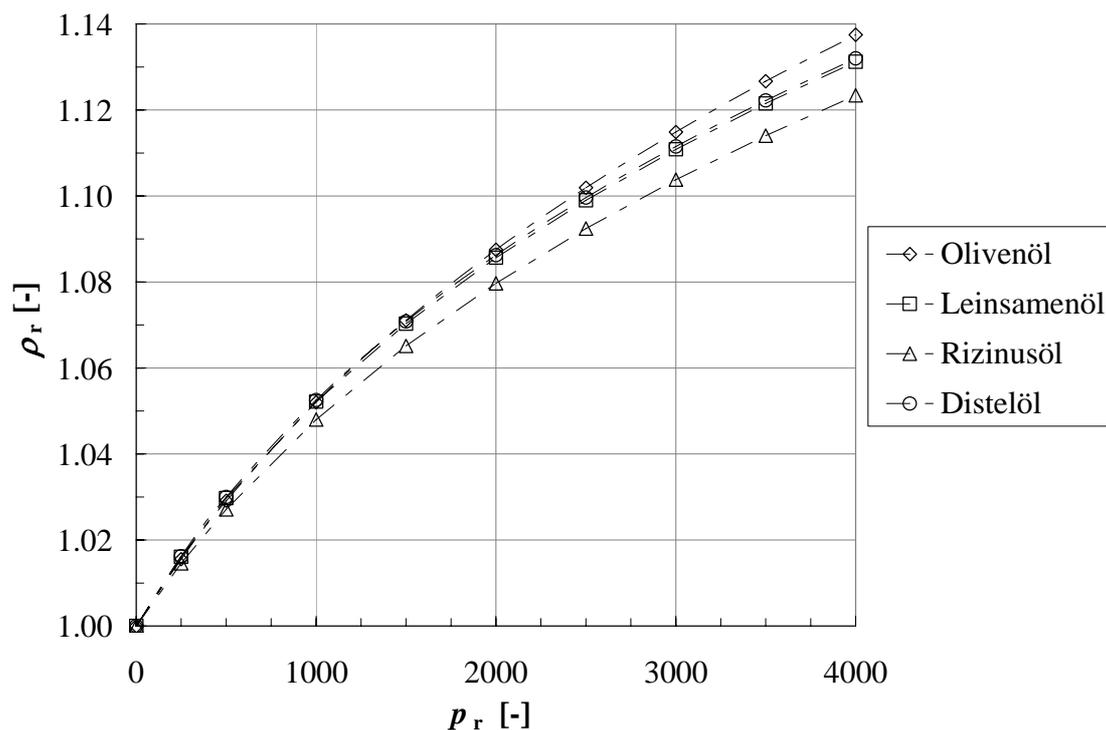


Bild 5–2  $\rho_r$ - $p_r$  Diagramm für Pflanzenöle bei 333,15 K (Daten aus [94] mit Tait-Gleichung extrapoliert)

Auf Basis der gewonnenen Wärmeleitfähigkeits- und Dichtedaten werden die bereits im Kapitel 2.2 kurz vorgestellten Wärmeleitfähigkeitsmodelle für reine Flüssigkeiten unter Hochdruckeinfluss von McLaughlin et al. [59], Forsman et al. [62], Ross et al. [61] sowie Kamal et al. [60] auf ihre Anwendbarkeit hinsichtlich der Pflanzenöle erörtert. Die Modelle von Weber [55], Bridgman [56] und Lawson et al. [57] benötigen neben der thermischen Kapazität  $c_p$  oder der Schallgeschwindigkeit  $u$  der Öle teilweise noch weitere Parameter, deren Druckabhängigkeiten nicht bekannt sind, was somit einer Verwendung der Modelle unter Hochdruckeinfluss entgegensteht. Die Modellgleichung von Bridgman liefert aber bereits bei Umgebungsdruck in Verbindung mit den oben genannten mittleren Molekülmassen der Triglyceride deutlich zu geringe Wärmeleitfähigkeitswerte.

### 5.1.2 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit unter Hochdruckeinfluss

In Kapitel 2.2.1 wurden Modellfunktionen von McLaughlin et al. [59, 60] vorgestellt, die die Beziehung zwischen der Wärmeleitfähigkeit und dem  $pVT$  Verhalten in Flüssigkeiten beschreiben sollen. McLaughlin et al. [61] betrachten in erster Näherung den Grüneisenparameter  $\gamma_G$  (Gl. (2.22)) als konstant sowie die mittlere Oszillationsfrequenz der Moleküle  $\nu$  als temperaturunabhängig und somit gemäß Gleichung (2.20)  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  proportional zu  $\alpha_p$ . Ihre graphische Auftragung von  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  gegen  $\alpha_p$  für einige Flüssigkeiten, inklusive Umgebungs- und Hochdruckdaten für organische Flüssigkeiten von Bridgman [56], ergeben ansatzweise eine nahezu lineare Beziehung zwischen diesen beiden Parametern. Die approximierte lineare Trendfunktion der Datenpunkte schneidet die  $\alpha$ -Achse bei  $\alpha_{p,\text{krit.}} = 0.55 \cdot 10^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ , und das Vorzeichen des Terms  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  wechselt von einem negativen zu einem positiven Wert für  $\alpha_p < \alpha_{p,\text{krit.}}$ .

Die Ergebnisse eigener Hochdruckwärmeleitfähigkeitsmessungen für Toluol und die von Nieto de Castro et al. [88] deuten auf einen Vorzeichenwechsel von  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  bei etwa 300 bis 360 MPa hin. Hinsichtlich der untersuchten Pflanzenöle (Bild 5–3) kann ebenfalls eine annähernd lineare Beziehung zwischen  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  und  $\alpha_p$  beobachtet werden. Außerdem sinkt der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_p$  mit zunehmendem Druck so stark ab, dass es zu einem Vorzeichenwechsel des thermischen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten kommt.

Die aus den gemessenen Wärmeleitfähigkeits- und Dichtedaten ermittelten Werte für  $\alpha_{p,\text{krit.}}$  von Oliven-, Distel- und Leinsamenöl, bei denen der Vorzeichenwechsel bzgl.  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  auftritt, liegen nach Tabelle 5–1 zwischen ca. 5.7 und  $6.1 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ . Die Steigung der approximierten linearen Trendfunktion für Rizinusöl und der Wert für  $\alpha_{p,\text{krit.}} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$  unterscheiden sich offensichtlich von denen der anderen drei Öle. Dies ist entweder Unsicherheiten in den Dichte- bzw. Wärmeleitfähigkeitsdaten oder evtl. den später noch diskutierten unter-

schiedlichen physiko-chemischen Stoffeigenschaften dieses Öls in Bezug auf die anderen Pflanzenöle zuzuschreiben.

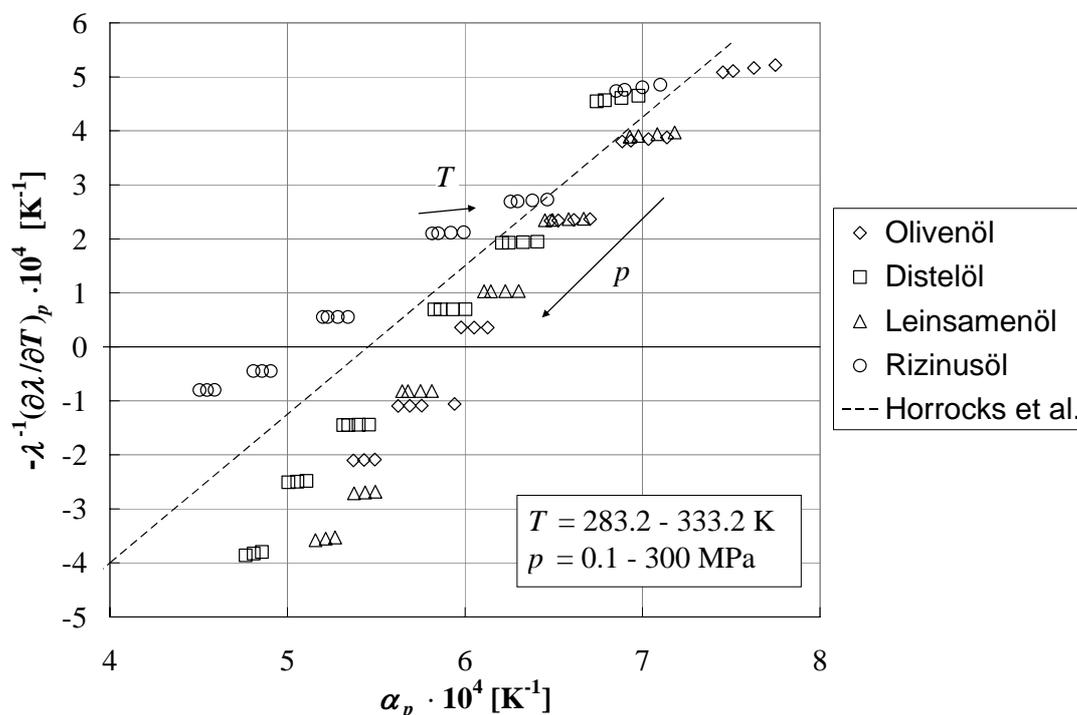


Bild 5–3 Vergleich von  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  über  $\alpha_p$  für die untersuchten Pflanzenöle und Literaturdaten von organischen Lösungsmitteln (Horrocks et al. [59])

Die von McLaughlin et al. [59, 60] angegebene universelle Korrelationsfunktion,  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p = -2.75\alpha_p + 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ [K}^{-1}\text{]}$  (----, Bild 5–3), kann nur hinsichtlich ihrer Steigung bei hohen  $\alpha_p$ -Werten annähernd wiedergegeben werden. Im Gegensatz zu anderen organischen Flüssigkeiten wie Toluol und Iso-Propyl-Alkohol [62], bewegen sich die ermittelten kritischen Drücke  $p_{\text{krit.}}$  der Pflanzenöle, bei denen der Vorzeichenwechsel auftritt, in einem deutlich niedrigeren Druckbereich zwischen ca. 61 und 126 MPa. In Bezug auf die beobachteten Unterschiede bei der Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von n-Propyl- und Iso-Propyl-Alkohol vermuten Forsman et al. [62], dass steigender Druck in einer Flüssigkeit einen ausgeprägten Ordnungseffekt auf die räumliche Molekülanordnung ausübt. Dieser Effekt scheint von der Komplexität der molekularen Struktur (z.B. verzweigte oder unverzweigte Molekülketten, Molekülgröße, intermolekulare Wechselwirkungen) beeinflusst zu werden. Die Druckerhöhung in einer Flüssigkeit resultiert somit anscheinend stoffabhängig in einer Abnahme des isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und in einem eventuellen Vorzeichenwechsel des thermischen Koeffizienten der Wärmeleitfähigkeit  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$ .

Tabelle 5–1 Ermittelte Werte für  $\alpha_{p,\text{krit.}}$  und  $p_{\text{krit.}}$  der untersuchten Pflanzenöle

$T [K]$	$\alpha_{p,\text{krit.}} \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$			
	Olivenöl	Distelöl	Leinsamenöl	Rizinusöl
283.15	6.1	5.7	5.8	5.0
293.15	5.9	5.7	5.9	5.0
313.15	6.0	5.8	6.0	5.0
333.15	6.0	5.8	6.1	5.1
Mittelwert	6.0	5.8	6.0	5.0

$T [K]$	$p_{\text{krit.}} / \text{MPa}$			
283.15	88	64	77	119
293.15	110	63	71	126
313.15	110	56	71	126
333.15	110	63	72	126
Mittelwert	104	61	72	126

### 5.1.3 Druck- und Dichteabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit

In Kapitel 2.2.1 wurde ebenfalls eine Modellfunktion (Gl. (2.21)) [59, 60] vorgestellt, die den isothermen Druckkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial p)_T$  anhand der Kompressibilität  $\kappa_T$  und des Grüneisenparameters  $\gamma_G = (\partial \ln v / \partial \ln \rho)_T$  beschreibt. Unter der vereinfachten Annahme, dass  $\gamma_G$  konstant ist, wird hier nach Gl. (2.21) ein proportionaler Zusammenhang zwischen  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial p)_T$  und  $\kappa_T$  prognostiziert. Untersuchungen verschiedener organischer Flüssigkeiten [60, 61, 62] konnten dieses Verhalten weitestgehend bestätigen (siehe Kapitel 2.2.1).

Die graphische Darstellung, der aus den Messdaten berechneten Werte für  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial p)_T$  über  $\kappa_T$  für die untersuchten Pflanzenöle in Bild 5–4, gibt ebenfalls eine nahezu lineare Beziehung zwischen dem isothermen Druckkoeffizient der Wärmeleitfähigkeit und der isothermen Kompressibilität wieder. Eine Regression der Datenpunkte führt zu linearen Trendfunktionen, deren Steigungen nahezu temperaturunabhängig sind. Allerdings verlaufen nur die Trendlinien für Olivenöl näherungsweise durch den Koordinatenursprung. Die Unterschiede in den Steigungen sind wahrscheinlich auf die Unsicherheiten bei den verwendeten extrapolierten Dichtedaten zurückzuführen.

Die geringe Unempfindlichkeit der Kurvenverläufe gegenüber der Temperatur unterstützt die vereinfachte Theorie von McLaughlin et al. [59, 60], dass die mittlere Oszillationsfrequenz der Moleküle  $\nu$  um ihre Gleichgewichtsposition in der angenommenen Gitterstruktur bezüglich des „harmonic oscillator“-Modells hauptsächlich vom spezifischen Volumen- bzw. der Dichte abhängig ist.

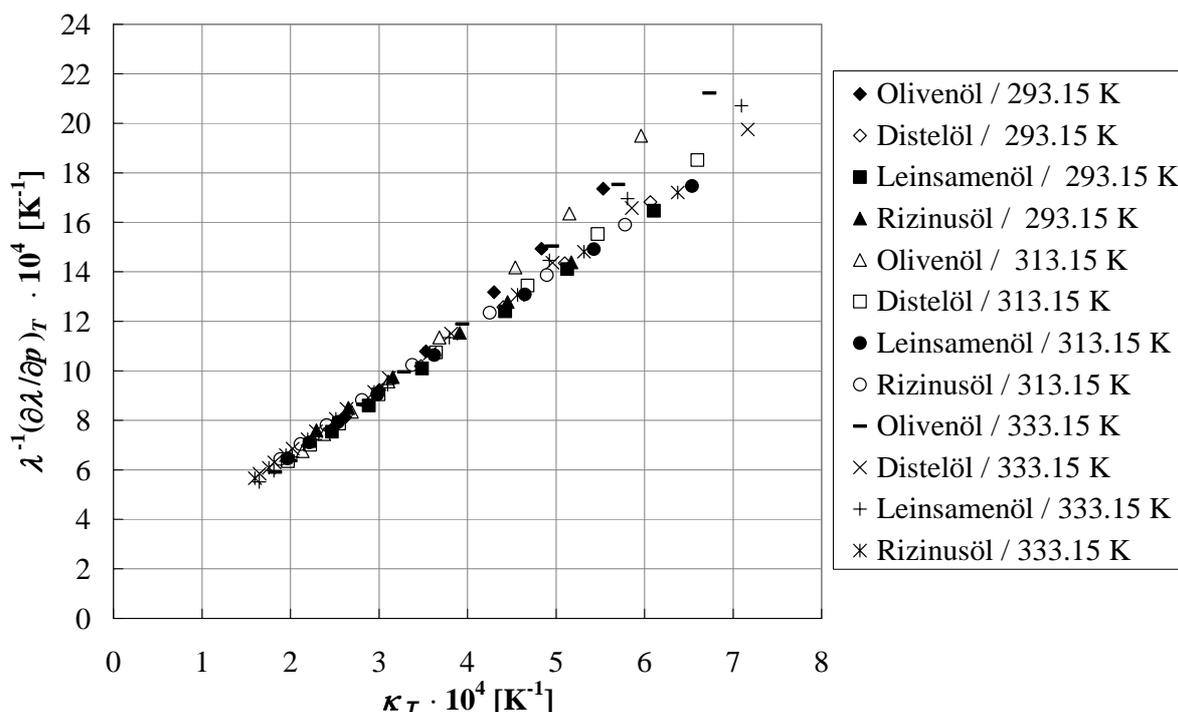


Bild 5-4 Darstellung von  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial p)_T$  über  $\kappa_T$  für die Pflanzenöle bei 293.15 u. 333.15 K

Wie in Kapitel 5.1 bereits näher erläutert, wird die Dichte- bzw. Volumenabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit oftmals mit ihrem  $g$ -Wert (Gl. (2.23)) diskutiert, der sich aus dem McLaughlin Modell herleiten lässt [61]. Für die graphische Ermittlung von  $g$  bzgl. der betrachteten Pflanzenöle wurden die dimensionslosen Werte  $\ln \lambda_r$  über  $\ln \rho_r$  aus den experimentellen Wärmeleitfähigkeits- und Dichtedaten (inklusive der extrapolierten Werte aus den Acosta-Daten [94]) in Bild 5-5 im Temperaturbereich zwischen 283.15 und 333.15 K und Drücken bis 400 MPa aufgetragen. Das komplette Feld an Datenpunkten kann mittels Regression gut mit einer linearen Masterfunktion beschrieben werden, deren Steigung  $g$  entspricht. Der hier erhaltene Wert liegt bei etwa 3, was für organische Flüssigkeiten typisch zu sein scheint [61]. Die separate Bestimmung des Faktors  $g$  für jede Messtemperatur und jedes Öl ergibt fast ausnahmslos einen Anstieg von  $g$  mit steigender Temperatur, wie aus Tabelle 5-2 ersichtlich wird, während Literaturdaten [61] für andere organische Flüssigkeiten keine klare Tendenz der Temperaturabhängigkeit aufzeigen.

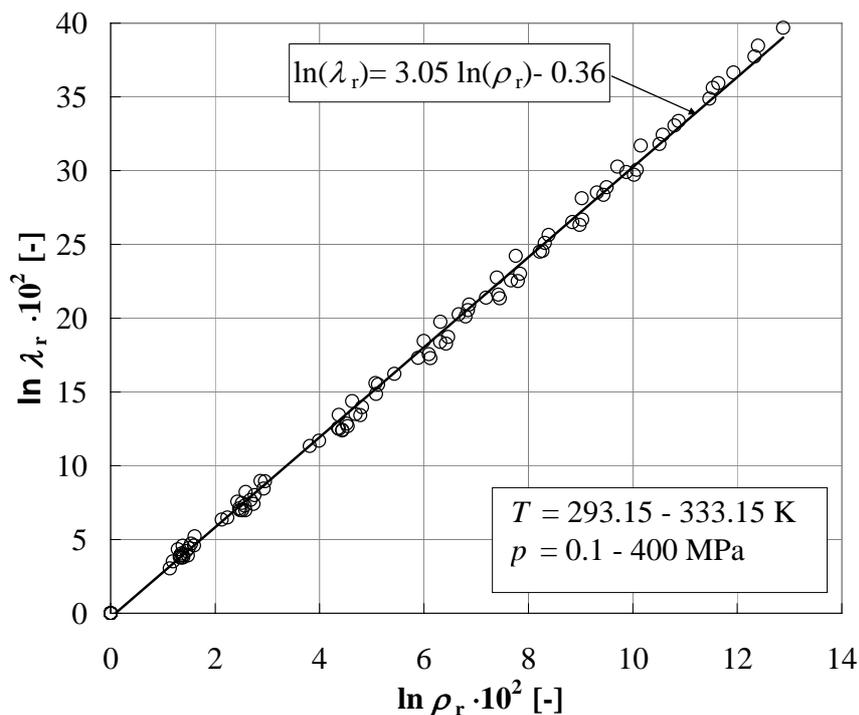


Bild 5–5 Auftragung von  $\ln \lambda_r$  über  $\ln \rho_r$  für die untersuchten Pflanzenöle zur Ermittlung eines gemittelten  $g$ -Wertes

Tabelle 5–2 Experimentell gefundene  $g$ -Werte für die untersuchten Pflanzenöle

	Oliveöl	Distelöl	Leinsamenöl	Rizinusöl
$T$ [K]				
			$g$ [-]	
283.15	2.79	2.85	2.80	3.00
293.15	3.05	2.90	2.90	3.03
313.15	3.11	2.96	2.97	3.05
333.15	3.08	3.07	3.03	3.08

Forsman et al. [62] erhalten durch Integration der Gl. (2.23) die Gl. (2.25), welche die Druckabhängigkeit des Wärmewiderstands anhand des relativen spezifischen Volumens  $v_r$  und des Faktors  $g$  beschreibt.

Eine entsprechende Umstellung der Gl. (2.25) ermöglicht die Abschätzung der relativen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_r(p, T)$  einer organischen Flüssigkeit anhand des relativen spezifischen Volumens  $v_r(p, T)$  bzw. der relativen Dichte  $\rho_r(p, T)$  und dem empirisch ermittelten Faktor  $g$ .

$$\lambda_r(p, T) = v_r^{-g}(p, T) = \rho_r^g(p) \quad (5.1)$$

Die Vorherbestimmung von  $\lambda_r(T, p)$  hinsichtlich der Pflanzenöle führt unter Anwendung der Gl. (5.1) in Verbindung mit dem in Bild 5–5 mittels linearer Regression gefundenen Faktor  $g = 3.05$  zu maximalen Abweichungen bezüglich der gemessenen Werte zwischen ca.  $-0.7$  und  $+1.4$  % über den kompletten untersuchten Druck- und Temperaturbereich (Bild 5–6).

Der isotherme Druckkoeffizient der Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Pflanzen wird nach diesen Ergebnissen also hauptsächlich durch die Kompressibilität der Öle kontrolliert.

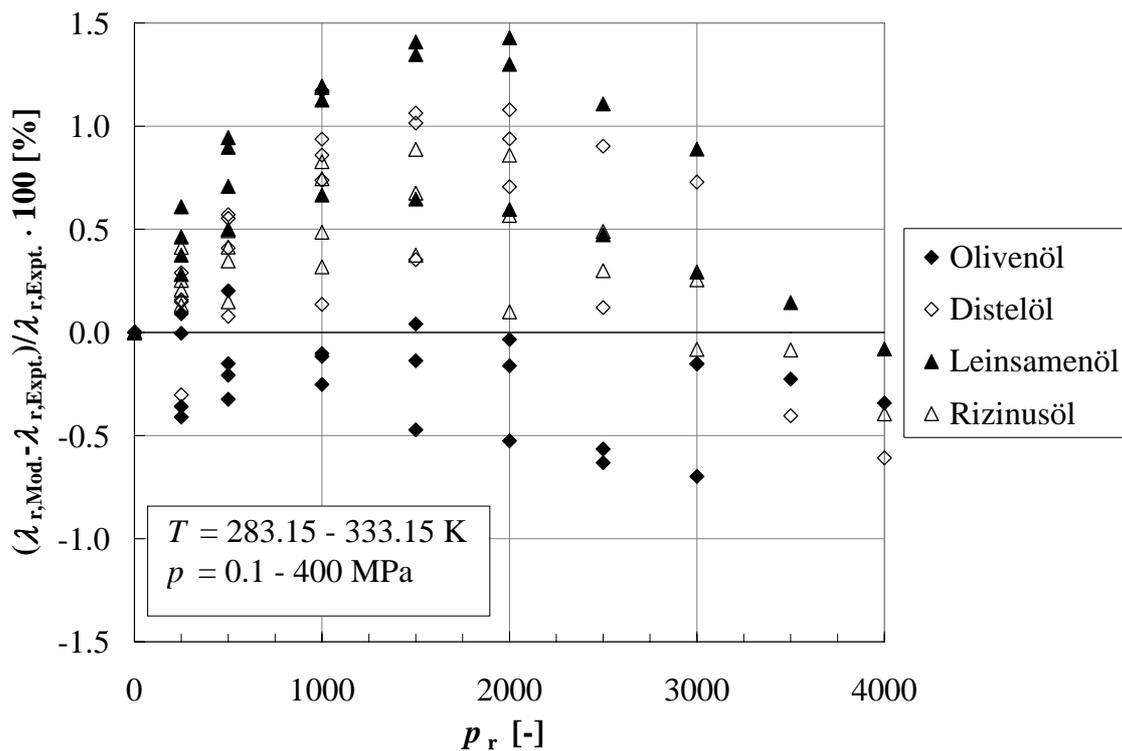


Bild 5–6 Abweichungen zwischen denen mit Gl. (5.1) für  $g = 3.05$  berechneten Werten  $\lambda_{r,Mod.}(T, p)$  und Messergebnissen  $\lambda_{r,Expt.}(T, p)$  der untersuchten Pflanzenöle im Temperaturbereich von 283.15 bis 333.15 K

### 5.1.4 Molekulare Interpretationen

Um die zuvor beschriebene Verbindung zwischen der Kompressibilität und dem Druckkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Pflanzenöle besser verstehen zu können, werden die molekularen Unterschiede der Öle und deren Druckbeeinflussung näher analysiert.

Die Wärmeleitfähigkeits- und Dichtedaten demonstrieren ein qualitativ ähnliches Verhalten von  $\rho_r(T, p)$  und  $\lambda_r(T, p)$  bezüglich Druck und Temperatur, aber auch bei den Ölen untereinander. Hiernach nehmen scheinbar die Werte für  $\rho_r(T, p)$  und  $\lambda_r(T, p)$  von Olivenöl über Distel- und Leinsamenöl zum Rizinusöl hin ab. Gründe hierfür sollten in der molekularen Struktur und den intermolekularen Wechselwirkungen der Öle gefunden werden. Die untersuchten Pflanzenöle können hinsichtlich ihrer Fettsäurezusammensetzung klassifiziert werden (vgl. Tabelle 3–1). Das Olivenöl charakterisiert ein hoher Gehalt an ungesättigter Ölsäure ( $\approx 75\%$ ), der Rest besteht hauptsächlich aus gesättigter Palmitinsäure. Das Distelöl enthält hauptsächlich ungesättigte Fettsäuren ( $\approx 79\%$  Linolsäure) und das Leinsamenöl Linolensäure ( $\approx 58\%$ ). Die Rizinolsäure ist nur in Rizinusöl enthalten und definiert seine Ausnahmestellung unter den Pflanzenölen. Die Ölsäure  $C_{18:1(9)}$  ist einfach ungesättigt mit einer Doppelbindung in cis-Konfiguration am 9. C-Atom (von der Carboxyl-Gruppe aus gezählt). Aufgrund der Unfähigkeit an dieser Doppelbindung zu rotieren, tendiert die Fettsäuremolekülkette dort zu einem Knick ( $\approx 40^\circ$ ). Jede weitere cis-Doppelbindung in der Linolsäure  $C_{18:2(9,12)}$  und der Linolensäure  $C_{18:3(9,12,15)}$  führt zu einer stärkeren Krümmung der Molekülkette [116]. Die Molekülkrümmung bestimmt, welche Fettsäuren im Triglycerid-Molekül nebeneinander angeordnet sind bzw. wie sich die Triglyceride im Öl untereinander anordnen. Sind gekrümmte Moleküle nebeneinander gepackt, ist der freie Raum zwischen den Molekülen entsprechend kleiner als bei der Kombination von gekrümmten und gestreckten Molekülen [115]. Somit sollte die Dichte eines Öls im Allgemeinen mit dem Gehalt an ein- bzw. mehrfach ungesättigten Fettsäuren ansteigen. Die Anwesenheit gesättigter Fettsäureketten (z.B. Palmitinsäure in Olivenöl) behindert eine kompaktere Anordnung der Moleküle. Diese Theorie wird durch die eigenen Dichtemessungen sowie Ergebnissen aus der Literatur [99] bestätigt.

Bei Rizinusöl tritt eine Kombination von zwei Effekten auf. Erstens ermöglicht der hohe Gehalt und die mono-acidischen Anordnung der Hydroxyfettsäure Rizinolsäure im Triglycerid (Tricinolin  $\approx 77\%$ ) eine dichtere Packung der Moleküle (drei gleichartige Fettsäurereste am Triglycerid). Zweitens besitzt die Rizinolsäure ( $12h-C_{18:1(9)}$ ) im Unterschied zur Ölsäure am 12. C-Atom noch eine Hydroxygruppe, die in diesem Bereich der Fettsäuremolekülkette eine schwache Polarität verursacht. Zusätzlich zu den Van-der-Waals Kräften zwischen den langen Molekülketten treten hier also noch intermolekulare Anziehungskräfte gemäß der schwachen Polarität auf. Die Kombinationen aus den verstärkten intermolekularen Anziehungskräften und die höhere Packungsdichte aufgrund der monoacidischen Konfiguration bestimmen somit letztendlich die speziellen physiko-chemischen Eigenschaften dieses Öls.

Rizinusöl besitzt unter den (flüssigen) Pflanzenölen die höchste Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Viskosität und zeigt außerdem eine gute Ethanollöslichkeit.

Hinsichtlich der Anwendung hoher Drücke auf Pflanzenöle können verschiedene physikalische Verhalten beobachtet werden. Nach den Ergebnissen von Acosta et al. [94] besteht bei den Pflanzenölen mit der Ausnahme von Rizinusöl ein Zusammenhang zwischen der Kompressibilität und der Jodzahl der Öle, die einen Indikator für die Anzahl an Doppelbindungen und den Anteil an ungesättigten Fettsäuren darstellt. Die Kompressibilität steigt hiernach im Allgemeinen mit sinkender Jodzahl. Pflanzenöle, die bei Umgebungsdruck bereits eine höhere molekulare Packungsdichte aufweisen, lassen sich weniger stark komprimieren. Die Dichte, Kompressibilität und Wärmeleitfähigkeit einer Flüssigkeit sind von der Molekülstruktur und den zwischenmolekularen Wechselwirkungen abhängig und somit untereinander verknüpft. Durch die druckinduzierte Verdichtung der Öle werden die Kollisionswahrscheinlichkeit der Moleküle und somit auch die zwischenmolekulare Übertragung thermischer Energie bzw. Wärmeleitfähigkeit erhöht.

Kapranov. et al. [16] und Cheftel [15] berichten über eine Schmelzpunkterhöhung mit steigendem Druck. Ein Phänomen, das dem Prinzip von Le Chatelier folgt. Hohe Drücke begünstigen die Formation dichterere Molekülstrukturen. In Bezug auf die oben genannten ungesättigten Fettsäuremolekülketten würden Doppelbindungen in trans-Konfiguration eine dichtere Packung ermöglichen, da die Molekülketten dann fast linear ausgerichtet sind [116]. Die trans-Fettsäuren haben im Vergleich zu den entsprechenden cis-Fettsäuren einen höheren Schmelzpunkt. Wie weit aber hohe Drücke tatsächlich einen Wechsel von der cis- zur trans-Konfiguration forcieren, ist nach Wissen des Autors noch nicht bekannt.

## 5.2 Ethanol-Rizinusöl-Gemische

### 5.2.1 Dichte und spezifisches Volumen der Gemische unter Hochdruckeinfluss

Entsprechend der Ausführungen bei den Pflanzenölen soll für die folgenden Modellanwendungen und Ergebnisdiskussion zunächst auch wieder die Dichte, der als homogen angesehenen Gemische, unter Hochdruckeinfluss näher betrachtet werden.

Literaturdaten bezüglich der Dichte von Ethanol als Funktion des Druckes findet man bis 310 MPa (298.15 u. 323.15 K) in [117] und bis 1200 MPa (303.15 u. 348.15 K) in [56]. Ein Vergleich, der auf die Messtemperaturen von 293.15 und 333.15 K bis 400 MPa inter- bzw. extrapolierten Dichte-Daten beider Quellen zeigt eine gute Übereinstimmungen mit maximalen Abweichungen zwischen + 0.1 und -0.5 %. Die Dichtedaten des Rizinusöls als Funktion des Druckes wurden, wie zuvor beschrieben, aus den Messdaten über eine Extrapolation bis 400 MPa via Tait-Gleichung anhand der von Acosta et al. [94] aufgeführten Parameter ermittelt.

Die Umgebungsdruckdichten der reinen Stoffe und Gemische sind ebenfalls mittels Biegeschwing-Densitometer bei 293.15 K bestimmt worden und folgen einer linearen Abhängigkeit. Da zu diesem Zeitpunkt die Druckabhängigkeit der Gemischdichten noch nicht zur Verfügung stand, wird hier vereinfacht angenommen, dass diese Linearität auch im betrachteten Druckbereich bis 400 MPa bestehen bleibt. Die Gemischdichten  $\rho_{\text{Mix}}(T, p, w_{\text{Riz.}})$  ergeben sich somit aus den Dichtdaten des Ethanols  $\rho_{\text{Eth.}}(T, p)$  und Rizinusöls  $\rho_{\text{Riz.}}(T, p)$  über die Beziehung

$$\rho_{\text{Mix}}(T, p, w_{\text{Riz.}}) = [\rho_{\text{Riz.}}(T, p) - \rho_{\text{Eth.}}(T, p)] \cdot w_{\text{Riz.}} + \rho_{\text{Eth.}}(T, p). \quad (5.2)$$

Der Vergleich der aus den Dichten berechneten spezifischen Volumen der Mixturen ( $v_{\text{Mix}} = 1/\rho_{\text{Mix}}(T, p, w_{\text{Riz.}})$ ) mit denen aus der Summe der partiellen Volumen gebildeten (Gl. (5.3)), ergibt negative Volumendifferenzen. Somit kommt es bei der Herstellung der als homogen betrachteten Mixturen zu einer leichten Volumenreduzierung. Diese erreicht bei  $w_{\text{Riz.}} = 0.5$  und Umgebungsdruck ihren Maximalwert von ca. -1 % und reduziert sich mit steigendem Druck auf ca. -0.4 % bei 400 MPa.

$$v_{\text{Mix}}(T, p, w_{\text{Riz.}}) = \frac{(1 - w_{\text{Riz.}})}{\rho_{\text{Eth.}}(T, p)} + \frac{w_{\text{Riz.}}}{\rho_{\text{Riz.}}(T, p)} \quad (5.3)$$

In Bild 5–7 sind die berechneten Daten der relativen Dichte der Ausgangsstoffe und Gemische als Funktion des Massenanteils  $w_{\text{Riz.}}$  bei den untersuchten Drücken und Messtemperaturen dargestellt. Analog zur relativen Wärmeleitfähigkeit in Bild 4–8 nimmt die relative Dichte mit steigendem Druck und steigender Temperatur sowie Ethanolgehalt zu. Außerdem zeigt Ethanol eine deutlich höhere Kompressibilität als Rizinusöl und die Kompressibilität ist stärker temperaturabhängig.

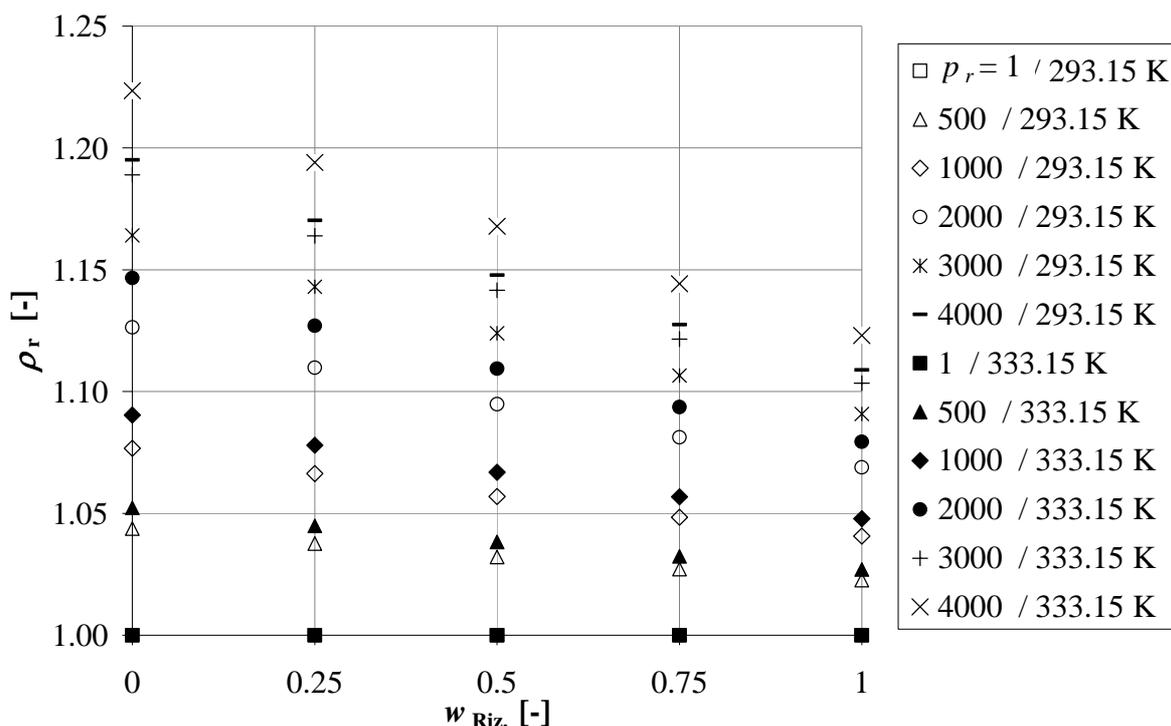


Bild 5–7 Darstellung der berechneten relativen Dichte  $\rho_r$  der Ethanol-Rizinusöl-Gemische als Funktion des Massenanteils  $w_{\text{Riz.}}$  bei verschiedenen relativen Drücken  $p_r$  für 293.15 K und 333.15 K

Der anfänglich bei Umgebungsdruck vorhandene lineare Charakter der Isobaren  $\rho_{r,\text{Mix.}}(w_{\text{Riz.}})$  geht bei beiden Messtemperaturen mit steigendem Druck mehr und mehr in einen leicht parabelförmigen Verlauf über wie dies auch bei der Darstellung der relativen Wärmeleitfähigkeit (Bild 4–8) zu beobachten ist. Die Krümmung der Kurven fällt allerdings bei  $\rho_{r,\text{Mix.}}(w_{\text{Riz.}})$  weniger stark aus.

## 5.2.2 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Gemische

Zunächst soll die Druckabhängigkeit des isobaren Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  analysiert werden. Wie bereits bei den Pflanzenölen in Kapitel 5.1.2 und in [59, 60] näher erläutert, ist ein druckinduzierter Vorzeichenwechsel von  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  hinsichtlich organischer Flüssigkeiten stark mit dem isobaren thermischen Ausdehnungskoeff-

fizienten  $a_p$  verbunden. Nach [59] sinkt  $a_p$  und auch dessen Druckabhängigkeit in organischen Flüssigkeiten mit steigender Komplexität der Flüssigkeitsmoleküle. Die Darstellung der anhand der Gemisch- bzw. Ethanol- und Rizinusöl-Dichten berechneten Werte für  $a_p(p, T, w_{\text{Riz.}})$  in Bild 5–8 demonstriert dieses Verhalten sehr deutlich.

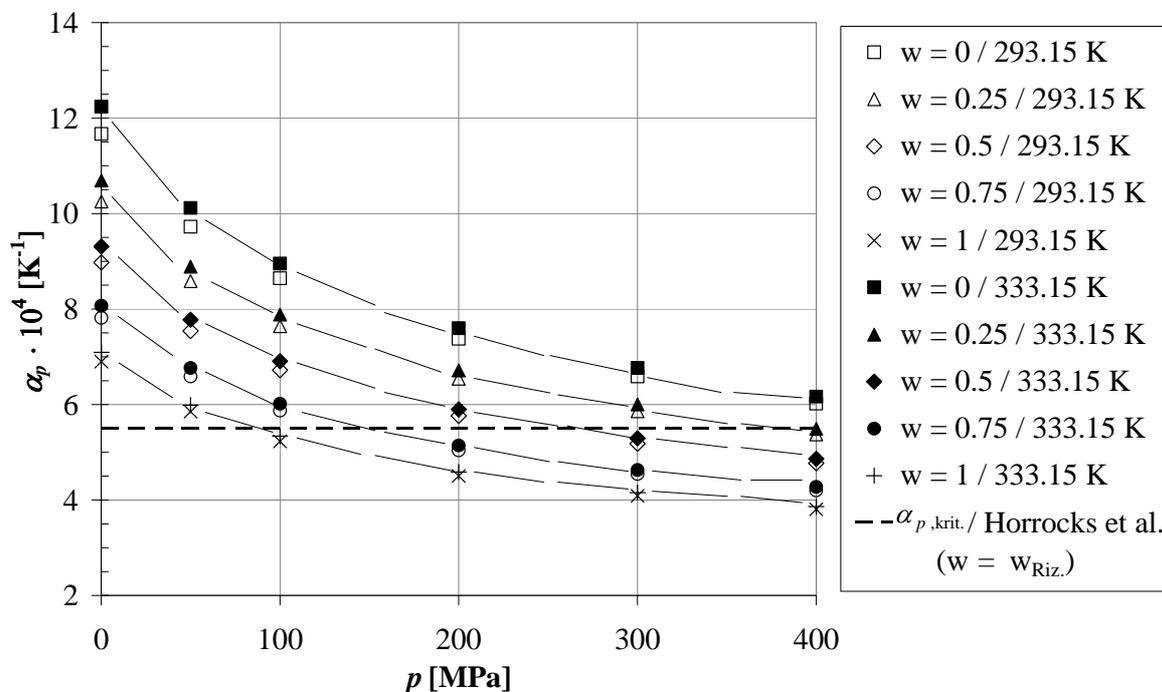


Bild 5–8 Thermischer Ausdehnungskoeffizient  $a_p$  der Ethanol-Rizinusöl-Gemische als Funktion des Druckes bei verschiedenen Massenanteilen  $w_{\text{Riz.}}$  für 293.15 K und 333.15 K ( $a_{p, \text{krit.}}$  Horrocks et al. [59])

Das molekular noch relativ einfach aufgebaute reine Ethanol hat den höchsten  $a_p$ -Wert mit der stärksten Druckabhängigkeit. Mit zunehmendem Anteil an den deutlich größer und komplexer aufgebauten Rizinusölmolekülen (Triglyceride) sinkt  $a_p$  und die angedeuteten tendenziellen Kurvenverläufe flachen ab.

In [59] wird ein empirisch ermittelter Wert für  $a_{p, \text{krit.}}$  von  $-5.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  für den Vorzeichenwechsel bzgl.  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  einiger organischer Flüssigkeiten angegeben. Nimmt man diesen Wert (----, Bild 5–8) als Kriterium für die hier durchgeführte Messreihe, so zeigt sich eine stoffabhängige Verschiebung des kritischen Druckes bei dem der Vorzeichenwechsel stattfindet. Während bei Rizinusöl der kritische Druck bei ca. 100 MPa liegt, überschreitet dieser bei Ethanol den messtechnisch abgedeckten Druckbereich von 400 MPa.

Dies steht in Einklang mit den Wärmeleitfähigkeitsmessungen unter Hochdruck von Forsman et al. [62], bei denen für n-Propanol kein Vorzeichenwechsel bzgl.  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  bei Drücken unterhalb 600 MPa zu beobachten ist.

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurden die Werte für  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  aus den Messdaten der Ethanol-Rizinusöl-Gemische ermittelt und in Bild 5–9 graphisch über  $a_p$  aufgetragen (Druckreihenfolge von oben nach unten: 0.1, 50, 100, 200, 300, 400 MPa). Zunächst lässt sich erkennen, dass sich im untersuchten Druckbereich auch für Ethanol ein Vorzeichenwechsel zwischen 300 und 400 MPa abzeichnet. Im restlichen Konzentrationsbereich  $w_{\text{Riz.}} = 0.25$  bis 1 ist eindeutig ein Vorzeichenwechsel für  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  vorhanden. Außerdem ergibt sich bis auf einige Ausnahmen bei höheren Drücken wieder eine andeutungsweise lineare Beziehung zwischen den beiden Koeffizienten. Die Werte für  $a_{p,\text{krit.}}$  liegen zwischen ca.  $5$  und  $7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , also sehr nahe um den in [59] genannten universellen Wert von  $5.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Die Steigungen der tendenziellen Verläufe der Datenpunkte stimmen annähernd mit der von Horrocks et al. [59] genannten linearen Funktion  $(\partial \ln \lambda / \partial T)_p = -2.75 \alpha_p + 1.5 \cdot 10^{-3} [\text{K}^{-1}]$  (----, Bild 5–9) überein, aber nicht die Werte für  $a_p = 0$ . Die größere Streuung der Datenpunkte basiert wahrscheinlich darauf, dass einerseits für die Wärmeleitfähigkeit nur Messdaten für zwei Temperaturen (293.15 und 333.15 K) zur Verfügung stehen und sich andererseits eine Inter- bzw. Extrapolation der Dichtedaten  $f(p, T, w)$  als notwendig erwies. Die kritischen Drücke für den Vorzeichenwechsel können somit nur sehr ungenau aus dem Diagramm abgelesen werden. Die graphische Ermittlung anhand der Trendfunktionen ergeben Werte für  $p_{\text{krit.}}$  nach Tabelle 5–3. Während für  $w_{\text{Riz.}} = 0.25$  bis 0.75 eine nahezu lineare Beziehung zwischen  $p_{\text{krit.}}$  und  $w_{\text{Riz.}}$  besteht, fällt  $p_{\text{krit.}}$  bei  $w_{\text{Riz.}} = 1$  anscheinend zu hoch und bei  $w_{\text{Riz.}} = 0$  zu niedrig aus. Auch wenn die bestimmten  $p_{\text{krit.}}$  nicht ganz mit den näherungsweise angedeuteten Drücken in Bild 5–8 übereinstimmen, deuten diese Ergebnisse tatsächlich auf eine Verschiebung des Vorzeichenwechsels bzgl.  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  mit zunehmender molekularer Komplexität der Flüssigkeiten hin.

Tabelle 5–3 Graphisch ermittelte Werte für  $p_{\text{krit.}}$  der Ethanol-Rizinusöl-Gemische

$T$ [K]	293.15	333.15
$w_{\text{Riz.}}$ [-]	$p_{\text{krit.}}$ [MPa]	
0	321	320
0.25	324	322
0.5	197	198
0.75	108	109
1	117	118

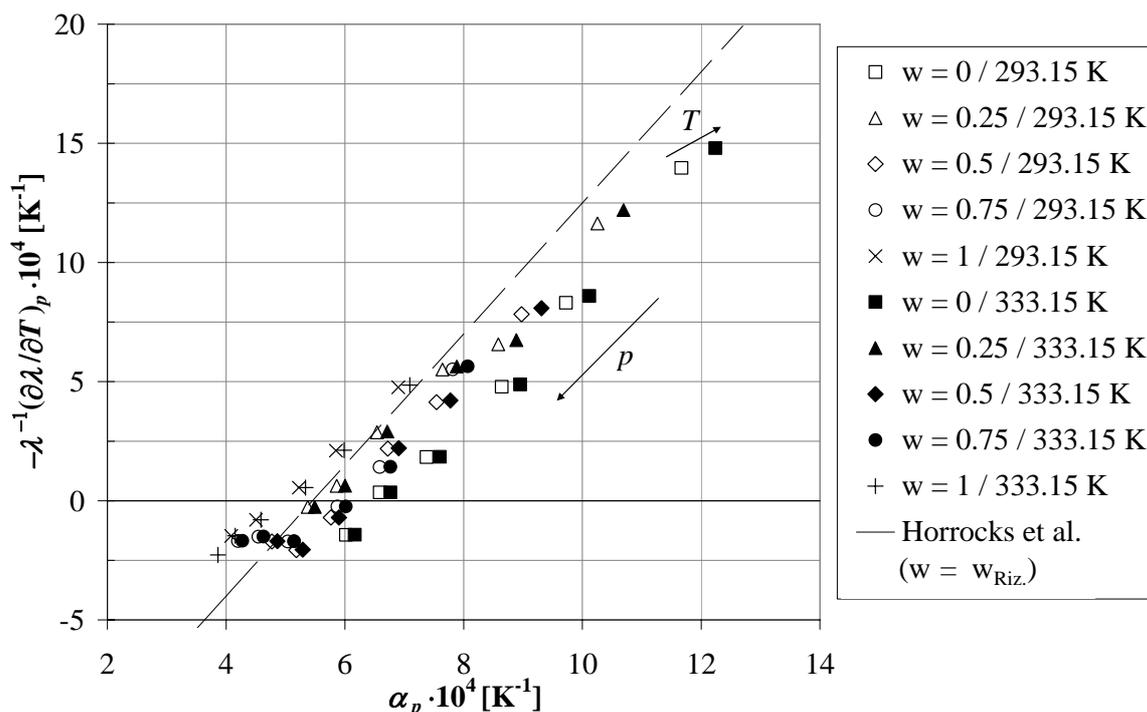


Bild 5–9 Vergleich von  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  über  $\alpha_p$  der Ethanol-Rizinusöl-Gemische bei verschiedenen Drücken, Massenanteilen  $w_{\text{Riz.}}$  und Temperaturen sowie Literaturdaten einiger organischer Lösungsmittel (Horrocks et al. [59])

### 5.2.3 Druck- und Dichteabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Gemische

Die Druck- und Dichteabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Ethanol-Rizinusöl-Gemische wird analog zu den Ausführungen in Kapitel 5.1.3 analysiert. Hierzu müssen zunächst die isothermen Druckkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial p)_T$  und die isothermen Kompressibilitäten  $\kappa_T$  der einzelnen Gemische berechnet werden. Die graphische Darstellung von  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial p)_T$  über  $\kappa_T$  in Bild 5–10 für die verschiedenen Massenanteile  $w_{\text{Riz.}}$  zeigt den Zusammenhang zwischen den beiden Koeffizienten, der mit steigendem Druck (höherer Flüssigkeitsdichte) in eine nahezu lineare Beziehung übergeht. Die Stoff- und Temperaturabhängigkeit der Steigung der Regressionsfunktionen nimmt ebenfalls mit zunehmendem Druck ab. Die höchste Kompressibilität und somit druck- bzw. volumenabhängige Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit ergibt sich für Ethanol, die niedrigste entsprechend für das reine Rizinusöl.

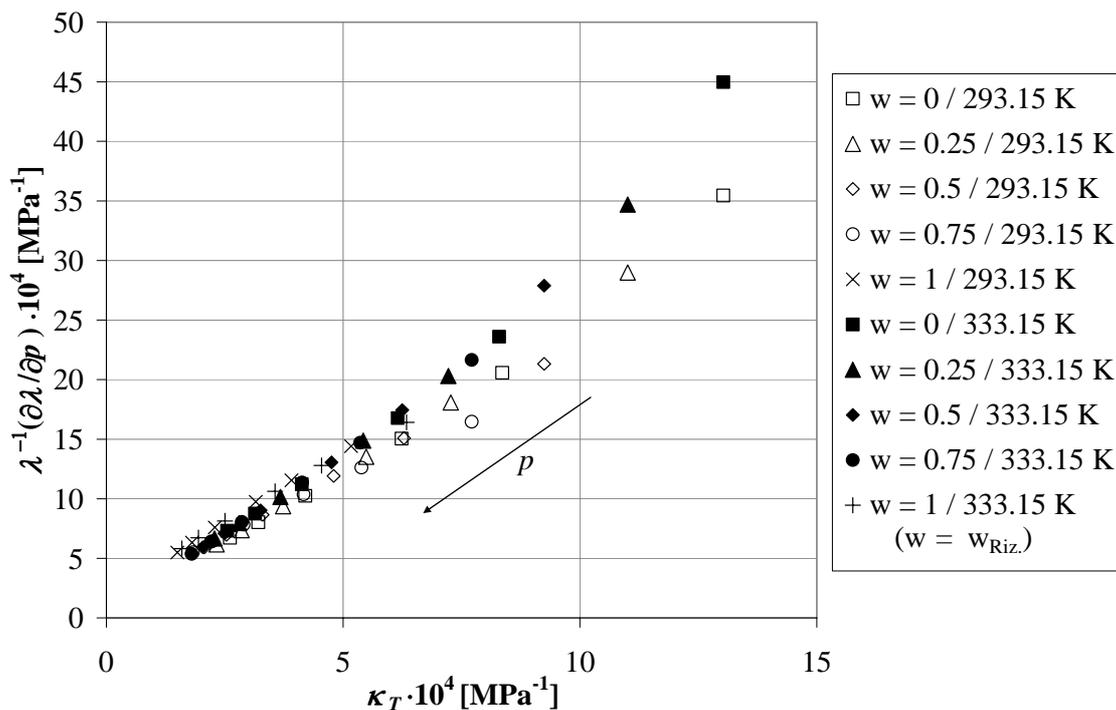


Bild 5–10 Darstellung von  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial p)_T$  über  $\kappa_T$  der Ethanol-Rizinusöl-Gemische bei verschiedenen Drücken und Massenanteilen  $w_{\text{Riz.}}$  für 293.15 K und 333.15 K

Zur graphischen Bestimmung des im Zusammenhang mit der Dichteabhängigkeit von  $\lambda$  diskutierten  $g$ -Wertes der Gemische (vgl. Kapitel 2.2.1 und Kapitel 5.1.3), wurden die berechneten Werte für  $\ln(\lambda_r)$  als Funktion von  $\ln(\rho_r)$  in Bild 5–11 aufgetragen.

Bis auf Rizinusöl und Ethanol bei 333.15 K liegen die Datenpunkte nahezu auf einer linearen Masterkurve mit der Steigung  $g \approx 2.85$ . Zur besseren Vergleichbarkeit sind die erhaltenen  $g$ -Werte für die einzelnen Gemische und Messtemperaturen in Tabelle 5–4 zusammengefasst. Der größte Teil der Werte bewegt sich zwischen ca. 2.8 und 2.9 mit ansatzweise negativem Temperatureinfluss. Die stärkeren Abweichungen bei Rizinusöl könnten auf die Dichteextrapolation  $f(p)$  bzgl. der Daten von Acosta et al. [94] bei 293.15 und 333.15 K sowie der Wärmeleitfähigkeitsextrapolation von 200 auf 400 MPa bei 293.15 K basieren.

Nach Bild 5–11 weichen die Datenpunkte erst bei Drücken über 150 MPa stärker von der linearen Fittfunktion ab. Eine Berechnung von  $\lambda_r(p, T, w_{\text{Riz.}})$  mit Hilfe der Modellfunktion Gl. (5.1) und der Dichtedaten  $\rho_r(p, T, w_{\text{Riz.}})$  führt mit  $g = 2.85$  zu Abweichungen nach Bild 5–12. Bis auf reines Rizinusöl, für das nach Kapitel 5.1.3 ein  $g > 3$  gefunden wurde, lässt sich also die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Gemischen mit guter Genauigkeit (maximale relative Abweichung ca.  $\pm 0.8\%$ ) über einen empirischen Faktor in Verbindung mit der relativen Dichte bestimmen.

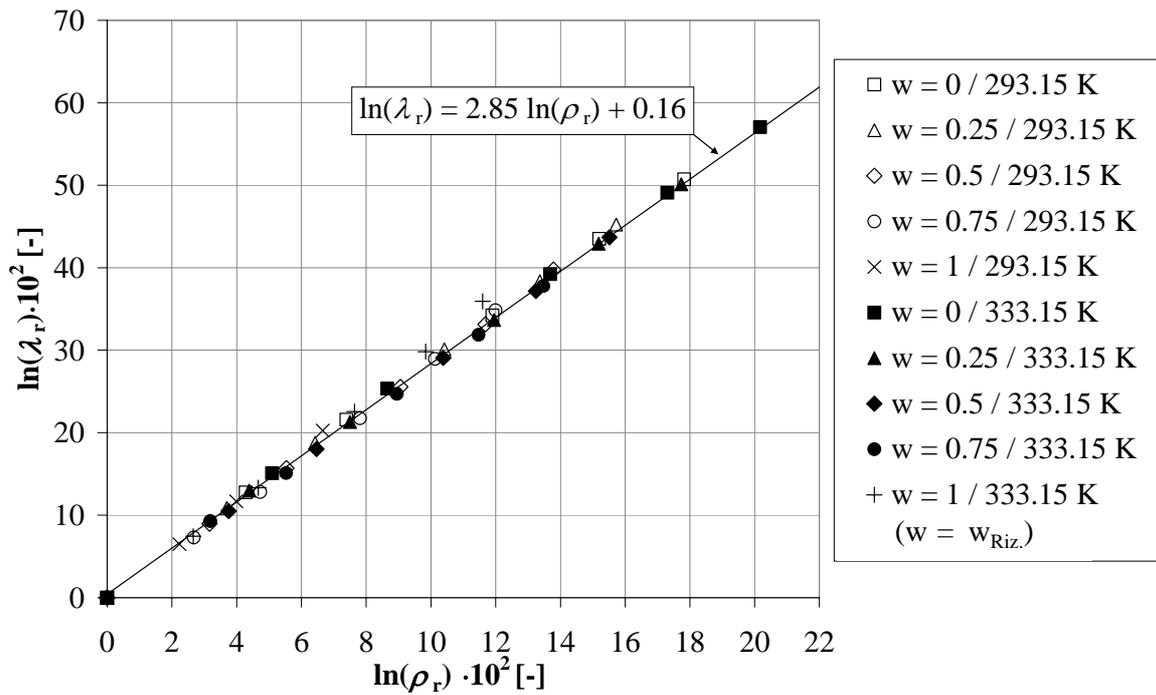


Bild 5–11 Graphische Bestimmung eines gemittelten  $g$ -Wertes der Ethanol-Rizinusöl-Gemische bei verschiedenen Drücken und Massenanteilen  $w_{\text{Riz.}}$  für 293.15 K und 333.15 K

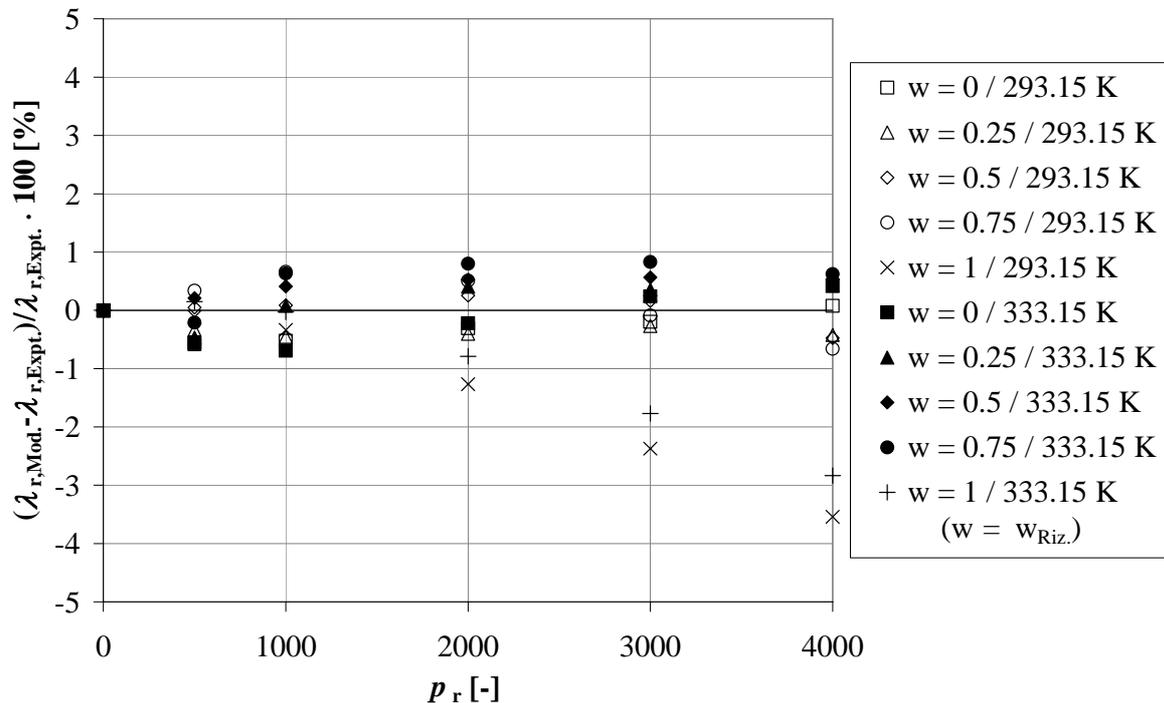


Bild 5–12 Abweichungen zwischen  $g$ -Wert-Modell und Messwerten für  $\lambda_r$  der Ethanol-Rizinusöl-Gemische mit  $g = 2.85$  als Funktion des relativen Druckes  $p_r$  bei Massenanteilen  $w_{\text{Riz.}}$  für 293.15 K und 333.15 K (maximale relative Abweichung -3.6 %)

Tabelle 5–4 Übersicht der mittels Regression ermittelten  $g$ -Werte der Ethanol-Rizinusöl-Mischungen

$T$ [K]	$w_{\text{Riz.}} [-]$				
	0	0.25	0.5	0.75	1
293.15	2.83	2.87	2.87	2.91	3.20
333.15	2.81	2.82	2.82	2.79	3.03

### 5.2.4 Massen- und Volumenanteil-Modell

Die einfache empirische Funktion Gl. (2.33) deutet bereits darauf hin, dass oftmals in Zwei- oder Mehrkomponentensystemen ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen den Massenanteilen der einzelnen Komponenten, deren Wärmeleitfähigkeiten und der Wärmeleitfähigkeit des betrachteten Gesamtsystems (Mischung, Lösung, Suspension usw.) besteht. Nach Cecil und Munch [118] trifft dies auch für einige bei Atmosphärendruck untersuchte binäre und tertiäre Flüssigkeitsgemische zu. Die hier betrachteten Ethanol-Rizinusöl-Gemische zeigen lt. Bild 4–7 zumindest bei Umgebungsdruck ein vergleichbares Verhalten. Aus Gl. (2.33) erhält man für die Wärmeleitfähigkeit der Gemische die druckadaptierte Funktion

$$\lambda_{\text{Mix.}}(p, T, w_{\text{Riz.}}) = (1 - w_{\text{Riz.}}) \lambda_{\text{Eth.}}(p, T) + w_{\text{Riz.}} \lambda_{\text{Riz.}}(p, T). \quad (5.4)$$

Die in Bild 5–13 dargestellten resultierenden Abweichungen zwischen Modellfunktion und den gemessenen Wärmeleitfähigkeiten bewegen sich bei Umgebungsdruck noch im Bereich von ca. -0.36 bis 0.7 %, steigen dann aber mit dem Druck tendenziell auf ca. 3.1 % an. Die Ursache hierfür liegt in der mit dem Druck zunehmenden Nichtlinearität der Messergebnisse  $f(w_{\text{Riz.}})$ . Dennoch ermöglicht die simple Funktion Gl. (5.12) eine gute Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit der hier betrachteten Flüssigkeitsgemische unter Hochdruckeinfluss anhand der Wärmeleitfähigkeitswerte der Komponenten  $f(p, T)$ . Ersetzt man in Gl. (5.12) den Massenanteil des Rizinusöls durch den entsprechenden Volumenanteil ( $= w_{\text{Riz.}} \rho_{\text{Mix.}}(p, T) / \rho_{\text{Riz.}}(p, T)$ ) führt dies zu fast identischen Abweichungen wie in Bild 5–13.

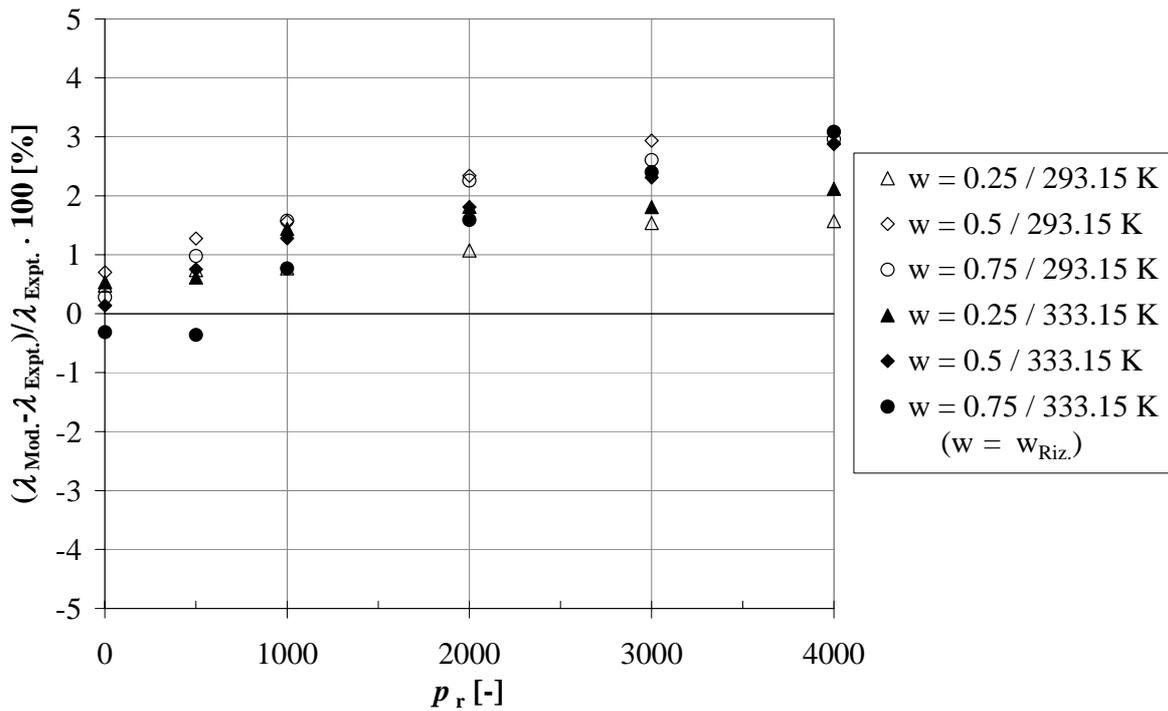


Bild 5–13 Abweichungen zwischen Massenanteil-Modell und Messdaten für  $\lambda_{\text{Mix}}$  der Ethanol-Rizinusöl-Gemische als Funktion des relativen Druckes  $p_r$  bei verschiedenen Massenanteilen  $w_{\text{Riz.}}$  für 293.15 K und 333.15 K (maximale relative Abweichung 3.1 %)

### 5.2.5 Pandey-Mishra Modell

Das im Kapitel 2.2.2 bereits für Umgebungsdruck vorgestellte Wärmeleitfähigkeitsmodell von Pandey und Mishra [64] für Flüssigkeitsmixturen berücksichtigt neben den Wärmeleitfähigkeiten der beiden Komponenten auch deren Stoffmenge  $n$  und Molmasse  $M$ . Für die Anwendung auf die untersuchten Ethanol-Rizinusöl-Gemische sind die Gleichungen (2.26) und (2.27) entsprechend ihrer erweiterten Druckabhängigkeit zu modifizieren:

$$\lambda_{\text{Mix.}}(p, T, w_{\text{Riz.}}) = \frac{\lambda_{\text{Eth.}}(p, T)}{1 + A_{12}(n_{\text{Riz.}}/n_{\text{Eth.}})} + \frac{\lambda_{\text{Riz.}}(p, T)}{1 + A_{21}(n_{\text{Eth.}}/n_{\text{Riz.}})} \quad (5.5)$$

mit

$$A_{12} = \frac{1}{4} \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_{\text{Eth.}}(p, T)}{\lambda_{\text{Riz.}}(p, T)} \right)^{1/2} \left( \frac{M_{\text{Riz.}}}{M_{\text{Eth.}}} \right)^{3/8} \right]^2 \quad (5.6)$$

und

$$A_{21} = \frac{1}{4} \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_{\text{Riz.}}(p, T)}{\lambda_{\text{Eth.}}(p, T)} \right)^{1/2} \left( \frac{M_{\text{Eth.}}}{M_{\text{Riz.}}} \right)^{3/8} \right]^2. \quad (5.7)$$

Der Vergleich der mit Gl. (5.5) berechneten relativen Wärmeleitfähigkeitswerte  $\lambda_{\text{Mix.}}(p, T, w_{\text{Riz.}})$  der Gemische mit den Messergebnissen resultiert in prozentuale Abweichungen nach Bild 5–14.

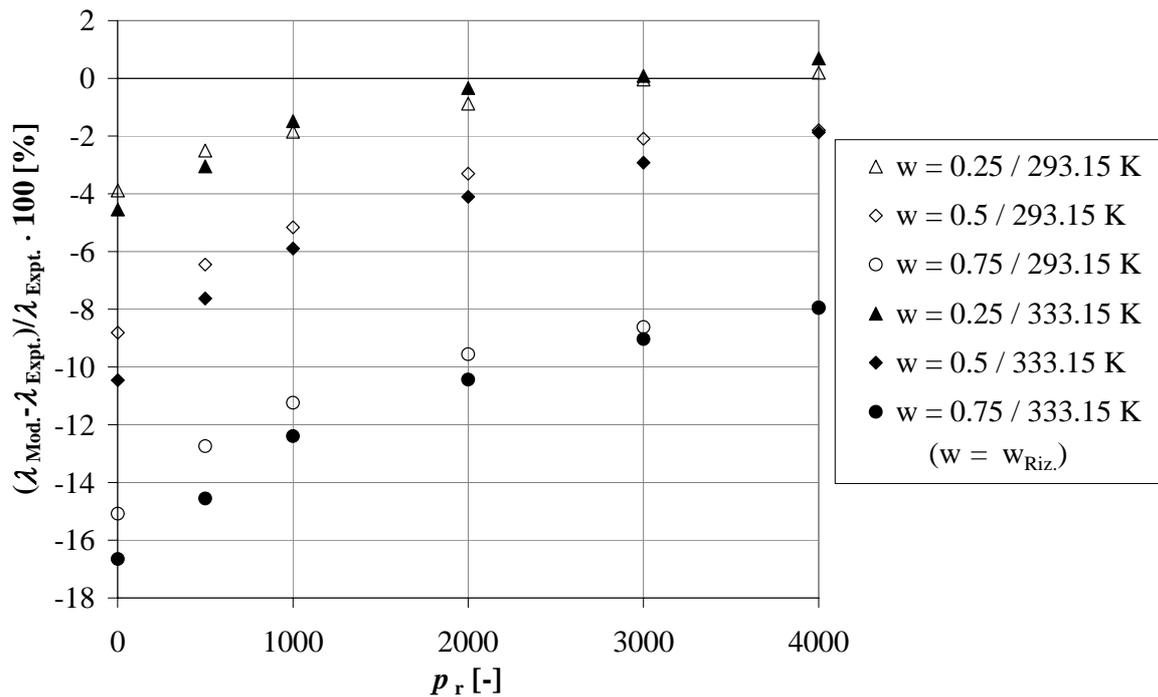


Bild 5–14 Abweichungen zwischen Pandey-Mishra-Modell und Messdaten für  $\lambda_{\text{Mix.}}$  der Ethanol-Rizinusöl-Gemische als Funktion des relativen Druckes  $p_r$  bei verschiedenen Massenanteilen  $w_{\text{Riz.}}$  für 293.15 K und 333.15 K (maximale relative Abweichung -16.7 %)

Hinsichtlich der Absolutwerte  $\lambda_{\text{Mix.}}(T, w_{\text{Riz.}})$  bei Umgebungsdruck nehmen die Abweichungen von ca. -4 % bei  $w_{\text{Riz.}} = 0.25$  bis zu ca. -16.7 % bei  $w_{\text{Riz.}} = 0.75$  zu. Man erkennt außerdem, dass das Modell die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit dieser Gemische tendenziell mit steigendem Druck und steigendem Massenanteil  $w_{\text{Riz.}}$  zu hoch wiedergibt. Die Ursache für dieses Verhalten liegt hauptsächlich in der deutlich höheren Molmasse  $M$  des Rizinusöls ( $930.4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) gegenüber der des Ethanols ( $46.07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) begründet. Hieraus ergibt sich zwischen den Parametern  $A_{12}$  (Gl. (5.6)) und  $A_{21}$  (Gl. (5.7)) bei Umgebungsdruck ein Faktor von etwa 8.7. Weiterhin führt der große Unterschied in den molaren Massen dazu, dass das Molmengenverhältnis  $n_{\text{Riz.}}/n_{\text{Eth.}}$  in Gl. (5.5) deutlich kleiner ausfällt als das Verhältnis von  $n_{\text{Eth.}}/n_{\text{Riz.}}$ . Aufgrund der hohen unterschiedlichen Gewichtung über  $A_{12}$  und  $A_{21}$  sinkt der

Anteil von Term 1 in Gl. (5.5) bei konstantem Druck mit steigendem  $w_{\text{Riz.}}$  stärker ab, als der Anteil von Term 2 zunimmt. Dies hat zur Folge, dass die Differenz zwischen Summe der beiden Terme und den gemessenen Wärmeleitfähigkeitswerten immer größer wird. Mit zunehmendem Druck steigt das Verhältnis zwischen  $A_{12}$  und  $A_{21}$  weiter an ( $\lambda_{\text{r,Eth.}}(p) > \lambda_{\text{r,Riz.}}(p)$ ). Hierdurch wird Term 1 mit der höheren Druckabhängigkeit von  $\lambda_{\text{Eth.}}(p)$  bei konstantem  $w_{\text{Riz.}}$  und kleinen Werten  $n_{\text{Riz.}}/n_{\text{Eth.}}$  zu hoch gewichtet, wodurch die Abweichungen zwischen Modell und Messung bzgl.  $\lambda_{\text{r,Mix.}}(p)$  zunehmen. Steigt der Massenanteil  $w_{\text{Riz.}}$ , nimmt zwar der relative Anteil von Term 1 ab, der relative Anteil von Term 2 bleibt aber nahezu konstant und die Abweichungen erhöhen sich mit  $w_{\text{Riz.}}$ . Dieses Modell scheint also hinsichtlich der Anwendung von Gemischen in denen sich die molaren Massen der einzelnen Fraktionen stark unterscheiden generell nicht anwendbar zu sein.

### 5.2.6 Rastorguev-Ganiev Modell

Das in Kapitel 2.2.3 näher erläuterte Modell von Rastorguev et al. [67] für die Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von wässrigen und organischen Lösungen basiert auf den zuvor bei den Pflanzenölen erläuterten Modellansätzen von Horrocks et al. [59]. Unter der Berücksichtigung der molaren Volumen der Komponenten Ethanol und Rizinusöl ( $V_{\text{m,Eth.}}$ ,  $V_{\text{m,Riz.}}$ ) sowie deren Stoffmengen ( $n_{\text{Eth.}}$ ,  $n_{\text{Riz.}}$ ) ergibt sich für den hier vorliegenden Fall  $V_{\text{m,Riz.}}(p,T) > V_{\text{m,Eth.}}(p,T)$  aus Gl. (2.28) für die Ethanolmoleküle der jetzt druckerweiterte Kollisionswahrscheinlichkeitsfaktor

$$W_{\text{Eth.}} = \frac{n_{\text{Eth.}}}{n_{\text{Eth.}} + \left[ 2 \left( \frac{V_{\text{m,Riz.}}(p,T)}{V_{\text{m,Eth.}}(p,T)} \right) - 1 \right] n_{\text{Riz.}}} \quad (5.8)$$

und nach Gl. (2.29) für Rizinusölmoleküle der Faktor

$$W_{\text{Riz.}} = 1 - W_{\text{Eth.}} = \frac{\left[ 2 \left( \frac{V_{\text{m,Riz.}}(p,T)}{V_{\text{m,Eth.}}(p,T)} \right) - 1 \right] n_{\text{Riz.}}}{n_{\text{Eth.}} + \left[ 2 \left( \frac{V_{\text{m,Riz.}}(p,T)}{V_{\text{m,Eth.}}(p,T)} \right) - 1 \right] n_{\text{Riz.}}} \quad (5.9)$$

Die hinsichtlich des Parameters Druck erweiterte Gl. (2.30) resultiert in der Modellfunktion

$$\lambda_{\text{Mix.}}(p, T, w_{\text{Riz.}}) = \lambda_{\text{Riz.}}(p, T) W_{\text{Riz.}}(p, T) + \lambda_{\text{Eth.}}(p, T) W_{\text{Eth.}}(p, T). \quad (5.10)$$

Der Vergleich der Modelldaten mit den experimentellen Ergebnissen für  $\lambda_{\text{Mix.}}(p, T, w_{\text{Riz.}})$  in Bild 5–15 zeigt, dass dieses Modell die gemessenen Wärmeleitfähigkeitswerte sehr gut nachbildet. Bis auf eine Ausnahme liegen die Abweichungen über dem gesamten betrachteten Druck- und Temperaturbereich in einer Spanne von ca. 0–2.3 %.

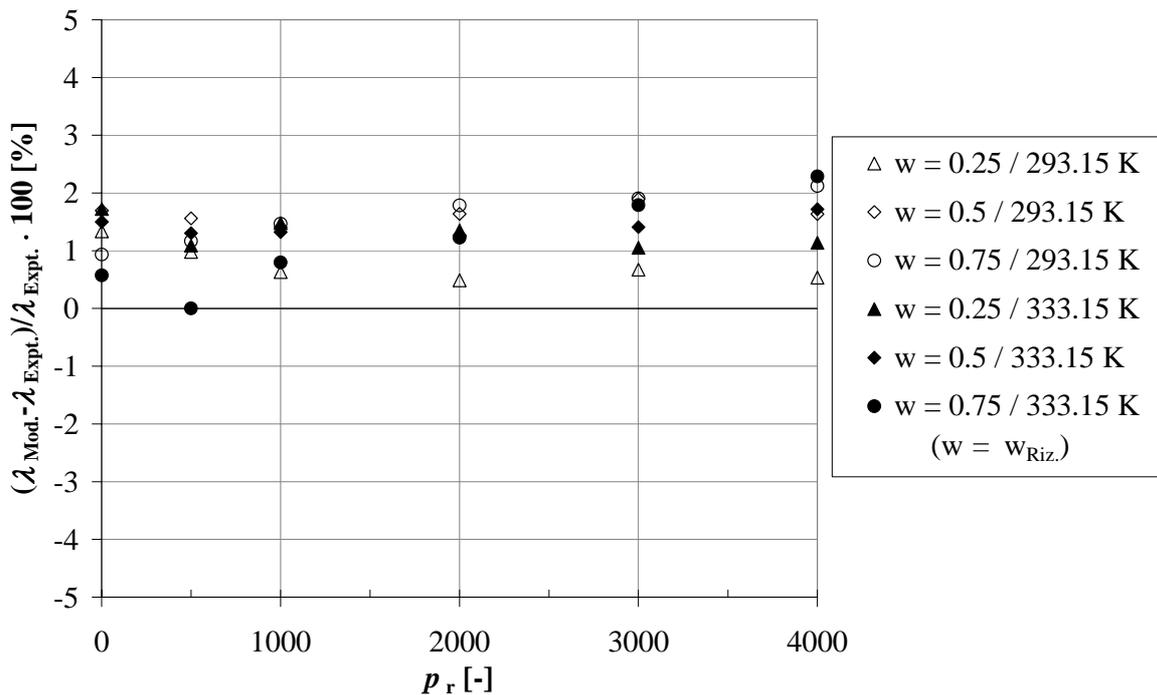


Bild 5–15 Abweichungen zwischen Rastorguev-Ganiev Modell und Messdaten für  $\lambda_{\text{Mix.}}$  der Ethanol-Rizinusöl-Gemische als Funktion des relativen Druckes  $p_r$  bei verschiedenen Massenanteilen  $w_{\text{Riz.}}$  für 293.15 K und 333.15 K (maximale relative Abweichung 2.3 %)

Aufgrund der höheren Kompressibilität von Ethanol gegenüber Rizinusöl steigt das Verhältnis der molaren Volumina ( $V_{\text{m,Riz.}}(p, T)/V_{\text{m,Eth.}}(p, T)$ ) mit zunehmendem Druck leicht an. Dies führt nach Gl. (5.8) bei konstanten Stoffmengenanteilen zu einer leichten Abnahme der Kollisionswahrscheinlichkeit der Ethanolmoleküle und entsprechender Zunahme bei den Rizinusölmolekülen. Mit zunehmendem Massenanteil  $w_{\text{Riz.}}$  erhöht sich diese geringfügige druckabhängige Verschiebung von  $W_{\text{Eth.}}$  nach  $W_{\text{Riz.}}$ . Deutlich stärker wird die Verschiebung der Kollisionswahrscheinlichkeiten durch die Variation der jeweiligen Massenanteile bzw. Molmengen bei konstantem Druck beeinflusst.

---

Wie beim Massenanteil und Panday-Mishra Modell wird durch die Verwendung der gemessenen Wärmeleitfähigkeitswerte der reinen Substanzen die Bestimmungsgenauigkeit dieses Modells maßgeblich durch deren Messunsicherheiten beeinflusst.

## 5.3 Wässrige Lösungen / Zuckerlösung

### 5.3.1 Dichte der Zuckerlösungen unter Hochdruckeinfluss

Ein ähnliches Verhalten unter Hochdruckeinfluss wie bei  $\lambda_{L,r}(p)$  lässt sich für die relative Dichte  $\rho_{L,r}(p) = \rho_L(p) / \rho_L(p_0)$  der untersuchten Zuckerlösungen beobachten (Bild 5–16), die mit Hilfe der Gl. (A.4)/Anhang A.5 berechnet wurden. Auch hier flacht der Anstieg der Isothermen mit steigendem relativen Druck  $p_r$  und Massenanteil  $w$  an gelöstem Zucker ab. Allerdings ist der Anstieg gegenüber den entsprechenden  $\lambda_{L,r}(p)$  Daten geringer. Außerdem haben weder die Art des Zuckers noch die Temperatur einen signifikanten Einfluss auf  $\rho_{L,r}(p)$ , wie Bild 5–16 wiedergibt. Die Ergebnisse verdeutlichen eine reduzierte Kompressibilität von hydratisierten Zuckermolekülen verglichen mit der von reinem Wasser.

Die Messergebnisse von  $\lambda_L$  sowie der mit Gl. (A.4)/Anhang A.5 berechneten Werte von  $\rho_L(p, T, w)$  sind in Tabelle A–9, Tabelle A–10 und Tabelle A–11 im Anhang A.4 hinterlegt.

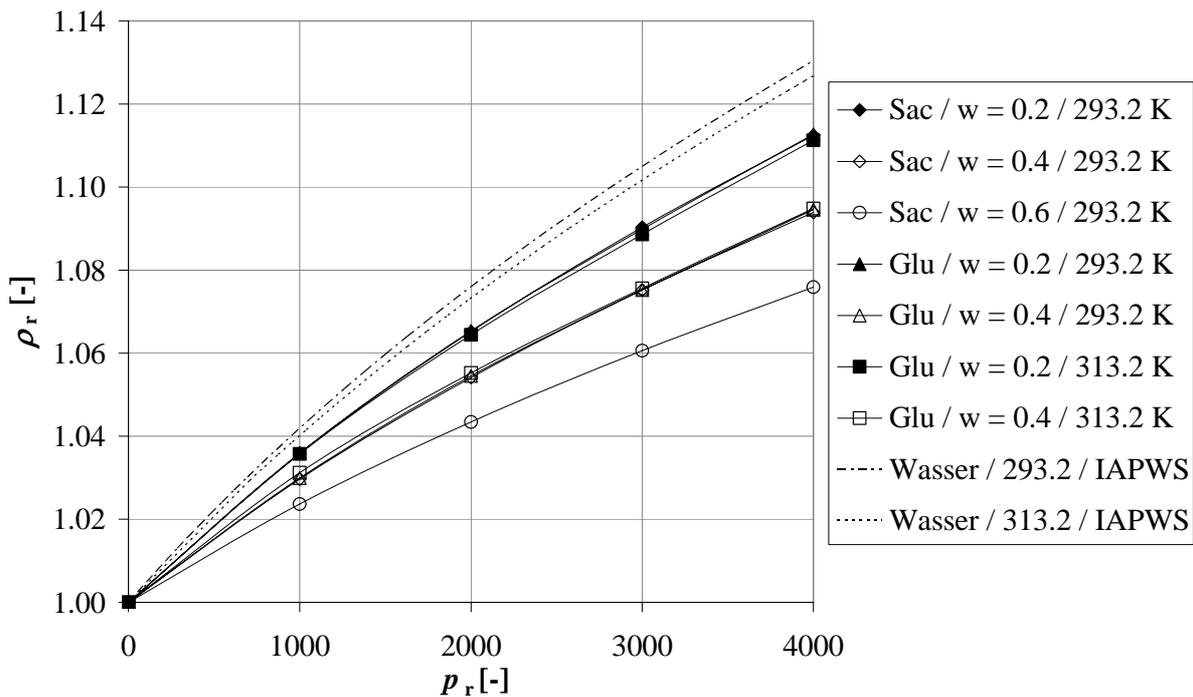


Bild 5–16 Darstellung der relativen Dichte  $\rho_{L,r}$  von wässrigen Glukose- und Saccharose-Lösungen (unterschiedlicher Massenanteile  $w$  und Temperaturen) berechnet nach Gl. (A.4) /Anhang A.5 als Funktion des relativen Druckes  $p_r$  (Wasser [42, 44])

Die Moleküle der zwei untersuchten Zuckerarten unterscheiden sich in Masse und Größe, wobei das Dissacharid Saccharose nahezu das zweifache Volumen und die zweifache Masse gegenüber dem Monosaccharid Glukose aufweist. Im Fall gleicher Massenanteile an gelöstem Zucker sind zwar das Volumen und die Masse in beiden Lösungen fast gleich, die Anzahl der gelösten Moleküle unterscheidet sich aber um den Faktor von schätzungsweise zwei. Hinsichtlich der experimentellen Ergebnisse kann man darauf schließen, dass sich Kompressibilität und molekularer Energietransport in wässrigen Glukose- und Saccharose nicht signifikant unterscheiden. Aus dem ähnlichen druckabhängigen Verhalten von Wärmeleitfähigkeit und Dichte der Zuckerlösungen lässt sich erschließen, dass ein Zusammenhang zwischen der Transportgröße und der Zustandsvariable existiert. Die wird in der Diskussion näher betrachtet.

Für die Beschreibung der Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von wässrigen Lösungen und den hier speziell untersuchten Zuckerlösungen werden einige der im Kapitel 2.2 vorgestellten empirischen und halbempirischen Modellansätze auf ihre Anwendbarkeit bzw. Adaptierbarkeit hinsichtlich des Parameters  $p$  überprüft. Zusätzlich benötigte temperatur- und druckabhängige Daten bezüglich der thermischen Kapazität und Schallgeschwindigkeit für wässrige Saccharose- und Glukoselösungen sowie Wasser findet man in [119] und [44, 125]. Die druckabhängige Wärmeleitfähigkeit und Dichte von Wasser stehen in [44, 43] und [1, 125] zur Verfügung, die Dichte der Zuckerlösung ergibt sich aus Gl. (A.4)/Anhang A.5. Die mittlere molare Masse der Zuckerlösungen lässt sich mit Hilfe des Ausdrucks

$$M = \left[ \sum_{i=1}^n \frac{w_i}{M_i} \right]^{-1} \quad (5.11)$$

anhand der molaren Massen von Wasser, Saccharose und Glukose berechnen.

### 5.3.2 Modellansätze von Weber, Bridgman und Lawson

Die in Kapitel 2.2.1 aufgeführten Modellansätze von Weber (Gl. (2.9)), Bridgman (Gl. (2.11)) und Lawson (Gl. (2.12)) sagen einen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Dichte vorher, was mit den zuvor beschriebenen Erkenntnissen übereinstimmt. Die Gleichungen von Weber und Lawson lassen sich nicht direkt anwenden, da Angaben über den Parameter  $C$  in Gl. (2.9) fehlen bzw. die Information über die mittlere freie Phononweglänge in Gl. (2.12) nicht zugänglich ist. Bridgman's Gleichung ergibt für  $p = 400$  MPa,  $T = 293.15$  K und  $w = 0.6$  Abweichungen von ca. 48 %. Eine Verbesserung kann erzielt werden, wenn man (a) die Hochdruckwerte auf die Umgebungsdruckwerte ( $= \lambda_r$ ) oder (b) die Wärmeleitfähigkeit der Lösung auf das Lösungsmittel bezieht. Für den Fall (a) belaufen sich die Abweichungen aber immer noch auf ca. + 27 % und für den Fall (b) auf etwa -27 %.

Wendet man diese Technik auf die Modelle von Weber und Lawson an, führt dies prinzipiell zu den Modellfunktionen von Vargaftik et al. [68] sowie El'darov [70], die später noch diskutiert werden. Hinsichtlich Weber entsteht die Vargaftik-Os'minin-Funktion durch Eliminierung des Parameters  $C$  (als konstant angenommen). Ein Vergleich der berechneten Werte mit den Messdaten zeigt aber Abweichungen über 10 % im betrachteten Druck-, Temperatur- und Konzentrationsbereich.

### 5.3.3 Massenanteil-Modell

Wie in Kapitel 2.2 deutet die einfache empirische Funktion Gl. (2.33) bereits darauf hin, dass in vielen Fällen zwischen dem Massenanteil  $w$  an Dispersionsmittel bzw. Dispersens und der Gesamtwärmeleitfähigkeit einer Zwei-Komponenten-Dispersion ein nahezu linearer Zusammenhang besteht. Nach den Ergebnissen von Riedel [109] und Bubnik et al. [110] trifft dies auch für wässrige Zuckerlösungen zu, bei denen die Zuckermoleküle molekular dispers gelöst sind.

Durch eine lineare Extrapolation der Wärmeleitfähigkeitsdaten von Bubnik et al. [110] bzgl. des Massenanteils an gelöstem Zucker (Glukose, Saccharose) nach  $w_Z=1$  bei konstanter Temperatur erhält man die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_Z$ . Hierbei wird angenommen, dass die lineare Beziehung über dem ganzen Konzentrationsbereich besteht. Die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_Z(T)$  des gelösten Zuckers beträgt bei 273.15 K etwa  $0.260 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  bei Atmosphärendruck und unterscheidet sich deutlich von der Wärmeleitfähigkeit des kristallinen Zuckers, die für Saccharose bei dieser Temperatur einen Wert  $\lambda_{Z,\text{krist.}} = 0.582 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [110] annimmt. Dies ist auf die unterschiedlichen molekularen Wechselwirkungen zurückzuführen. In dieser Arbeit wird die lineare Funktion Gl. (2.33) um den Parameter Druck ergänzt

$$\lambda_L(p, T, w_Z) = (1 - w_Z)\lambda_{\text{H}_2\text{O}}(p, T) + w_Z\lambda_Z(p_0, T), \quad (5.12)$$

wobei nur der Druckeinfluss auf den Wasseranteil berücksichtigt und die Zuckermoleküle näherungsweise als inkompressibel betrachtet werden. Wie Bild 5–17 zeigt, ermöglicht bereits dieses einfache empirische Modell eine gute Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von Zuckerlösungen unter Hochdruckeinfluss im betrachteten Konzentrations-, Temperatur- und Druckbereich. Die Abweichungen der Absolutwerte liegen zwischen - 0.5 und + 3.4 % und für den Vergleich der relativen Werte ( $\lambda_{L,r}$ ) sogar nur zwischen - 1.2 und + 1.8 %.

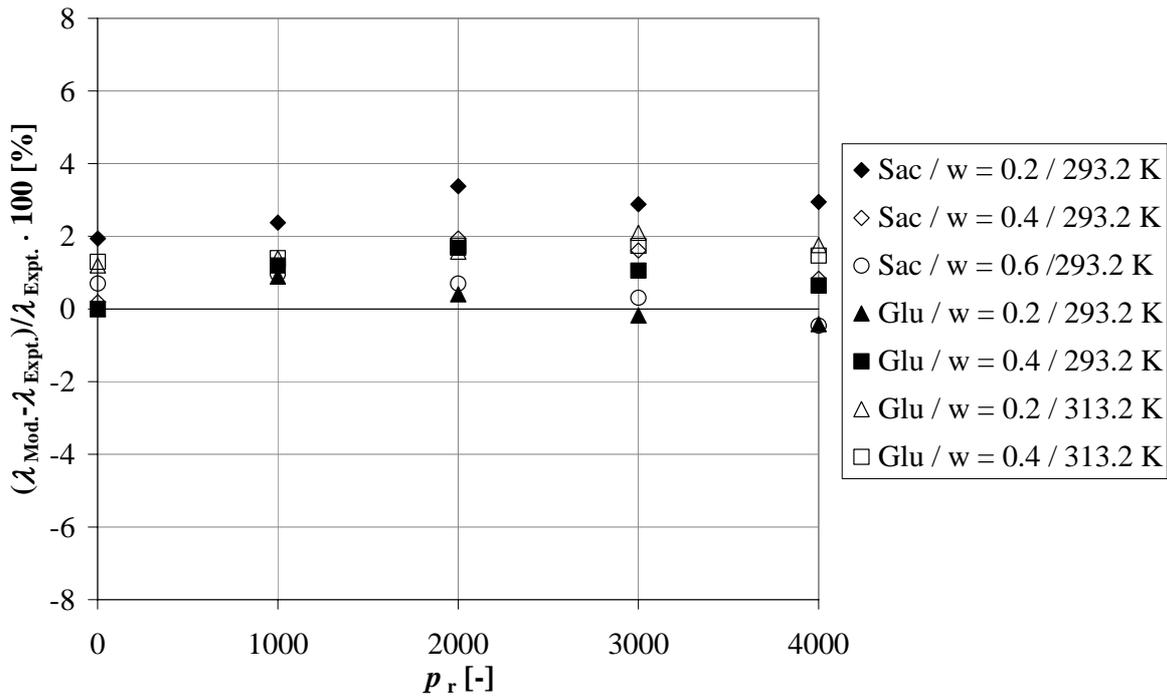


Bild 5–17 Abweichungen zwischen Massenanteilmodell Gl. (5.12) und gemessener Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_L$  für Saccharose- und Glukoselösungen als Funktion des relativen Druckes  $p_r$  mit  $\lambda_z = 0.276 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  für Saccharose und  $\lambda_z = 0.276 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (293.2 K bzw.  $\lambda_z = 0.289 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (313.2 K) für Glukose

### 5.3.4 Maxwell-Euken-Modell

Das Maxwell-Euken-Modell nach Gl. (2.34) wird oftmals verwendet, um die Wärmeleitfähigkeit eines Zwei-Komponentensystems zu beschreiben, bei dem kleine, als kugelförmig betrachtete Partikel mit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_d$  und dem Volumenanteil  $\varepsilon_d$  in einer kontinuierlichen Phase mit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_k$  dispergiert sind. Für den hier vorliegenden Fall betrachtet man nun vereinfacht die Zuckerlösungen als eine Suspension, in der die Zuckermoleküle als feste, inkompressible Kügelchen der Dichte  $\rho_z$  definiert werden. Eine Adaptierung der Gl. (2.34) bzgl. des Parameters Druck mit Wasser als kontinuierliche Phase bzw. Lösungsmittel führt zum Ausdruck

$$\lambda_L(p, T, w) = \frac{\lambda_{LM}(p, T)(2\lambda_{LM}(p, T) + \lambda_z(p_0, T) - 2\varepsilon_z(p, T, w)(\lambda_{LM}(p, T) - \lambda_z(p_0, T)))}{(2\lambda_{LM}(p, T) + \lambda_z(p_0, T) + \varepsilon_z(p, T, w)(\lambda_{LM}(p, T) - \lambda_z(p_0, T)))} \quad (5.13)$$

mit dem Volumenanteil

$$\varepsilon_z(p, T, w) = \frac{\rho_L(p, T, w)}{\rho_Z(p_0)} w_Z. \quad (5.14)$$

Unter der Annahme, dass die gelösten Zuckermoleküle inkompressible sind, erhöht sich also im isothermen Fall der Volumenanteil der Moleküle mit steigendem Druck und Massenanteil. Die Dichte der beiden Zucker in kristalliner Form beträgt ca.  $1586 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  für Saccharose und  $1560 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  für Glukose bei  $293.15 \text{ K}$  [110] und wird hier als temperaturunabhängig betrachtet. Die Abweichungen für  $\lambda_L(p, T, w)$  zwischen der Modellfunktion und experimentellen Ergebnissen liegen für diesen Fall im Bereich von ca.  $\pm 3.8 \%$  (Bild 5–18) und für die normierte Betrachtung  $\lambda_{L,r}(p, T, w)$  zwischen ca.  $-4.1 \%$  und  $+2.1 \%$ . Am deutlichsten nehmen die Abweichungen mit steigendem Druck für die höchste Saccharosekonzentration  $w=0.6$  zu.

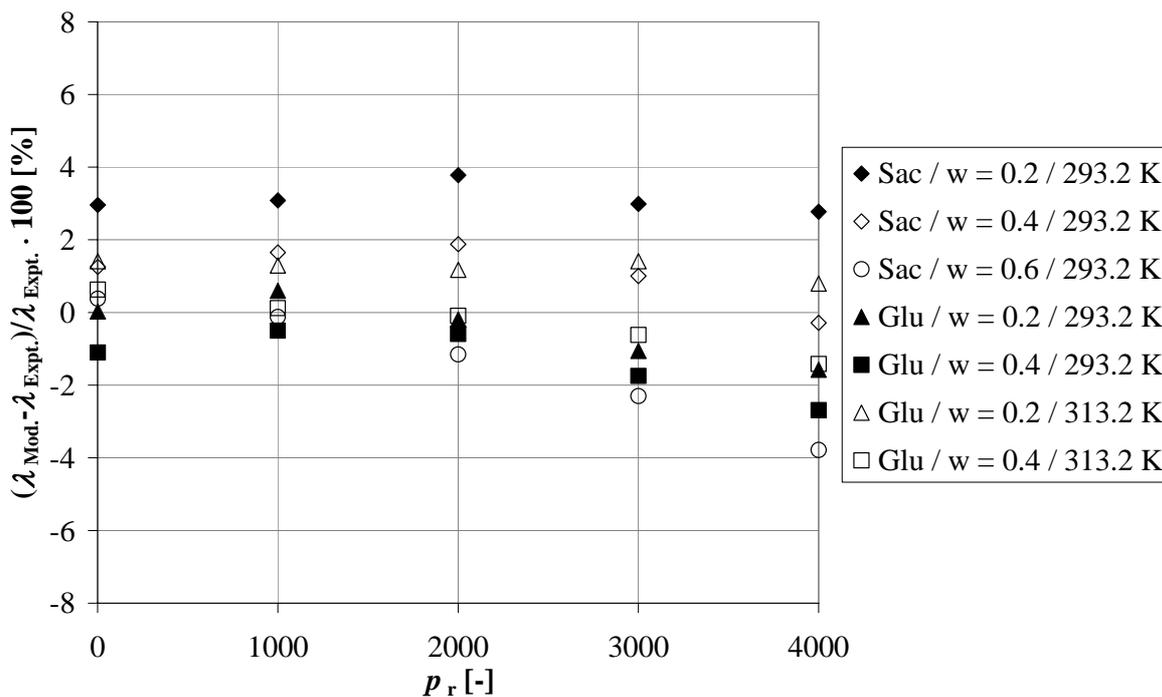


Bild 5–18 Abweichungen zwischen Maxwell-Euken Modell Gl. (5.13) und gemessener Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_L$  für Saccharose- und Glukoselösungen als Funktion des relativen Druckes  $p_r$  mit  $\lambda_z = 0.239 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  für Saccharose und  $\lambda_z = 0.218 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (293.2 K) bzw.  $\lambda_z = 0.231 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (313.2 K) für Glukose

### 5.3.5 Pandey-Mishra Modell

Das bereits hinsichtlich der Ethanol-Rizinusöl-Gemische unter Hochdruckeinfluss betrachtete Wärmeleitfähigkeitsmodell von Pandey et al. [64] ist zwar eigentlich für binäre Flüssigkeitsmixturen konzipiert, soll aber trotzdem auf die Anwendbarkeit bzgl. der wässrigen Zuckerlösungen untersucht werden. Die Wärmeleitfähigkeit der Zuckermoleküle  $\lambda_Z$  wird wieder als druckunabhängig und die des Lösungsmittels Wasser  $\lambda_{LM}$  als druckabhängig angenommen. Hierfür sind die Gleichungen (2.26) und (2.27) entsprechend ihrer erweiterten Druckabhängigkeit zu modifizieren:

$$\lambda_L(p, T, w) = \frac{\lambda_{LM}(p, T)}{1 + A_{12}(n_Z / n_{LM})} + \frac{\lambda_Z(p_0, T)}{1 + A_{21}(n_{LM} / n_Z)} \quad (5.15)$$

$$A_{12} = \frac{1}{4} \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_{LM}(p, T)}{\lambda_Z(p_0, T)} \right)^{1/2} \left( \frac{M_Z}{M_{LM}} \right)^{3/8} \right]^2 \quad (5.16)$$

$$A_{21} = \frac{1}{4} \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_Z(p_0, T)}{\lambda_{LM}(p, T)} \right)^{1/2} \left( \frac{M_{LM}}{M_Z} \right)^{3/8} \right]^2 \quad (5.17)$$

Unter Verwendung der bereits im Massenanteil-Modell angegebenen Wärmeleitfähigkeitswerte der Zuckerlösungen für  $w_Z=1$  bewegen sich die Abweichungen der aus den Modellfunktionen Gl. (5.15) bis (5.17) berechneten Werte  $\lambda_L(p, T, w)$  zu den messtechnisch bestimmten Werten in einer Spanne von ca.  $\pm 5\%$  (Bild 5–19). Der Grund hierfür dürfte einerseits, wie bereits bei den Ethanol-Rizinusölmischungen diskutiert, in den stark unterschiedlichen molaren Massen der beteiligten Komponenten liegen und andererseits bei den für  $\lambda_Z$  ermittelten Werten. Während die Abweichungen der absoluten Werte  $\lambda_L(p, T, w)$  recht hoch sind, beschreibt die Modellfunktion die reine Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda_{L,r}(p, T, w)$ ) mit guter Genauigkeit. Hier liegen die Abweichungen nur im Bereich von ca.  $-1.7$  bis  $+1.6\%$ .

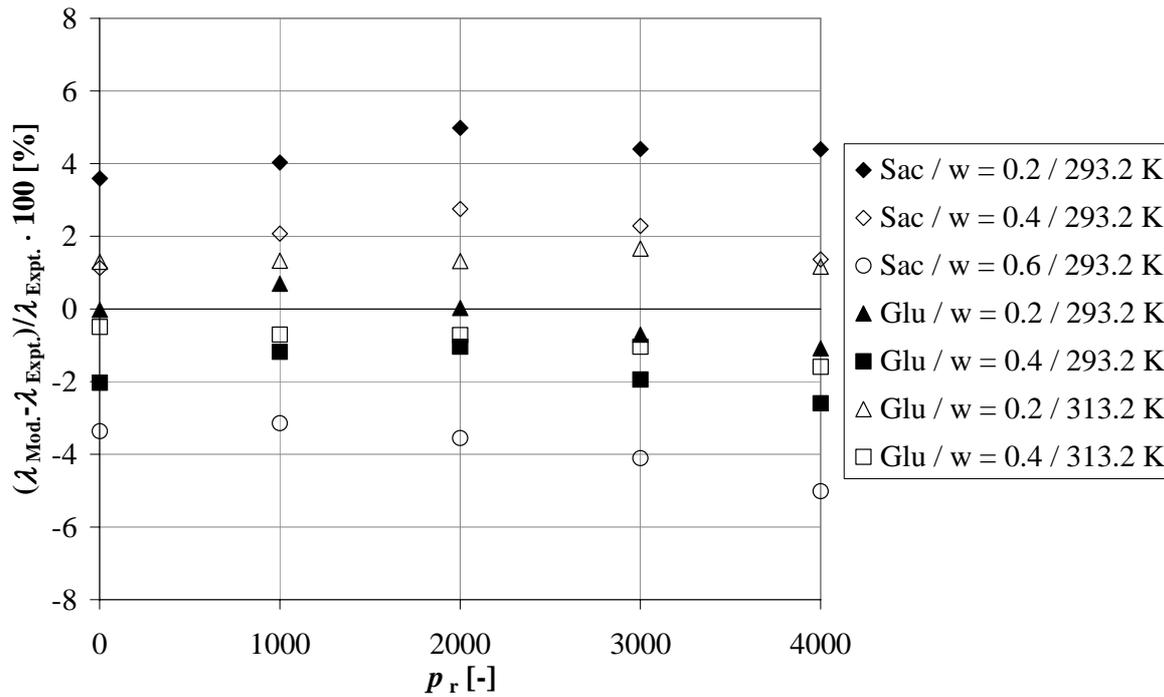


Bild 5–19 Abweichungen zwischen Pandey-Mishra Modell Gl. (5.15) und gemessener Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_L$  für Saccharose- und Glukoselösungen als Funktion des relativen Druckes  $p_r$  mit  $\lambda_z = 0.217 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  für Saccharose und  $\lambda_z = 0.222 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (293.15 K) bzw.  $\lambda_z = 0.235 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (313.15 K) für Glukose

### 5.3.6 Rastorguev-Ganiev Modell

Das Rastorguev-Ganiev Modell (vgl. Kapitel 2.2.3 und 5.2.6) berücksichtigt zusätzlich zum Pandey-Mishra Modell die Kollisionswahrscheinlichkeit der beteiligten Molekülformen mit dem molaren Volumen  $V_m$  und Molmengen  $n$  der reinen Substanzen. Hinsichtlich der Anwendung der Modellfunktion Gl. (2.30) auf die Zuckerlösungen unter Druckeinfluss wird das molare Volumen der Zuckermoleküle (Saccharose, Glukose)  $V_{m,Z} = M_Z / \rho_Z$  anhand der Dichten der kristallinen Form abgeschätzt (siehe Maxwell-Euken Modell) und wieder als druckunabhängig betrachtet. Die Parameter des Lösungsmittels Wasser ( $\lambda_{LM}, V_{m,LM}$ ) bilden eine Funktion von Druck und Temperatur. Nach  $V_{m,Z}(p_0, T) > V_{m,LM}(p, T)$  erhält man somit aus Gl. (2.30) die druckadaptierte Modellfunktion

$$\lambda_L(p, T, w) = \lambda_z(p, T) W_Z(p_0, T) + \lambda_{LM}(p, T) W_{LM}(p, T), \quad (5.18)$$

mit den Kollisionswahrscheinlichkeitsfaktoren für das Lösungsmittel (Wasser)

$$W_{\text{LM}} = \frac{n_{\text{LM}}}{n_{\text{LM}} + \left[ 2 \left( \frac{V_{\text{m,Z}}(p_0, T)}{V_{\text{m,LM}}(p, T)} \right) - 1 \right] n_{\text{Z}}} \quad (5.19)$$

und für die Zuckermoleküle  $W_{\text{Z}} = 1 - W_{\text{LM}}$ .

Der Vergleich der Modelldaten mit den experimentellen Ergebnissen für  $\lambda_{\text{L}}(p, T, w)$  in Bild 5–20 zeigt Abweichungen von ca.  $\pm 2.1\%$ , wobei diese im Allgemeinen mit steigendem Druck stärker in den negativen Bereich tendieren. Die reine Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{L,r}}(p, T, w)$  wird aber auch mit diesem Modell gut beschrieben. Hier liegen die Abweichungen zwischen ca.  $-3.4$  und  $+0.8\%$ .

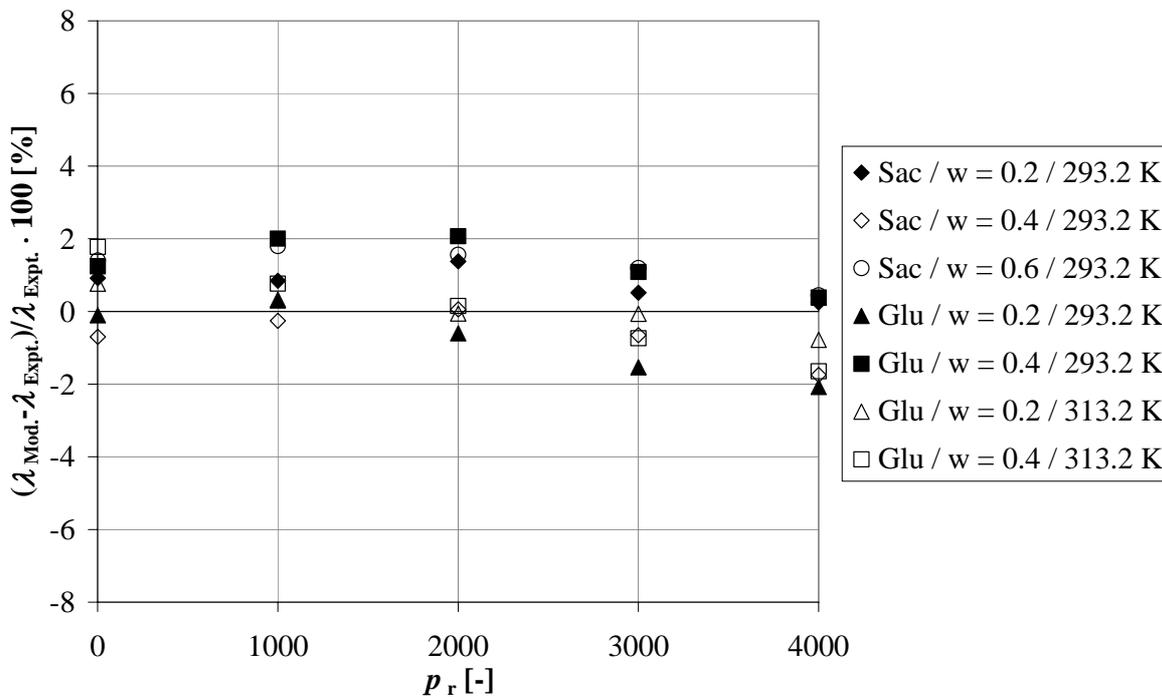


Bild 5–20 Abweichungen zwischen Rastorguev-Ganiev Modell Gl. (5.18) und gemessener Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{L}}$  für Saccharose- und Glukoselösungen als Funktion des relativen Druckes  $p_r$  mit  $\lambda_{\text{Z}} = 0.307 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  für Saccharose und  $\lambda_{\text{Z}} = 0.335 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (293.15 K) bzw.  $\lambda_{\text{Z}} = 0.312 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (313.15 K) für Glukose

Mit steigendem Druck nimmt die Kollisionswahrscheinlichkeit zwischen den Wassermolekülen  $W_{\text{LM}}$  ab (Gl. (5.19)) und die zwischen den Zuckermolekülen  $W_{\text{Z}} = 1 - W_{\text{LM}}$  zu. Da sich der intermolekulare Energietransport und die Wärmeleitfähigkeit proportional zur Kollisionswahrscheinlichkeit der Moleküle verhalten, beeinflussen die Zuckermoleküle mehr und mehr den Energietransport in der Lösung.

Die Wärmeleitfähigkeit des gelösten Zuckers ist niedriger als die des Wassers und kann als näherungsweise druckunabhängig betrachtet werden. Somit nehmen die absoluten Werte von  $\lambda_L$  mit steigendem Verhältnis von  $n_Z/n_{LM}$  und  $V_{m,Z}/V_{m,LM}$  sowie  $w$  ab.

### 5.3.7 El'darov-Modell

Die von El'darov [70] gefundene empirische Beziehung Gl. (2.32) für die Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von wässrigen Salzlösungen in Abhängigkeit von Druck und Massenanteil wird entsprechend modifiziert auf die untersuchten Zuckerlösungen angewendet:

$$\lambda_L(p, T, w) = B \cdot \frac{\rho_L(p, T, w)}{\rho_{LM}(p, T)} \cdot \lambda_{LM}(p, T). \quad (5.20)$$

Die Modellfunktion Gl. (2.32) kann als analoge Form zu der Gleichung von Vargaftik und Os'minin [68] betrachtet werden, indem alle Faktoren bis auf die Dichte im Parameter  $B$  vereinigt sind, was auch für die zuvor in Kapitel 5.3.2 diskutierten Modellfunktionen von Weber und Lawson et al. zutrifft. Dieser vor allem massenanteilabhängige und dimensionslose Parameter soll zunächst näher betrachtet werden. Bild 5–21 stellt  $B$  über den Massenanteil an gelöstem Stoff für die untersuchten Zuckerlösungen und verschiedene Salzlösungen dar. Der Parameter  $B$  wurde empirisch über Gl. (5.20) durch Regression ermittelt. Die Wärmeleitfähigkeitswerte für die Salzlösungen basieren auf Literaturdaten [40, 41, 69, 70]. Die Berechnung der Dichtedaten der Lösungen als Funktion von  $p$ ,  $T$  und  $w$  erfolgten über Gl. (A.4) im Anhang.

Die Datenpunkte für Parameter  $B$  bzgl. der verschiedenen Lösungsarten sowie unterschiedlichen Temperaturen und Drücken scheinen einem allgemeinen Trendverlauf zu folgen. Die Progression kennzeichnet einen nicht linearen Abnahme von  $B$  mit steigendem Massenanteil  $w$ , welche sich in erster Approximation mit der Funktion

$$B = \exp(-w) \quad (5.21)$$

beschreiben lässt. Die Anwendung der Gl. (5.20) in Verbindung mit Gl. (5.21) bietet eine gute Möglichkeit die Wärmeleitfähigkeit von diversen wässrigen Lösungen als Funktion von  $p$ ,  $T$  und  $w$  abzuschätzen, soweit die Dichte der Lösungen zur Verfügung steht. Nach Bild 5–22 steigen die Abweichungen der berechneten Absolutwerte  $\lambda_L$  bei den Zuckerlösungen von ca. -0.95 % ( $w=0.2$ ) über 3.5 % ( $w=0.4$ ) nach 7.3 % ( $w=0.6$ ) an. Die Abweichungen für  $\lambda_{L,r}(p, T, w)$  liegen in einer Bandbreite zwischen + 2.5 und - 0.25 % im betrachteten Druck-, Konzentrations- und Temperaturbereich.

Hinsichtlich der wässrigen Salzlösungen bewegen sich die Abweichungen für die berechneten Werte  $\lambda_L(p, T, w)$  bei Konzentrationen bis zu  $w=0.2$  an gelöstem Salz im Bereich von ca.  $\pm 2\%$ . Darüber hinaus erhöhen sich diese für die NaCl-Lösung [69] etwa auf  $-5.3\%$  bei  $w=0.28$ . Der Konzentrationsbereich auf den die Modellfunktion Gl. (5.20) mit Gl. (5.21) anwendbar ist, scheint bei den Salzlösungen stärker eingeschränkt zu sein. Dies kann wahrscheinlich auf die unterschiedlichen molekularen Vorgänge und intermolekularen Wechselwirkungen beim Lösungsvorgang beider Substanzarten (Salze, Zucker) zurückgeführt werden (Salze  $\rightarrow$  Ionenbildung mit Hydrathülle).

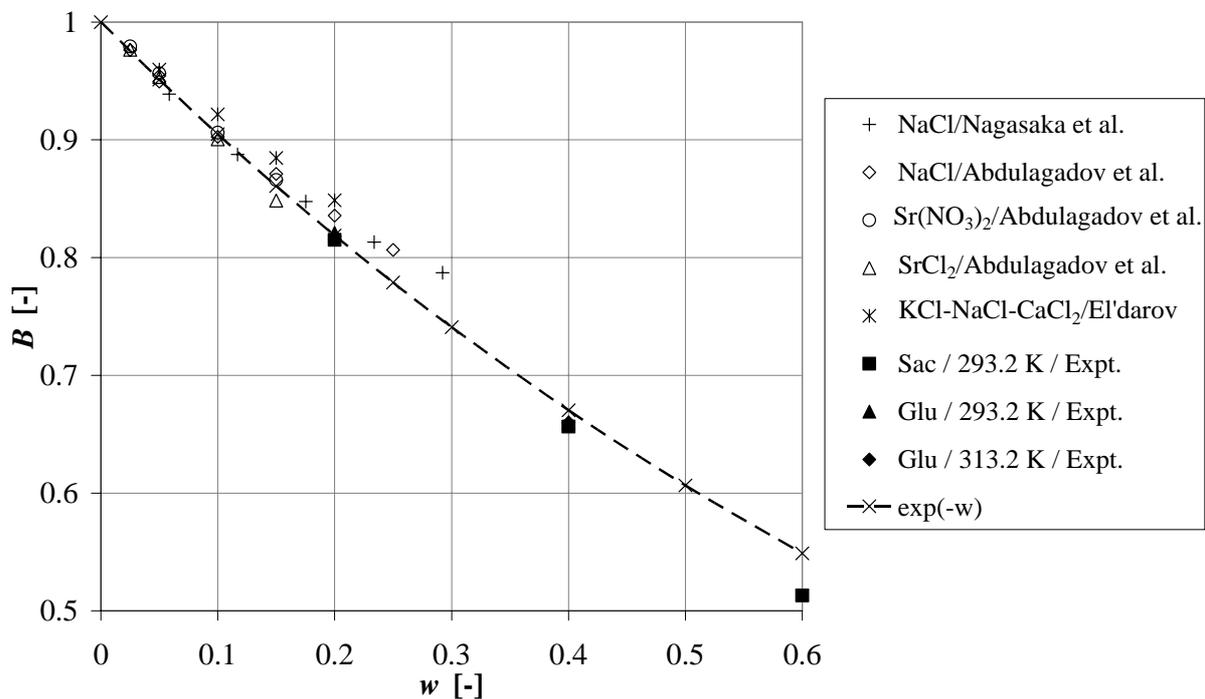


Bild 5–21 Parameter  $B$  für diverse wässrige Lösungen als Funktion des Massenanteils  $w$ : NaCl [69] ( $T = 274.15 - 353.15$  K,  $p_{\max} = 40$  MPa), NaCl [40], Sr(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> [41], SrCl<sub>2</sub> [41], ( $T = 293.15 - 373.15$  K,  $p_{\max} = 100$  MPa), KCl-NaCl-CaCl<sub>2</sub> [70] ( $T = 293.15 - 373.15$  K,  $p_{\max} = 50$  MPa), Sac<sub>Expt.</sub> ( $T = 293.15$  K,  $p_{\max} = 400$  MPa), Glu<sub>Expt.</sub> ( $T = 293.2$  u.  $313.2$  K,  $p_{\max} = 400$  MPa)

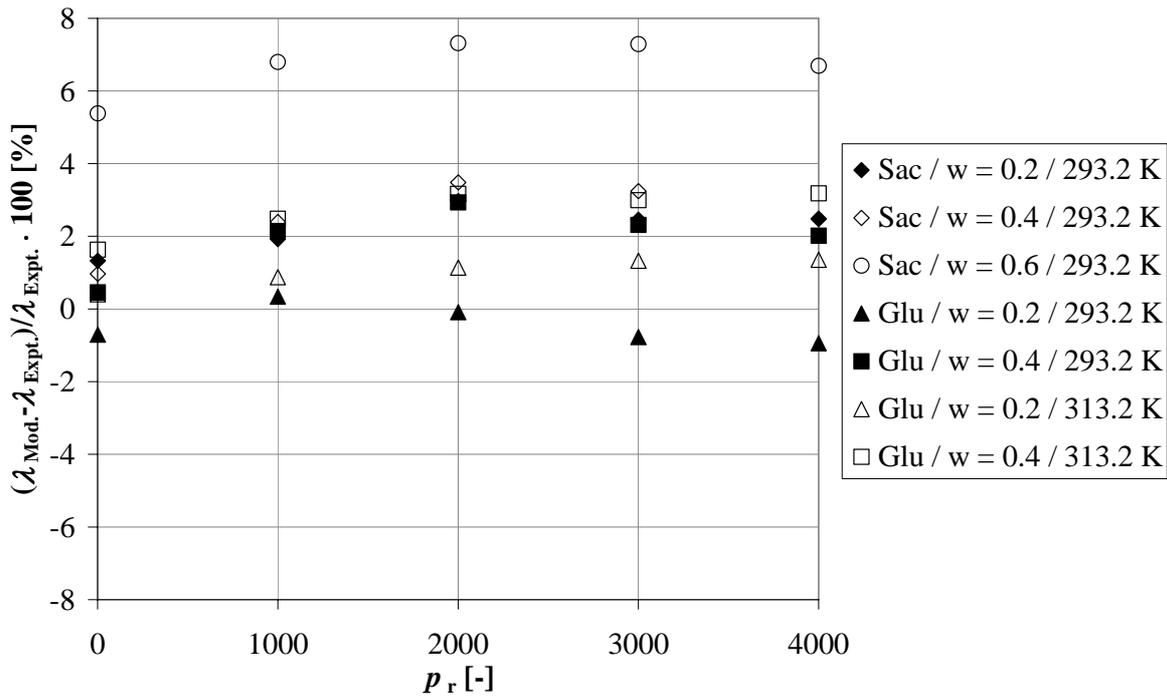


Bild 5–22 Abweichungen zwischen adaptierten El'darov-Modell Gl. (5.20) und gemessener Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_L$  für Saccharose- und Glukoselösungen als Funktion des relativen Druckes  $p_r$

### 5.3.8 g-Wert Modell

Das bereits bei den Pflanzenölen und den Ethanol-Rizinusöl-Gemischen intensiver vorgestellte  $g$ -Wert-Modell, soll nun auch hinsichtlich seiner Anwendbarkeit auf die Zuckerlösungen erprobt werden. Im Gegensatz zu den Pflanzenölen und Gemischen wird der Faktor  $g$  hier anhand der druck- und temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeits- und Dichtewerte für das Lösungsmittel Wasser aus den Literaturdaten [44] bestimmt. Es werden hierfür die Daten im Temperaturbereich 273.15 bis 363.15 K und Drücken bis 700 MPa herangezogen. Die Steigung der linearen Trendfunktion aus der graphischen Auftragung von  $\ln \lambda_r(p, T)$  gegen  $\ln \rho_r(p, T)$  führt zu einem  $g$ -Wert von ca. 1.6. Die relative Wärmeleitfähigkeit der Zuckerlösungen  $\lambda_{L,r}(p, T, w)$  kann nun über die relative Dichte  $\rho_{L,r}(p, T, w)$  (Gl. (A.4) im Anhang A.5) der Zuckerlösungen und  $g$  berechnet werden:

$$\lambda_{L,r}(p, T, w) = \rho_{L,r}(p, T, w)^g \quad (5.22)$$

Die Modellfunktion gibt die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten Zuckerlösungen erstaunlich gut wieder. Die Abweichungen liegen nach Bild 5–23 nur im Bereich zwischen ca. +0.65 und -1.25 %.

Der annähernd parallele Verlauf der Abweichungen zur  $p_r$ -Achse lässt die Vermutung zu, dass die Modellfunktion auch eine Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten für höhere Drücke als 400 MPa erlaubt. Auch die zuvor betrachteten Wärmeleitfähigkeitswerte der Salzlösungen können mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 2\%$  vorherbestimmt werden. Die Abweichungen nehmen hierbei mit steigendem Druck zu, dies aber anscheinend unabhängig vom Massenanteil an gelöstem Salz.

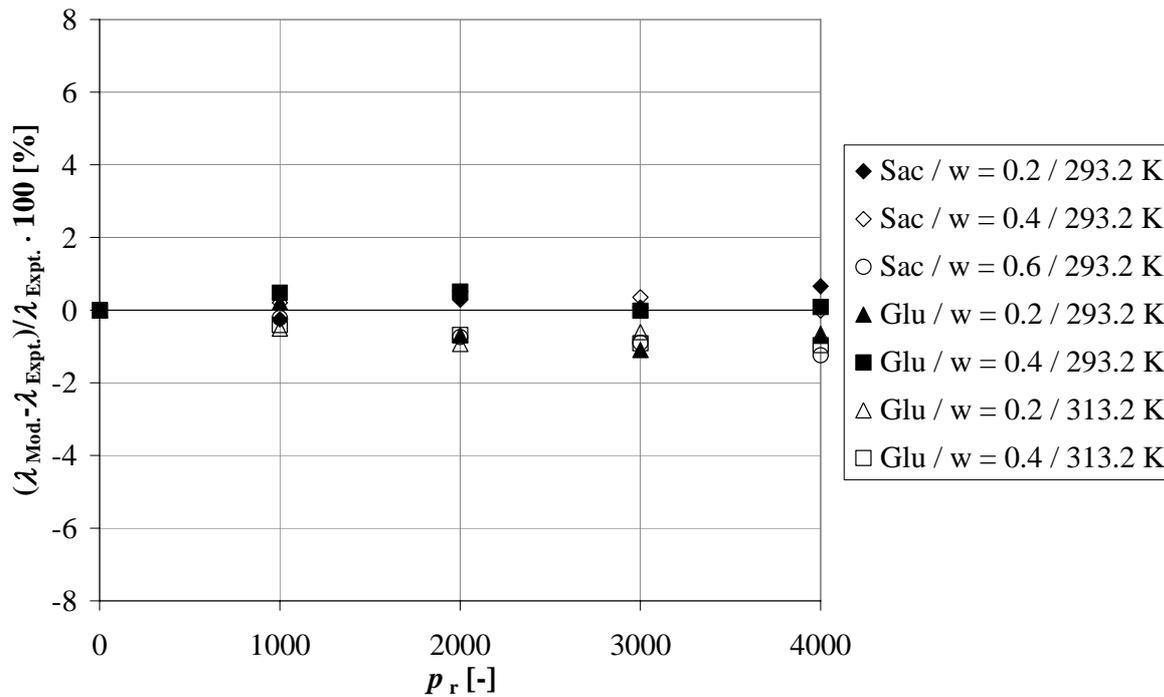


Bild 5-23 Abweichungen zwischen  $g$ -Wert-Modell und gemessener Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{L,r}$  für Saccharose- und Glukoselösungen als Funktion des relativen Druckes  $p_r$  für  $g = 1.6$

## 5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

### 5.4.1 Pflanzenöle

Die relative Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_r$  der untersuchten Pflanzenöle nimmt mit dem Druck und der Temperatur zu. Die Kurvenverläufe der Isothermen flachen mit steigendem Druck ab. Ein qualitativ vergleichbares Verhalten kann für die relative Dichte  $\rho_r$  beobachtet werden. Die quantitative Erhöhung fällt hier allerdings geringer aus. Im direkten Vergleich der Öle sinken  $\lambda_r(T, p)$  und  $\rho_r(T, p)$  von Olivenöl über Distel- nach Leinsamenöl und Rizinusöl ab. Mit Ausnahme des Rizinusöles besteht hier ein direkter Zusammenhang zur Jodzahl bzw. dem Gehalt an ungesättigten Fettsäuren. Gründe hierfür liegen in den unterschiedlichen molekularen Strukturen und (inter-)molekularen Wechselwirkungen der Öle. Die angewendeten Modelle von McLaughlin et al. [59, 60] zeigen anhand der verwendeten Wärmeleitfähigkeits- und Dichtedaten, dass der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitfähigkeit  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  vom thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_p$  und der Druckkoeffizient  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial p)_T$  von der Kompressibilität  $\kappa_T$  kontrolliert wird. Zwischen den jeweiligen Koeffizienten bestehen nahezu lineare Zusammenhänge. Durch die Druckerhöhung wird der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient der Pflanzenöle soweit abgesenkt, dass ein Vorzeichenwechsel bzgl. des Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit in einem Druckbereich von ca. 64 bis 126 MPa resultiert. Bezüglich des  $g$ -Wert-Modells konnten für die Pflanzenöle  $g$ -Werte zwischen ca. 2.8 und 3.1 gefunden werden, die tendenziell mit der Temperatur ansteigen. Die Verwendung eines gemittelten  $g$ -Wertes ermöglicht in Verbindung mit der relativen Dichte der Öle  $\rho_r(T, p)$  eine gute Abschätzung der relativen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_r(T, p)$ . Die Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen Daten liegen im Bereich von -0.7 bis 1.4 %.

### 5.4.2 Ethanol-Rizinusöl-Gemische

Die Wärmeleitfähigkeit von Ethanol-Rizinusöl-Gemischen  $\lambda_{\text{Mix}}$  wurde hinsichtlich der Parameter Druck, Temperatur und Massenanteil  $w_{\text{Riz}}$  untersucht. Die Ergebnisse für den Vergleich der absoluten Werte zeigen, dass bei Umgebungsdruck  $\lambda_{\text{Mix}}$  mit  $w_{\text{Riz}}$  zunächst ansteigt. Da  $\lambda_{\text{Eth}}$  stärker mit dem Druck zunimmt als  $\lambda_{\text{Riz}}$ , verflacht die Steigung der Isothermen  $\lambda_{\text{Mix}}(w_{\text{Riz}})$  erst mit steigendem Druck und wechselt dann das Vorzeichen bei Drücken oberhalb von ca. 50 bis 100 MPa. Aufgrund der geringeren Temperaturabhängigkeit von  $\lambda_{\text{Riz}}(p)$  gegenüber  $\lambda_{\text{Eth}}(p)$  wird die Differenz zwischen  $\lambda_{\text{Mix}}(p, w_{\text{Riz}})$  bzgl. der beiden Messtemperaturen mit steigendem  $w_{\text{Riz}}$  immer geringer.

Hinsichtlich des Vergleiches der relativen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{Mix},r}(p, T, w_{\text{Riz.}})$  lässt sich wie bei den Pflanzenölen beobachten, dass  $\lambda_{\text{Mix},r}(p, T, w_{\text{Riz.}})$  mit steigendem Druck und Temperatur zunimmt und die Kurvenverläufe wieder mit der Druckerhöhung abflachen. Gemäß der höheren Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Ethanol gegenüber Rizinusöl sinken die Steigungen der Isothermen mit dem Massenanteil an Rizinusöl. Während bei Umgebungsdruck noch eine nahezu lineare Beziehung zwischen  $\lambda_{\text{Mix.}}(p, T)$  und  $w_{\text{Riz.}}$  besteht, nimmt diese mit steigendem Druck mehr den Charakter eines Polynoms 2. Grades an.

Für die Dichten der Ethanol-Rizinusöl-Gemische (interpoliert aus den Dichten der reinen Substanzen) ergibt sich für den Vergleich der relativen Daten  $\rho_{\text{Mix},r}(p, T, w_{\text{Riz.}})$  ein qualitativ vergleichbares Verhalten zu dem der relativen Wärmeleitfähigkeit. Die Steigung der Isothermen der absoluten Werte als Funktion von  $w_{\text{Riz.}}$  sind allerdings immer positiv, nehmen aber mit steigendem Druck ab. Aufgrund der höheren Kompressibilität des Ethanol gegenüber Rizinusöl nähern sich die Dichten des Ethanol mit zunehmendem Druck denen des Rizinusöls immer mehr an. Es besteht wie bei den Pflanzenölen ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und der Kompressibilität der Gemische.

Die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit unter Hochdruckeinfluss anhand des Modells von McLaughlin et al. [59, 60] zeigen folgende Resultate:

- der thermische Koeffizient der Wärmeleitfähigkeit  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  steht in einer nahezu linearen Beziehung zum isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $a_p$
- $a_p$  nimmt mit steigendem  $w_{\text{Riz.}}$  und  $p$  ab
- mit steigendem  $w_{\text{Riz.}}$  sinkt der kritische Druck bei dem der Koeffizient  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  das Vorzeichen wechselt
- die  $a_p$ -Werte bei denen der Vorzeichenwechsel bzgl.  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  eintritt ( $a_{p,\text{krit.}}$ ) liegen im Bereich von ca.  $5$  bis  $7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

Die druckabhängige Absenkung beider Koeffizienten und die Wahrscheinlichkeit eines Vorzeichenwechsels bzgl.  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  scheint somit von der Komplexität der molekularen Struktur der betrachteten Flüssigkeit abhängig zu sein. Diese nimmt in den Gemischen mit steigendem Rizinusölanteil zu.

Die Untersuchung der Druck- und Volumen- bzw. Dichteabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Gemische anhand der Modellfunktionen von McLaughlin et al. [59, 60] ergibt, dass der isotherme Druckkoeffizient  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial p)_T$  ebenfalls eine annähernd lineare Beziehung zur Kompressibilität  $\kappa_T$  der Gemische aufweist, die fast unabhängig von der Temperatur ist.

Die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Gemische wird somit also hauptsächlich durch ihre Kompressibilität kontrolliert, was die qualitativ ähnlichen Verläufe  $\lambda_{\text{Mix},r}(p, T, w_{\text{Riz}})$  und  $\rho_{\text{Mix},r}(p, T, w_{\text{Riz}})$  erklärt.

Die ermittelten  $g$ -Werte liegen im Mittel bei etwa 2.85 (nahe an denen der Pflanzenöle) und ermöglichen zusammen mit der Modellfunktion  $\lambda_r(p, T) = \rho_r(p)^g$  von Forsman et al. [62] im Allgemeinen eine gute Vorhersage der experimentellen Daten anhand der Gemischdichten  $\rho_{\text{Mix},r}(p, T, w_{\text{Riz}})$  (Abweichungen für  $0 < w_{\text{Riz}} < 0.75 \approx -0.7\%$  bis  $0.8\%$ ).

Die über das einfache druckadaptierte empirische Massen- bzw. Volumenanteilmodell berechneten Wärmeleitfähigkeitsdaten zeigen bereits ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (Abweichungen  $\approx -0.36$  bis  $3.1\%$ ). Das Gleiche gilt für das druckadaptierte Modell von Rastorguev et al., welches die Kollisionswahrscheinlichkeit der Moleküle über deren molares Volumen und Molmengen berücksichtigt (Abweichungen  $\approx 0$  bis  $2.3\%$ ). Das Modell von Pandey et al. [64] versagt hier aufgrund der stark unterschiedlichen molaren Massen der beteiligten Substanzen (Abweichungen bis  $-16.7\%$ ).

### 5.4.3 Wässrige Zuckerlösungen

Die Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Zuckerlösungen nimmt mit steigendem Druck zu, während die Steigung der Isothermen mit zunehmendem Gehalt an gelöstem Zucker und Druck abflachen. Die Art des Zuckers scheint keinen signifikanten Einfluss auf  $\lambda_L(p, T, w)$  zu haben. Die Dichte  $\rho_{L,r}(p, T, w)$  der betrachteten Lösungen zeigt ein qualitativ ähnliches Verhalten zu  $\lambda_{L,r}(p, T, w)$  als Funktion der untersuchten Parameter.

Verschiedene empirische und halbempirische Beziehungen aus der Literatur zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit wurden auf die experimentellen Daten angewendet und diskutiert, um

- $\lambda_L$  als Funktion von Druck, Temperatur und Massenanteil zu beschreiben,
- die Beziehung zwischen Dichte und Wärmeleitfähigkeit zu erläutern, und
- den Einfluss hoher Drücke auf den molekularen Energietransport zu untersuchen.

Eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten und berechneten Daten werden bereits mit der einfachen empirischen Massenanteilbeziehung nach Gl. (5.11) erzielt (Abweichungen  $\approx -0.5$  bis  $3.4\%$ ). Die hinsichtlich der Modellfunktionen Gl. (5.11), Gl. (5.13), Gl. (5.15) und Gl. (5.18) kalkulierten Werte für die Wärmeleitfähigkeit der gelösten Zuckermoleküle sind in der Tabelle 5–5 zusammengefasst. Diese variieren zwischen  $0.217$  und  $0.335 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  und sind somit deutlich niedriger als die der kristallinen Form ( $\lambda_{Z,\text{krist.}} = 0.582 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Was aufgrund der geringeren intermolekularen Wechselwirkungen in Flüssigkeiten sinnvoll erscheint.

Die angenommene Druckunabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und spezifischen bzw. molaren Volumen für die gelösten Zuckermoleküle und die gute Übereinstimmung der Gleichungen Gl. (5.13) und (5.18)) mit gemessenen Daten bestätigen das Verhalten, dass die gelösten Zuckermoleküle in Bezug auf Wasser deutlich geringeren druckinduzierten Modifikationen unterliegen, die den thermischen Energietransport beeinflussen. Diese Theorie wird auch durch die Tatsache unterstützt, dass Wasser mit zunehmendem Druck dissoziiert [120], was zu einer höheren Packungsdichte führt (Prinzip nach Le Chatellier), während die Zuckermoleküle intakt bleiben. Des Weiteren zeigen Dichtemessungen mit wässrigen Saccharoselösungen von Eder und Delgado [114] nahezu konstante molare Volumen von Zuckermolekülen bis zu Drücken von 400 MPa und Massenanteilen von  $w = 0.65$ . Aufgrund dieser Erkenntnisse kann man darauf schließen, dass die gelösten Zuckermoleküle im Vergleich zu Wasser als feste Körper betrachtet werden können. Somit führt steigender Druck zu einer Erhöhung des Volumenanteils an Zucker. Nach dem Modell von Rastorguev et al. [67] folgt hieraus über Gl. (5.19) eine Reduzierung der Kollisionswahrscheinlichkeit der Wassermoleküle und entsprechende Zunahme bei den Zuckermolekülen. Da der intermolekulare Energietransport und die Wärmeleitfähigkeit sich proportional zur Kollisionswahrscheinlichkeit der Moleküle verhalten, nimmt der Einfluss der Zuckermoleküle auf den Energietransport in der Lösung zu. Die Wärmeleitfähigkeit des gelösten Zuckers ist niedriger als die des Wassers und kann als näherungsweise druckunabhängig betrachtet werden. Somit nehmen die absoluten Werte von  $\lambda_L$  mit steigendem Molmengen- und molarem Volumenanteil sowie Massenanteil des gelösten Zuckers ab.

Tabelle 5–5 Vergleich der kalkulierten Werte  $\lambda_{Z,krist.}$  für die Gleichungen Gl. (5.11) - (5.18) für gelöste Zuckermoleküle

	$\lambda_{Z,krist.} \text{ (W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$			
	Gl. (5.11)	Gl. (5.13)	Gl. (5.15)	Gl. (5.18)
Saccharose (293.2 K)	0.276	0.239	0.217	0.307
Glukose (293.2 K)	0.276	0.218	0.222	0.335
Glukose (313.2 K)	0.289	0.231	0.235	0.312

El'darov [70] gibt eine empirische Gleichung an, die die Werte der Wärmeleitfähigkeiten und Dichten der Lösung mit denen des Lösungsmittels ins Verhältnis setzt und über einen Konstante  $B$  verknüpft. Eine Analyse dieser Modellfunktion bezüglich der hier untersuchten Zuckerslösungen und druckabhängigen Wärmeleitfähigkeitswerte für diverse Salzlösungen aus der Literatur ergibt in einer ersten Approximation, dass  $B$  nur eine Funktion des Massenanteils ist und unabhängig von Druck und Temperatur zu sein scheint.

Der Ausdruck  $B = \exp(-w)$  ergibt hinsichtlich des Vergleichs mit den experimentellen Daten Abweichungen von -0.9 bis 3.5 % für den Konzentrationsbereich bis  $w = 0.4$  und nahezu 7.3 % für einen Saccharoseanteil von  $w = 0.6$ .

Hinsichtlich der Volumenabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der betrachteten wässrigen Lösungen ermöglicht anscheinend schon alleine die Kenntnis über die relative Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{L,r}(p,T)$  und Dichte  $\rho_{L,r}(p,T)$  des Lösungsmittels (hier Wasser) eine Bestimmung des benötigten  $g$ -Wertes. Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit mit der Beziehung  $\lambda_{L,r}(p,T,w) = \rho_{L,r}(p,T,w)^g$  anhand der relativen Zuckerlösungsichte liefert erstaunlich gute Ergebnisse. Die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Zuckerlösungsdaten für  $\lambda_{L,r}(p,T,w)$  bewegen sich hier nur zwischen ca. -0.65 und 1.25 %. Auch auf die betrachteten Salzlösungen lässt sich das  $g$ -Wert-Modell gut anwenden. Dies ist sehr hilfreich, da die Dichte von Flüssigkeiten unter Hochdruckeinfluss in vielen Fällen apparativ einfacher und genauer bestimmbar ist, als die Wärmeleitfähigkeit. Der für Wasser ermittelte Wert für  $g$  mit ca. 1.6 unterscheidet sich deutlich von denen für die in dieser Arbeit und in der Literatur angegebenen  $g$ -Werte für organische Flüssigkeiten von etwa 2.8 bis 3.1. Dies basiert wahrscheinlich auf der Anomalität des Wassers. Im Gegensatz zu den „normalen“ Flüssigkeiten, bei denen Dichte und Wärmeleitfähigkeit bei Umgebungsdruck mit steigender Temperatur  $T$  abnehmen, erhöht sich die Wärmeleitfähigkeit von Wasser mit  $T$ , während die Dichte ebenfalls sinkt.

Die angewendeten druckadaptierten Modelle zeigen, dass je nach Verfügbarkeit von Ausgangsparametern (z.B. Wärmeleitfähigkeit und Dichte des Lösungsmittels  $f(p,T)$ , Dichte der Lösung  $f(p,T,w)$ ) bereits eine gute Abschätzungen der Wärmeleitfähigkeit von wässrigen (Zucker-)Lösungen als Funktion von Druck, Temperatur und Massenanteil möglich ist.

## 5.5 Interpretation der Ergebnisse bzgl. der Homogenität von Hochdruckbehandlungsprozessen

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse dieser wissenschaftlichen Arbeit in Bezug auf die in der Einleitung (Kapitel 1.3) angesprochenen (In)Homogenitäten von Hochdruckbehandlungsprozessen diskutiert werden. Eine nichtisotherme Druckerhöhung führt im betrachteten System zu einer Temperaturerhöhung, die sich für den Fall einer adiabaten Zustandsänderung nach Gl. (1.1) mit

$$dT_{\text{ad}} = \frac{\alpha_p}{\rho c_p} T dp$$

abschätzen lässt. Die inhomogene Stoffzusammensetzung sowie die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der involvierten Stoffe und deren räumliche Verteilung resultieren hiernach in der Ausbildung eines inhomogenen Temperaturfeldes. Es findet ein Temperaturausgleich innerhalb des Systems und zur Systemgrenze (metallische Druckbehälterwand) statt, bei dem sich Wärmeleitungs- und konvektive Wärmetransportprozesse (freie und erzwungene Konvektion) überlagern. Diese thermofluidodynamischen Vorgänge im Prozessraum können mit Hilfe der dimensionslosen Zeitskalen der hydrodynamischen Kompensation  $t_{\text{hyd}}$  und thermischen Kompensation  $t_{\text{th}}$  charakterisiert werden. Das Verhältnis der beiden Zeitskalen ist proportional zur Prandtlzahl, welche das Verhältnis der gespeicherten thermischen Energie zur geleiteten Wärme wiedergibt [27]:

$$\frac{t_{\text{th}}}{t_{\text{hyd}}} \sim \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda} = Pr. \quad (5.23)$$

Hohe Prandtl-Zahlen stehen für thermische Ausgleichsprozesse, die von der Wärmeleitung dominiert sind, weil konvektive Transportprozesse schneller zum Stillstand kommen.

Da durch diese Arbeit nun auch druckabhängige Wärmeleitfähigkeitswerte für wässrige Saccharoselösungen vorliegen, kann für dieses Lebensmittel-Modellsystem eine solche Charakterisierung unter hohen hydrostatischen Drücken in Verbindung mit den druckabhängigen Daten für die Viskosität von Först [27] und der thermischen Kapazität von Barbosa [119] durchgeführt werden. Bild 5–24 zeigt einen Vergleich der relativen Viskosität  $\eta_r = \eta(p)/\eta_0$ , Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_r = \lambda(p)/\lambda_0$ , isobaren thermischen Kapazität  $c_{p,r} = c_p(p)/c_{p,0}$  und nach Gl. (5.23) berechenbaren relativen Prandtl-Zahl  $Pr_r = Pr(p)/Pr_0$  als Funktion des relativen Druckes  $p_r$  für verschiedene Massenanteile  $w$  an gelöstem Zucker bei  $T = 293.15$  K.

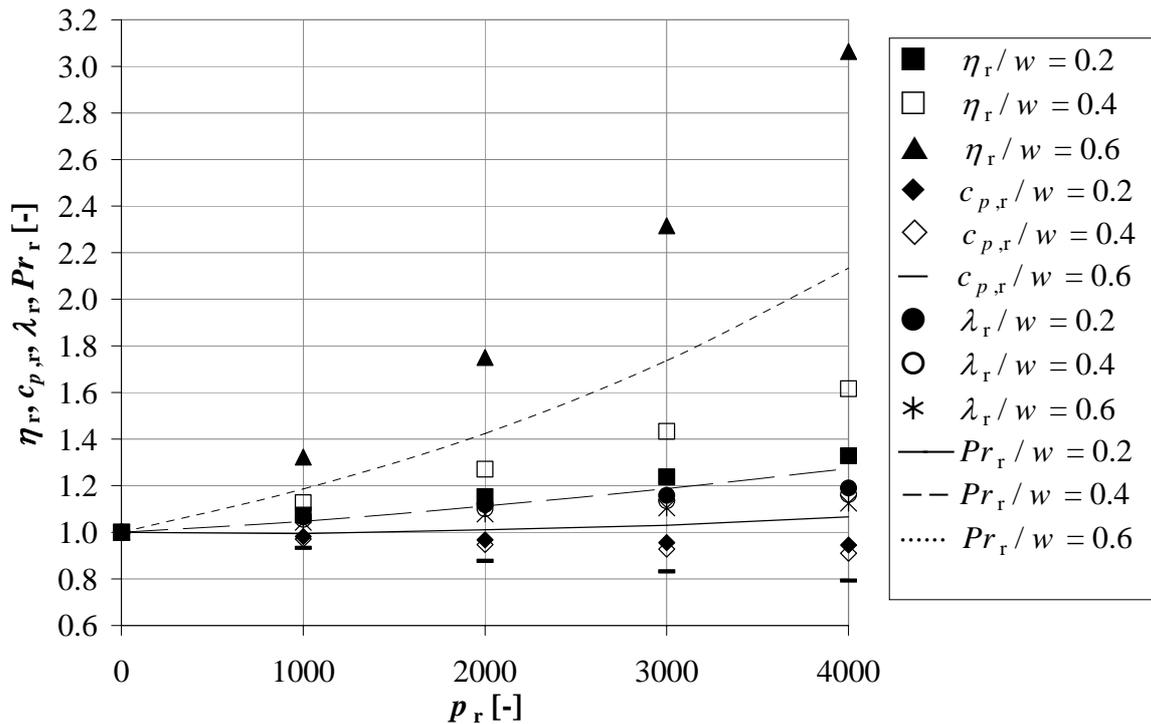


Bild 5–24 Vergleich der relativen Viskosität  $\eta_r$  [27], thermischen Kapazität  $c_{p,r}$  [119], Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_r$  und Prandtl-Zahl  $Pr_r$  für wässrige Saccharoselösungen verschiedener Massenanteile  $w$  als Funktion des relativen Drucks  $p_r$  bei 293.15 K

Das Diagramm veranschaulicht sehr deutlich die unterschiedliche Druckabhängigkeit der drei thermofluidodynamischen Stoffgrößen. Viskosität und Wärmeleitfähigkeit steigen mit dem Druck an, die thermische Kapazität hingegen sinkt leicht. Während  $\eta_r$  der Zuckerlösungen mit steigendem Massenanteil überproportional stark zunimmt (Faktor  $\approx 1.3$  bis  $3.06$  für  $p_r = 4000$ ), nehmen  $\lambda_r$  (Faktor  $\approx 1.19$  bis  $1.12$  für  $p_r = 4000$ ) und  $c_{p,r}$  (Faktor  $\approx 0.94$  bis  $0.79$  für  $p_r = 4000$ ) bei konstantem Druck verhältnismäßig gering ab. Die deutlich höhere Abhängigkeit der Viskosität von Druck und Massenanteil führt letztendlich zu einem überproportionalen Anstieg der Prandtl-Zahl als Funktion von Druck und Massenanteil (Faktor  $\approx 1.07$  bis  $2.13$ ). Die thermischen Ausgleichsprozesse in der Druckkammer werden bzgl. der Zuckerlösungen somit bei steigendem Druck und Massenanteil maßgeblich vom Energietransport mittels Wärmeleitung dominiert. Die Wärmeleitfähigkeit der involvierten Stoffe bildet folglich bei starker Zunahme der Viskosität ein bedeutendes Kriterium für die Homogenität der hier betrachteten Hochdruckbehandlungsprozesse.

Führt man diese Betrachtungen für ein Pflanzenöl durch, ergeben sich noch viel extremere Bedingungen. Först [27] beschreibt die Viskosität von Sonnenblumenöl bis  $200$  MPa bei  $T = 293.15$  K. Da Sonnenblumenöl in dieser Arbeit nicht untersucht wurde, aber Distelöl dessen stofflicher Zusammensetzung recht nahe kommt, werden die dafür messtechnisch ermittelten Wärmeleitfähigkeitsdaten zum Vergleich herangezogen.

Informationen über die Druckabhängigkeit der thermischen Kapazität für Pflanzenöle stehen nach Wissen des Autors derzeitig anscheinend noch nicht zur Verfügung. Der Druckeinfluss dürfte aber wie bei Wasser und wässrigen Zuckerlösungen im Vergleich zu den beiden anderen Stoffgrößen deutlich geringer ausfallen und wird deshalb vernachlässigt. Bild 5–25 zeigt den Verlauf von  $\eta_r$  (Sonnenblumenöl),  $\lambda_r$  (Distelöl) und der resultierenden relativen Prandtlzahl  $Pr_r$  als Funktion des relativen Druckes (für  $c_{p,r} = 1$ ). Im Vergleich zu den oben diskutierten Zuckerlösungen ergeben sich bereits für  $p_r = 2000$  deutlich höhere Anstiege für  $\eta_r$  (Faktor  $\approx 18$ ) und  $Pr_r$  (Faktor  $\approx 14$ ). Die Wärmeleitfähigkeit nimmt zwar stärker als bei den Zuckerlösungen zu (Faktor  $\approx 1.2$ ), ist aber bereits bei Umgebungsdruck um einen Faktor von ca. 2.8 kleiner als die einer Saccharoselösung für  $w = 0.4$ . Eine adiabate Kompression auf 200 MPa führt nach Gl. (2.6) mit  $\alpha_p / (\rho c_p) \neq f(p)$  für ein Pflanzenöl abschätzungsweise zu einer adiabate Temperaturerhöhung von ca. 22 K, bzgl. der Zuckerlösung ( $w = 0.4$ ) lediglich zu ca. 3.4 K. Die druckinduzierten thermischen Inhomogenitäten sind somit bei Pflanzenölen im Vergleich zu den Zuckerlösungen deutlich größer und werden aufgrund der noch stärkeren Dominanz des Transportes der thermischen Energie mittels Wärmeleitung erheblich langsamer abgebaut.

#### Unterschiede zwischen Wärme- und Impulstransport

Horrocks et al. [58] beschreiben die Unterschiede der zwei Transportprozesse hinsichtlich der Strukturabhängigkeit. Im Falle der thermischen Diffusion muss ein Molekül für den Transport thermischer Energie zum benachbarten Molekül entlang des Temperaturgradienten vereinfacht interpretiert nur um seine Ruheposition im Quasi-Gitter oszillieren und die Energie über Kollisionen weitergeben, ohne zwischenmolekulare Kräfte (Bindungen) aufbrechen zu müssen. Somit ist der Wärmeleitprozess strukturunempfindlicher. Für die Erhaltung des Impulstransportprozesses ist es jedoch notwendig, fortlaufend molekulare Bindungskräfte zwischen den Schichten aufzubrechen, die sich mit unterschiedlichen hydrodynamischen Geschwindigkeiten zu einander bewegen, was diesen Prozess stark strukturempfindlich macht. Kamal et al. [60] schreiben, dass die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment dazu tendieren lässt, die Feststellung zu bestätigen, dass die Auferlegung eines Temperaturgradienten in einer Flüssigkeit eine verhältnismäßig kleine Störung im Verhältnis zur Auferlegung eines Geschwindigkeitsgradienten darstellt. Dies macht die Wärmeleitfähigkeit vergleichsweise strukturunabhängig und ihre Druck-, Volumen- und Temperaturkoeffizienten hängen hauptsächlich von den Volumenparametern ab. Die Vergleiche der Umgebungsdruckviskositäten und Wärmeleitfähigkeiten sowie deren relative Änderungen als  $f(p)$  bestätigen diese Ansätze. Während z.B. Rizinusöl eine deutlich höhere Viskosität aufweist als andere Pflanzenöle, unterscheiden sich die Wärmeleitfähigkeiten deutlich geringer.

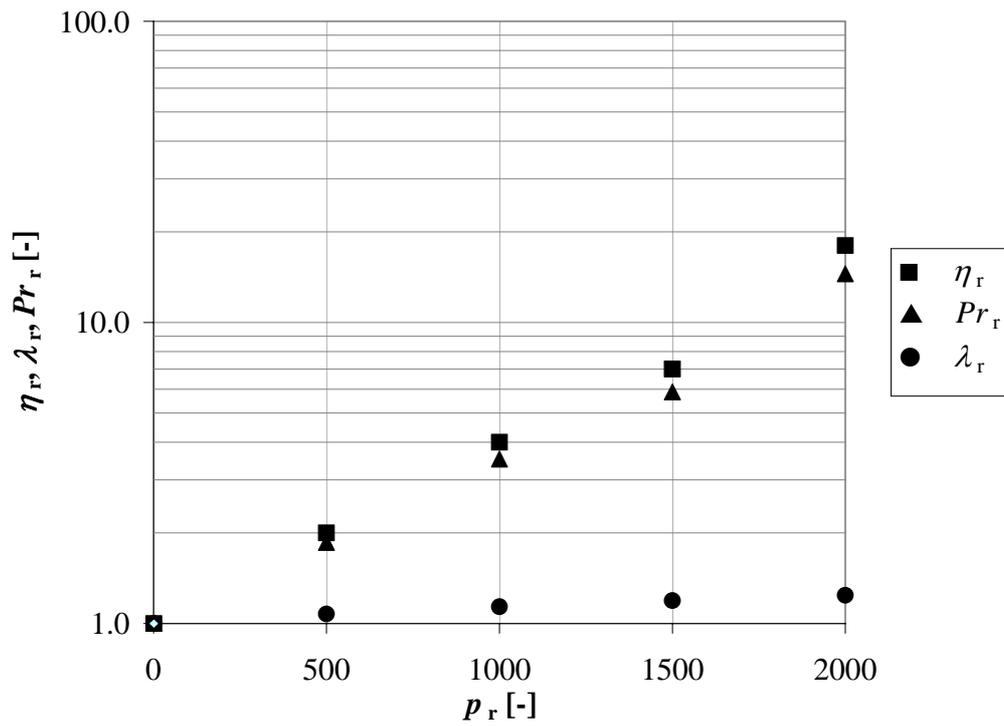


Bild 5–25 Vergleich der relativen Viskosität  $\eta_r$  [27], Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_r$  und Prandtl-Zahl  $Pr_r$  für Pflanzenöl als Funktion des relativen Drucks  $p_r$  bei 293.15 K

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Der Einsatz der Hochdruckprozesstechnik im Bereich der Lebensmittel- und Biotechnologie stellt ein innovatives Verfahren dar, das erst seit ca. Ende der 80er Jahre zunehmend an Bedeutung gewinnt und eine Vielzahl neuer Möglichkeiten eröffnet. Die hierbei zur Anwendung kommenden hohen hydrostatischen Drücke zwischen 100 und 1000 MPa erlauben die Schaffung völlig neuer funktioneller Eigenschaften und Strukturen von Biomaterie aufgrund druckinduzierter Modifikationen von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen. Hieraus resultieren unmittelbar Anwendungen, wie z.B. die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln zur produktschonenden Konservierung bei moderaten Temperaturen, druckgeführte Gefrier- und Auftauprozesse oder die gezielte Beeinflussung von Reaktionsgleichgewichten in biotechnologischen Prozessen.

Druckinduzierte Veränderungen auf molekularer Ebene können Auswirkungen auf makroskopische Stoffeigenschaften wie die Viskosität haben und somit auch den Massen- und Energietransport während der Hochdruckbehandlung beeinflussen. Während Energietransportvorgänge in konventionellen thermischen Behandlungsprozessen mittels Diffusion und Konvektion relativ langsam verlaufen, breiten sich beim Druckbehandlungsprozess die Druckänderungen annähernd mit Schallgeschwindigkeit im Prozessraum aus. Die Hochdruckbehandlung von Biomaterie sollte zu homogenen chemischen und biochemischen Stoffumwandlungen und somit auch zu einer homogenen Produktqualität führen. Wissenschaftliche Untersuchungen der letzten Jahre haben jedoch gezeigt, dass in der Kompressions- und Druckhaltephase inhomogene Temperaturfelder in der Hochdruckkammer entstehen. Eine erzwungene Konvektion während der Kompressionsphase und die natürliche Konvektion in der Haltephase führen zur Ausbildung eines Flüssigkeits-Geschwindigkeits-Feldes. Hieraus resultieren diffusive und konvektive Transportprozesse zwischen den einzelnen Komponenten. Die nun vorliegenden heterogenen Bedingungen bzgl. des Energie- und Massetransportes nehmen Einfluss auf die Homogenität der gewünschten Stoffkonversionen. Zur besseren Beschreibung dieser thermofluidodynamischen Vorgänge anhand von Modellen und Numerischen Simulationen sowie einer Optimierung der Prozess- und Anlagengestaltung sind Kenntnisse über thermophysikalische Eigenschaften der involvierten Materialien als Funktion von Temperatur und Druck erforderlich. Hierbei erweist sich die Wärmeleitfähigkeit, neben der Viskosität, Dichte und Wärmekapazität, von besonderer Bedeutung.

Außer für Wasser stehen nur für einige wenige Lebensmittel(-Inhaltsstoffe) Daten unter hohen hydrostatischen Drücken zur Verfügung. Das zentrale Ziel dieser wissenschaftlichen Arbeit umfasst deshalb die Anwendbarkeit bestehender empirischer und halbempirischer Modelle zur Beschreibung der thermischen Diffusion in Flüssigkeiten unter hohen Drücken zu analysieren und gegebenenfalls entsprechend zu modifizieren.

Zur Erarbeitung bisher fehlender *in-situ* Daten wird in einem ersten Schritt ein hochdruckgeeignetes Wärmeleitfähigkeitsmesssystem für niedrigviskose Flüssigkeiten für Drücke bis 400 MPa aufgebaut. Als Messmethode kommt die instationäre Hitzdrahtmethode in Verbindung mit einem Hochdruckautoklaven zum Einsatz. Die Messgenauigkeit kann anhand einer Fehlerfortpflanzungsrechnung auf ca.  $2.7 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  abgeschätzt werden. Testmessungen mit Toluol im Temperaturbereich  $273 < T < 330 \text{ K}$  und Druckbereich  $0.1 < p < 400 \text{ MPa}$  zeigen maximale Abweichungen bis 0.95 %.

Als Untersuchungsmaterialien dienen im Einzelnen wässrige Saccharoselösungen ( $w = 0.2, 0.4$  u.  $0.6$ ,  $T = 293.2 \text{ K}$ ), Glukoselösungen ( $w = 0.2$  u.  $0.4$ ,  $T = 293.2 \text{ K}$  u.  $313.2 \text{ K}$ ), Pflanzenöle (Oliven-, Distel-, Leinsamen- u. Rizinusöl,  $T = 283 \text{ K}$  bis  $334 \text{ K}$ ) sowie Gemische aus Ethanol und Rizinusöl ( $w = 0$  bis  $1$ ,  $T = 293 \text{ K}$  bis  $334 \text{ K}$ ).

Hinsichtlich der Messergebnisse der hier untersuchten Substanzen und Literaturdaten für weitere Flüssigkeiten (z.B. Wasser, Toluol, Propanol) steigt die Wärmeleitfähigkeit allgemein mehr oder weniger stark unterproportional mit dem Druck an. Die Steigungen der Isothermen der untersuchten Zuckerlösungen flachen mit steigendem Gehalt an gelöstem Zucker und Druck ab. Bei den Pflanzenölen ist diesbezüglich mit steigendem Druck eine Tendenz vom Olivenöl über Distelöl und Leinsamenöl zum Rizinusöl zu erkennen und bei den Ethanol-Rizinusöl-Gemischen mit zunehmendem Rizinusölanteil. Im Vergleich untereinander zeigen die wässrigen Zuckerlösungen die geringste Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und reines Ethanol die höchste. Die Art des Zuckers scheint keine signifikante Einwirkung auf die Wärmeleitfähigkeit der Lösung als Funktion von Temperatur, Druck und Massenanteil zu haben. Während die Temperatur bei den Zuckerlösungen nur einen geringen Einfluss auf die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit einnimmt, ist dieser bei den Pflanzenölen und Gemischen deutlich größer. Die Anstiege der relativen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_r = \lambda(p)/\lambda_0$  und der relativen Dichte  $\rho_r = \rho(p)/\rho_0$  der untersuchten Proben verlaufen qualitativ ähnlich, im quantitativen Vergleich steigt die Dichte allerdings niedriger an.

Direkte Berechnungen der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten anhand (teil)empirischer oder theoretischer Modellansätze wie die von Bridgman [56] oder Lawson et al. [57] führen bereits bei Umgebungsdruck zu unbefriedigenden Ergebnissen. Im Gegensatz zu Gasen verhalten sich die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen in Flüssigkeiten, die auf den Transport thermischer Energie Einfluss nehmen, erheblich komplexer. Dies macht eine direkte und präzise Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit über Modelle anhand weiterer Stoffparameter, wie die thermische Kapazität, Dichte, Schallgeschwindigkeit, molarer Größen etc. wahrscheinlich unmöglich macht. Des Weiteren steht die Information über die Druckabhängigkeit dieser Parameter nur in den seltensten Fällen zur Verfügung.

Zur Beschreibung der Druckfunktion der Wärmeleitfähigkeit kommen hier deshalb hauptsächlich Modelle zur Anwendung, bei denen die Wärmeleitfähigkeitsdaten der Einzelkomponenten als Funktion von Druck und Temperatur mit einfließen. Für Lösungen und Gemische, bei denen eine annähernd lineare Beziehung zwischen der Gesamtwärmeleitfähigkeit des Stoffsystems und den Massenanteilen der Komponenten in Verbindung mit deren Wärmeleitfähigkeit bestehen, liefert bereits das einfache empirische druckadaptierte Massenanteilmodell überraschend gute Ergebnisse (Abweichungen: wässrige Saccharose- und Glukoselösungen ca. -0.5 bis 3.4 %; Ethanol-Rizinusöl-Gemische ca. -0.4 bis 3.1 %). Vergleichbares gilt für das Volumenanteilmodell, hier werden allerdings noch die Hochdruck-Dichtedaten der Einzelkomponenten und Lösung bzw. des Gemisches benötigt. Das Maxwell-Eucken-Modell [66] für Zweikomponentensysteme bezieht neben den Wärmeleitfähigkeiten der kontinuierlichen und dispergierten Phase ebenfalls deren Volumenanteile mit ein. Hinsichtlich der Anwendung auf die Zuckerlösungen betrachtet man in der druckadaptierten Version des Modells die Zuckermoleküle wie beim Massenanteil- bzw. Volumenanteilmodell als inkompressibel und ihre Wärmeleitfähigkeit als druckunabhängig (Abweichungen bzgl. gemessener Werte ca.  $\pm 4$  %). El'darov's empirisches Modell [70] für wässrige Salzlösungen bis 50 MPa enthält neben dem Dichteverhältnis von Lösung zu Lösungsmittel und der Wärmeleitfähigkeit des Lösungsmittels einen empirischen Parameter, der näherungsweise eine Funktion des Massenanteils an gelöstem Salz darstellt, sonst aber nahezu unabhängig von Druck und Temperatur zu sein scheint. Eine intensivere Untersuchung dieses Parameters deutet darauf hin, dass dieser Faktor in erster Approximation mit der Funktion  $\exp(-w)$  abgebildet werden kann. (Abweichungen: Zuckerlösungen ca. -1 bis 3.5 % für Massenanteile bis  $w = 0.4$  und ca. 7.3 % bei  $w = 0.6$ ).

Wärmeleitfähigkeitsmodelle, die molare Größen mit einbeziehen, ermöglichen zwar zum Teil Einblicke in Vorgänge auf molekularer Ebene unter Hochdruckeinfluss, erhöhen aber nicht unbedingt die Vorhersagegenauigkeit. So liegen die Abweichungen bzgl. der gemessenen Wärmeleitfähigkeitswerte des Modells von Pandey et al. [64] für binäre Flüssigkeitsmixturen unter Berücksichtigung der Stoffmengen  $n$  und molaren Masse  $M$  der Einzelkomponenten für die Ethanol-Rizinusöl-Gemische bereits unter Umgebungsdruck bei ca. -4 bis -17 % und der druckabhängige Verlauf kann ebenfalls nicht gut wiedergegeben werden. Ähnliche Ergebnisse sind bei den Zuckerlösungen zu verzeichnen (Abweichungen ca.  $\pm 5$  %), allerdings wird die Druckabhängigkeit deutlich besser beschrieben (Abweichungen ca.  $\pm 1.7$  %). Das Modell von Rastorguev et al. [67] berücksichtigt im Gegensatz zu den molaren Massen die molaren Volumina der Komponenten. Zusätzlich wird noch die Kollisionswahrscheinlichkeit der Moleküle und der damit verbundene Transport thermischer Energie mit einbezogen (Abweichungen: Ethanol-Rizinusöl-Gemischen bis ca. 2.3 %; Zuckerlösungen bis ca. 2 %).

McLaughlin et al. [59, 60] zeigen anhand ihrer aus der Vibrations-Theorie der Wärmeleitfähigkeit abgeleiteten Modellfunktionen, dass der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitfähigkeit  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial T)_p$  maßgeblich vom thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_p$  und der Druckkoeffizient  $(1/\lambda)(\partial\lambda/\partial p)_T$  von der Kompressibilität  $\kappa_T$  kontrolliert wird. Die Anwendung dieser Modellfunktionen auf die untersuchten Pflanzenöle und Ethanol-Rizinusöl-Gemische bestätigen dieses Verhalten. Die Druckerhöhung führt bei diesen organischen Flüssigkeiten zur Absenkung des isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Unterschreitet dieser einen kritischen Wert, resultiert das in einem Vorzeichenwechsel des Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit. Die hierfür ermittelten kritischen Werte für  $\alpha_p$  liegen im Bereich zwischen ca. 5 und  $7 \cdot 10^{-4}$  [K<sup>-1</sup>]. Die korrespondierenden kritischen Drücke für den Vorzeichenwechsel sind aber anscheinend von der Komplexität der molekularen Struktur bzw. Molekülgröße abhängig. Hinsichtlich der Pflanzenöle bewegen sie sich im Druckbereich von ca. 64 bis 126 MPa, bei den Ethanol-Rizinusöl-Gemischen steigen sie tendenziell mit zunehmendem Ethanolgehalt auf bis ca. 350 MPa an.

Die Druck- und Volumen- bzw. Dichteabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten wird in der Literatur [61, 62] oftmals in Verbindung mit dem  $g$ -Wert diskutiert, welcher als Proportionalitätsfaktor den nahezu linearen Zusammenhang zwischen  $\partial \ln \lambda_r(p, T)$  und  $\partial \ln \rho_r(p, T)$  beschreibt. Für die Pflanzenöle liegen die ermittelten  $g$ -Werte bei 2.79 bis 3.06 (im Mittel 3.05) und bzgl. der Ethanol-Rizinusöl-Gemische zwischen 2.78 und 2.88 (im Mittel 2.85), also im Bereich der in der Literatur für organische Flüssigkeiten genannten Werte von  $g \approx 3$ . Anhand der Hochdruck-Wärmeleitfähigkeits- und Dichtedaten aus der Literatur ergibt sich für das Lösungsmittel Wasser ein gemittelter Wert von  $g \approx 1.6$ . Es zeichnet sich zwar allgemein eine leichte Temperaturabhängigkeit der Werte ab, eine eindeutige Tendenz ist aber nicht erkennbar. Der druckabhängige Anstieg der relativen Wärmeleitfähigkeit kann über die Funktion  $\lambda_r(p, T) = \rho_r(p, T)^g$  in Verbindung mit der relativen Dichte und empirisch ermittelten  $g$ -Werten abgeschätzt werden. (Abweichungen für gemittelte  $g$ -Werte: Pflanzenöle ca. -0.7 bis 1.4 %, Ethanol-Rizinusöl-Gemische ca.  $\pm 0.8$  %, Zuckerlösungen ca. -1.25 und +0.65 %).

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass eine messtechnische Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit unter Hochdruckeinfluss auch weiterhin dringend notwendig sein wird. Die Anwendung geeigneter Modelle kann den Messaufwand jedoch teilweise erheblich reduzieren. Die Wärmeleitfähigkeit ist gegenüber der Stoffgröße Viskosität vergleichsweise strukturunempfindlich und ihre Druck-, Volumen- und Temperaturkoeffizienten hängen hauptsächlich von den Volumenparametern ab. Hinsichtlich der betrachteten Zuckerlösungen steigt die Viskosität mit der Zuckerkonzentration und dem Druck überproportional stark an, während die Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Massenanteil sinkt und nur unterproportional mit dem Druck zunimmt.

Die thermischen Ausgleichsprozesse in der Hochdruckkammer werden mit Erhöhung von Zuckerkonzentration und Druck immer mehr von der Wärmeleitung dominiert, da die stark zunehmende Viskosität relativ schnell zur Reduzierung der in der Kompressionsphase induzierten Fluidbewegungen führt. In Bezug auf die Pflanzenöle wirkt sich dieser Effekt aufgrund der höheren Viskositäten und niedrigeren Wärmeleitfähigkeitswerte noch erheblich stärker aus. Dies muss besonders beim Scale-Up von Hochdruckbehandlungsprozessen vom Labormaßstab zu industriellen Applikationen berücksichtigt werden.

Zur Verbesserung der Aussagekraft aufgezeigter Wärmeleitfähigkeitsmodelle und deren Erweiterung auf flüssige Multikomponentensysteme müssten noch weitere Messungen in einem großen Druck- und Temperaturbereich durchgeführt werden. Für die Durchführung präziser Messungen der Wärmeleitfähigkeit polarer oder elektrisch leitfähiger Flüssigkeiten wäre zunächst eine elektrische Isolation des Hitzdrahtsensors notwendig. Von großem Interesse erweisen sich auch noch die thermischen Diffusionsvorgänge im Bereich von druckinduzierten Phasenübergängen. Diese wurden im Bereich der Lebensmittel(-inhaltsstoffe) nach derzeitigem Wissenstand kaum untersucht, können aber für die Optimierung druckinduzierter Gefrier- und Auftauprozessen von großer Bedeutung sein.

## A Anhang

### A.1 Berechnungen zum Autoklaven

Zur Etablierung technischen *Know-hows* in der Hochdruckbehälterfertigung für zukünftige Projekte am Lehrstuhl einerseits und zur Reduzierung der Herstellungs- bzw. Anschaffungskosten andererseits, wurde entschieden, den Autoklavenkörper in einwandiger Ausführung in der institutseigenen Mechanikwerkstatt zu fertigen. Hinsichtlich der dimensional Auslegung des für die vorgesehene Messtechnik benötigten Hochdruckbehälters sind somit Kompromisse zwischen den geforderten Eigenschaften und deren Realisierungsmöglichkeiten zu finden. Die vorhandene Drehbank ermöglicht die Bearbeitung von zylindrischen Körpern mit einem maximalen Außendurchmesser von ca. 170 mm, Längen von 320 mm (begrenzt durch die Bohr- und Schneidwerkzeugführung) und einem maximalen Gewicht von ca. 60 kg. Der Innendurchmesser  $d_i$  von 28 mm ist über die Abmessung des Hochdruckdichtungsstopfens mit integrierter Stromdurchführung der Fa. Sitec (Maur/CH) festgelegt, welcher zugekauft werden musste. Als Werkstoff wird der Edelstahl 1.4542 eingesetzt, der auch häufig für den kommerziellen Bau kleinerer einwandiger Druckbehälter (z.B. Fa. Sitec) eingesetzt wird und neben einer hohen Festigkeit auch die gewünschte Korrosionsbeständigkeit besitzt. Die 0.2 %-ige Streckgrenze  $\sigma_F$  liegt für den entsprechenden Wärmebehandlungszustand bei ca. 1070 N/mm<sup>2</sup>, die Zugfestigkeit  $\sigma_B$  im Mittel bei 1170 N/mm<sup>2</sup> und die min. Bruchdehnung bei ca. 10 %. Lieferbar war ein Rundstahl mit einem Außendurchmesser von ca. 156 mm, der zur Schaffung einer gleichmäßigen Oberfläche auf das Endmaß 154 mm abgedreht wurde. Nach Abzug der Gewindetiefen von ca. 10 mm der radial angebrachten Hochdruckrohranschlüsse (Anschluss für Temperaturfühler und Rohrleitung zum Ausgangsventil) verbleibt für die Druckbelastbarkeitsrechnung ein gleichmäßiger Außendurchmesser  $d_a$  des Hohlzylinders von 134 mm.

Um den sicheren Betrieb des Autoklaven unter hohen Drücken zu gewährleisten wurden anhand von Vorgaben nach Buchter [121] Kalkulationen zur Abschätzung des maximal anwendbaren Innendrucks durchgeführt. Dieser sollte einen gewissen Grenzdruck nicht überschreiten, damit sich der Belastungszustand des dickwandigen Hohlzylinders unter allen Umständen im elastischen Bereich bewegt, also vor Eintritt des Fließens an der Innenfaser.

Nach der von-Mises-Hypothese [121] tritt Fließen an der Innfaser ein, wenn die entsprechende Vergleichsspannung den Wert der zugelastischen Streckgrenze  $\sigma_F$  annimmt.

Der benötigte Innendruck ergibt sich anhand der Beziehung

$$p_{i,\text{Fln}} = \sigma_F \left[ \frac{(d_a/d_i)^2 - 1}{\sqrt{3}(d_a/d_i)^2} \right] \quad (\text{A.1})$$

aus der 0.2 %-igen Streckgrenze  $\sigma_F$  und dem Verhältnis von Außen- zu Innendurchmesser des Hohlzylinders. Bild A–1 zeigt den Verlauf des mit Gl. (A.1) berechneten Innendruckes (■) als Funktion des Außendurchmessers  $d_a$ , ab dem ein Fließen des Werkstoffs an der Innenfaser zu erwarten ist. Man sieht, dass sich ab etwa  $d_a > 130$  mm keine signifikante Erhöhung des maximal anwendbaren Innendruckes für den elastischen Belastungszustand mehr ergibt und die Materialausnutzung immer schlechter wird.

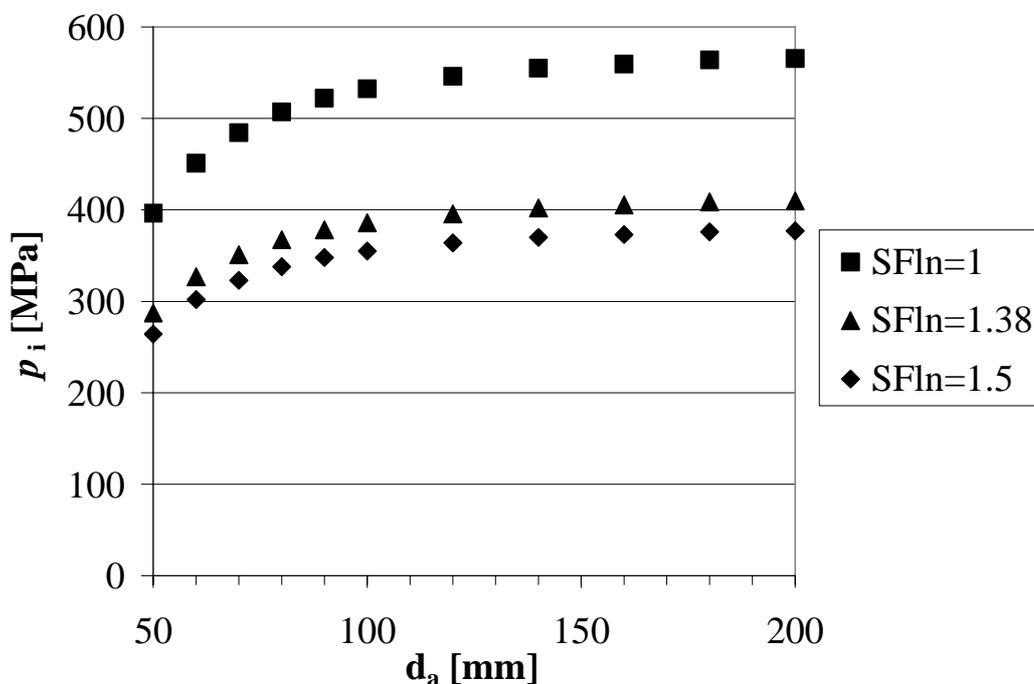


Bild A–1: Darstellung des zulässigen Innendruckes für den Fließbeginn an der Innenfaser als Funktion des Außendurchmessers für  $d_i = 28$  mm bei verschiedenen Sicherheitsfaktoren

Buchter [121] nennt für den industriellen Betrieb von Hochdruckbehältern einen Sicherheitsfaktor  $S_{\text{Fln}}$  gegen Fließen von 1.5. Hierfür wäre nach Bild A–1 (◆) bei dem verfügbaren Außendurchmesser von  $d_a = 134$  mm mit  $p_{i,S_{\text{Fln}}} = p_{i,\text{Fln}} / S_{\text{Fln}}$  ein maximaler Innendruck von ca. 370 MPa möglich. Für einen erwünschten maximalen Sollinnendruck von 400 MPa müsste der Sicherheitsfaktor  $S_{\text{Fln}}$  auf 1.38 reduziert werden (Bild A–1, ▲).

Dies ist in Anbetracht der deutlich geringeren Beanspruchung (langsamer Druckauf- und Abbau, keine extremen Drucksprünge, geringere Nutzungsfrequenz usw.) im Laborbereich gegenüber einer industriellen Applikation vertretbar. Nach der von Mises-Hypothese (Gl. (A.2)) [121] müsste der Innendruck im Behälter für den vollplastischen Zustand auf ca. 1800 MPa ansteigen. Ein Bersten des Behälters wäre nach Faupel-von-Mises (Gl. (A.3)) [121] bei einem Innendruck von ca. 1900 MPa zu erwarten. Buchter [121] nennt als Sicherheitsfaktoren bzgl. des Erreichens des vollplastischen Zustandes bzw. Berstens Werte von 1.8 bzw. 2.

$$p_{i,v,pl} = \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma_F \left[ \ln \left( \frac{d_a}{d_i} \right) \right] \quad (\text{A.2})$$

$$p_{i,b} = \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma_F \ln \left[ \left( \frac{d_a}{d_i} \right) \left( 2 - \frac{\sigma_F}{\sigma_B} \right) \right] \quad (\text{A.3})$$

Die Innengewinde an den Stirnseiten des Druckbehälters für die Deckel- und Bodenhochdruckdichtungsstopfen (Fa. Sitec) sind für Innendrucke bis 700 MPa konzipiert.

Der Autoklav wurde aus Sicherheitsgründen zusätzlich mit einem Schutzkasten versehen. Intensive Druckbelastungstests bei Drücken bis  $p_{i,Flh} = 550$  MPa (Fließen an der Innenfaser) zeigen, dass der gefertigte Druckbehälter für den Betrieb bis 400 MPa geeignet ist.

## A.2 Messergebnisse Pflanzenöle

Tabelle A–1 Experimentelle  $p\lambda T$  -Daten für Olivenöl

$p$	$T$	$\lambda$	$T$	$\lambda$	$T$	$\lambda$	$T$	$\lambda$
[MPa]	[K]	[W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]						
0.1	283.1	0.1672	293.7	0.1661	314.2	0.1644	334.6	0.1628
25	283.2	0.1741	293.5	0.1735	314.1	0.1721	334.4	0.1706
50	283.2	0.1802	293.5	0.1791	314.0	0.1785	334.6	0.1780
100	283.2	0.1892	293.4	0.1900	313.9	0.1898	334.5	0.1902
150			293.4	0.1998	313.9	0.2003	334.4	0.2006
200			293.5	0.2085	313.9	0.2094	334.5	0.2103
250					313.8	0.2178	334.5	0.2203
300					313.9	0.2257	334.3	0.2272
350							334.3	0.2348
400							334.4	0.2420

Tabelle A–2 Experimentelle  $p\lambda T$  -Daten für Distelöl

$p$	$T$	$\lambda$	$T$	$\lambda$	$T$	$\lambda$	$T$	$\lambda$
[MPa]	[K]	[W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]						
0.1	283.1	0.1654	293.2	0.1648	313.3	0.1635	333.2	0.1616
25	283.2	0.1719	293.2	0.1715	313.3	0.1709	333.0	0.1702
50	283.2	0.1773	293.2	0.1773	313.1	0.1771	333.2	0.1767
100	283.1	0.1874	293.0	0.1875	313.1	0.1880	333.1	0.1887
150			293.2	0.1965	313.2	0.1972	333.2	0.1984
200			293.0	0.2046	313.2	0.2058	333.2	0.2066
250					313.2	0.2135	333.1	0.2157
300					313.2	0.2208	333.1	0.2235
350							333.1	0.2307
400							333.1	0.2374

Tabelle A–3 Experimentelle  $p\lambda T$ -Daten für Leinsamenöl

$p$	$T$	$\lambda$	$T$	$\lambda$	$T$	$\lambda$	$T$	$\lambda$
[MPa]	[K]	[W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]						
0.1	282.6	0.1657	292.7	0.1652	313.3	0.1640	333.4	0.1624
25	282.6	0.1720	292.8	0.1716	313.3	0.1706	333.3	0.1700
50	282.5	0.1777	292.7	0.1772	313.2	0.1766	333.3	0.1767
100	282.5	0.1876	292.7	0.1875	313.2	0.1876	333.3	0.1884
150			292.6	0.1964	313.1	0.1969	333.3	0.1986
200			292.6	0.2045	313.1	0.2054	333.3	0.2075
250					313.0	0.2134	333.3	0.2157
300					313.0	0.2208	333.3	0.2232
350							333.3	0.2302
400							333.3	0.2369

Tabelle A–4 Experimentelle  $p\lambda T$ -Daten für Rizinusöl

$p$	$T$	$\lambda$	$T$	$\lambda$	$T$	$\lambda$	$T$	$\lambda$
[MPa]	[K]	[W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]						
0.1	283.5	0.1791	293.3	0.1783	314.1	0.1765	334.6	0.1748
25	283.4	0.1847	293.3	0.1847	314.1	0.1833	334.4	0.1823
50	283.4	0.1909	293.4	0.1902	314.0	0.1895	334.6	0.1887
100	283.3	0.2006	293.4	0.2004	313.9	0.2001	334.4	0.2000
150			293.3	0.2097	313.8	0.2099	334.5	0.2101
200			293.4	0.2183	314.0	0.2186	334.3	0.2190
250					314.4	0.2269	334.3	0.2278
300					314.0	0.2348	334.3	0.2357
350							334.7	0.2433
400							334.7	0.2504

Tabelle A-5 Standardabweichungen der experimentell bestimmten Wärmeleitfähigkeitsdaten von Pflanzenölen.

	Olivenöl	Rizinusöl	Leinsamenöl	Distelöl
	Standardabweichung · 10 <sup>3</sup> [W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]			
max.	0.56	0.89	0.42	0.33
min.	0.04	0.06	0.02	0.02

Tabelle A-6 Experimentelle Ergebnisse für  $\rho_r$  von Olivenöl gemessen mit der HP-HAD-Methode [112]

$T = 293.15 \text{ K}$		$T = 303.15 \text{ K}$		$T = 313.15 \text{ K}$		$T = 323.15 \text{ K}$		$T = 333.15 \text{ K}$	
$p$	$\rho_r$								
[MPa]	[-]								
0.1	1.000	0.1	1.000	0.1	1.000	0.1	1.000	0.1	1.000
5.3	1.003	31.0	1.017	70.6	1.036	30.1	1.018	36.4	1.023
10.6	1.006	38.9	1.020	87.5	1.023	49.9	1.028	46.9	1.028
16.1	1.009	53.3	1.027	95.7	1.027	66.8	1.036	57.3	1.033
21.7	1.011	60.7	1.030	103.9	1.030	92.9	1.047	74.1	1.041
28.6	1.015	76.5	1.033	112.6	1.033	115.8	1.056	100.0	1.052
34.6	1.017	85.0	1.036	121.8	1.036	124.3	1.059	130.6	1.064
41.0	1.020	93.9	1.039	141.2	1.043	151.9	1.069	157.4	1.074
47.6	1.023	103.0	1.043	151.8	1.046	172.6	1.076	187.8	1.084
54.5	1.027	112.7	1.046	162.8	1.050	195.4	1.083	199.0	1.087
61.7	1.030	133.4	1.057	174.4	1.053	207.4	1.086	210.7	1.091
69.5	1.033	156.4	1.064	186.6	1.057	220.3	1.090	222.8	1.094
77.8	1.036	168.8	1.068	199.4	1.061	233.7	1.094	235.8	1.098
86.3	1.040	181.9	1.072	227.0	1.068	247.9	1.098	249.0	1.102
95.4	1.043	195.6	1.076	241.9	1.072	262.6	1.102	263.4	1.106
105.2	1.047	210.0	1.080	257.6	1.076	274.5	1.105	278.1	1.109
115.4	1.050	225.2	1.084	274.2	1.080	292.3	1.109	293.7	1.113
126.3	1.054	241.3	1.089	291.8	1.084	328.1	1.118	330.8	1.122
138.0	1.058	258.2	1.093	310.2	1.089	347.3	1.122	350.1	1.127
150.0	1.062	276.3	1.097	329.9	1.093	388.6	1.131	390.0	1.136
162.8	1.066	295.2	1.102	350.4	1.097	410.7	1.136	411.3	1.140
173.5	1.069	313.8	1.106	372.2	1.102	433.8	1.140	433.6	1.145

### A.3 Messergebnisse Rizinusöl-Ethanol-Mix

Tabelle A-7 Wärmeleitfähigkeitsmessergebnisse für Ethanol-Rizinusöl-Gemische bei 293.15 K.

$p$ [MPa]	$w_{\text{Riz.}} [-]$				
	0	0.25	0.5	0.75	1
	$\lambda$ [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]				
0.1	0.1637	0.1663	0.1696	0.1740	0.1783
50	0.1857	0.1855	0.1856	0.1873	0.1904
100	0.2030	0.2007	0.1986	0.1979	0.2004
200	0.2302	0.2248	0.2192	0.2164	0.2183
300	0.2523	0.2443	0.2365	0.2326	0.2343
400	0.2711	0.2617	0.2527	0.2468	0.2481

Tabelle A-8 Wärmeleitfähigkeitsmessergebnisse für Ethanol-Rizinusöl-Gemische bei 333.15 K

$p$ [MPa]	$w_{\text{Riz.}} [-]$				
	0	0.25	0.5	0.75	1
	$\lambda$ [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]				
0.1	0.1525	0.1586	0.1643	0.1702	0.1748
50	0.1764	0.1806	0.1825	0.1862	0.1904
100	0.1931	0.1963	0.1968	0.1981	0.2004
200	0.2192	0.2223	0.2198	0.2180	0.2183
300	0.2399	0.2437	0.2384	0.2340	0.2343
400	0.2604	0.2620	0.2544	0.2484	0.2503

## A.4 Messergebnisse wässrige Zuckerlösungen

Tabelle A–9 Experimentelle Daten der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_L$  und nach Gl. (A.4) berechneten Dichten  $\rho_L$  für wässrige Saccharoselösungen bei 293.15 K.

$p$ [MPa]	$w=0.2$		$w=0.4$		$w=0.6$	
	$\lambda$ [W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	$\rho$ kg·m <sup>-3</sup>	$\lambda$ [W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	$\rho$ kg·m <sup>-3</sup>	$\lambda$ [W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	$\rho$ kg·m <sup>-3</sup>
0.1	0.5245	1081	0.4690	1177	0.4023	1287
100	0.5563	1120	0.4905	1212	0.4186	1318
200	0.5786	1151	0.5077	1241	0.4339	1342
300	0.6019	1178	0.5249	1265	0.4461	1366
400	0.6179	1202	0.5415	1288	0.4580	1385

Tabelle A–10 Experimentelle Daten der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_L$  und nach Gl. (A.4) berechneten Dichten  $\rho_L$  für wässrige Glukoselösungen bei 293.15 K.

$p$ [MPa]	$w=0.2$		$w=0.4$	
	$\lambda$ [W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$\lambda$ [W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [kg·m <sup>-3</sup> ]
0.1	0.5342	1080	0.4611	1173
100	0.5641	1119	0.4809	1208
200	0.5951	1150	0.4994	1238
300	0.6197	1177	0.5178	1261
400	0.6378	1202	0.5326	1284

Tabelle A-11 Experimentelle Daten der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_L$  und nach Gl. (A.4) berechneten Dichten  $\rho_L$  für wässrige Glukoselösungen bei 313.15 K.

$p$ [MPa]	$w = 0.2$		$w = 0.4$	
	$\lambda$ [W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$\lambda$ [W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [kg·m <sup>-3</sup> ]
0.1	0.5547	1072	0.4869	1
100	0.5897	1111	0.5135	1.031
200	0.6187	1141	0.5343	1.055
300	0.6393	1165	0.5521	1.076
400	0.6610	1191	0.5683	1.095

## A.5 Dichteberechnung $f(p, T, w)$ für wässrige Lösungen

Dichtedaten wässriger Glukose- und Saccharoselösungen bei Atmosphärendruck als Funktion von Temperatur und Massenanteil an gelöstem Zucker publizieren Emmerich [122] und Bublik et al. [110]. Die Dichte von wässrigen Saccharoselösungen wurde unter Drücken bis zu 500 MPa *in-situ* mit einem sehr genauen Hochdruck-Densitometer (HP-HAD) gemessen und von Eder und Delgado [123] vorgestellt. Anhand der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten empirischen Gleichung (Gl. (A.4)), lässt sich die Dichte von Zuckerlösungen in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Massenanteil beschreiben.

Hierzu wurde das von Emmerich [122] angegebene Polynom für Saccharoselösungen bei Umgebungsdruck um einen druckabhängigen Faktor  $k(p)$  erweitert

$$\rho_L(p, T, w_Z) = \rho_{\text{H}_2\text{O}}(p_0, T)k(p) + \Delta\rho_{\text{Zucker}}(p_0, T, w_Z)k(p)^{-1}, \quad (\text{A.4})$$

$$\text{mit } k(p) = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(p)}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(p_0)}.$$

Den Term  $\Delta\rho_{\text{Zucker}}$  für Saccharose- und Glukoselösungen findet man in [122, 124]

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\text{Zucker}}(p_0, T, w) = & b_{01}w + b_{02}w^2 + b_{03}w^3 + b_{04}w^4 + b_{05}w^5 + b_{06}w^6 \\ & + (b_{11}w^1 + b_{12}w^2 + b_{13}w^3 + b_{14}w^4 + b_{15}w^5)\tau \\ & + (b_{21}w + b_{22}w^2 + b_{23}w^3 + b_{24}w^4)\tau^2 \\ & + (b_{31}w + b_{32}w^2 + b_{33}w^3)\tau^3 \\ & + (b_{41}w + b_{42}w^2)\tau^4 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\text{mit } \tau = (T - 293.15)/100$$

und  $b_{i,k}$ 

---

 $b_{i,k}$  Saccharose

---

$i$	$k = 1$	2	3	4	5	6
0	385.1761	135.3705	40.9299	-3.9643	13.4853	-17.2890
1	-46.2720	-7.1720	1.1597	5.1126	17.5254	
2	59.7712	7.2491	12.3630	-35.4791		
3	-47.2207	-21.6977	27.6301			
4	18.3184	12.3081				

---



---

 $b_{i,k}$  Saccharose

---

$i$	$k = 1$	2	3	4	5	6
0	385.1761	135.3705	40.9299	-3.9643	13.4853	-17.2890
1	-46.2720	-7.1720	1.1597	5.1126	17.5254	
2	59.7712	7.2491	12.3630	-35.4791		
3	-47.2207	-21.6977	27.6301			
4	18.3184	12.3081				

---



---

 $b_{i,k}$  Glukose

---

$i$	$k = 1$	2	3	4	5	6
0	382.3089	122.8456	33.7382	-10.9724	15.7115	-17.0990
1	-55.131	-1.651	12.055	6.328	13.662	
2	75.748	-5.640	-2.244	-24.582		
3	-43.945	-16.701	-6.554			
4	0	0				

---

Die Dichte von Wasser als Funktion von Druck und Temperatur findet man unter [44], basierend auf den Daten von Wagner et al. [125]. Die mit Gl. (A.4) und Gl. (A.5) berechneten Dichten der Zuckerlösungen geben einerseits die von Eder und Delgado [114] mit der HP-HAD Methode gemessenen Daten für Saccharoselösungen sehr gut wieder, die für 293.15 K in [113, 114] veröffentlicht wurden. Andererseits stimmen die berechneten Werte auch sehr gut mit den Ergebnissen von Barbosa [119] für Saccharose- und Glukoselösungen überein, die indirekt über eine Hochdruck-Ultraschall-Messtechnik bei Drücken bis zu 600 MPa ermittelt wurden. Im ersten Fall liegen die Abweichungen im Bereich von ca. +0.4 und -0.6 % und im zweiten Fall zwischen etwa +0.3 und -0.35 %.

Die Gleichung (A.4) wird außerdem für die Bestimmung der Dichten der untersuchten wässrigen Salzlösungen unter Hochdruckeinfluss eingesetzt, wobei  $\Delta\rho_{\text{Zucker}}$  durch  $\Delta\rho_{\text{Salz}}$  zu ersetzen ist. Ein Vergleich berechneter Dichten mit Messergebnissen von wässrigen NaCl Lösungen bis 450 MPa im Temperaturbereich zwischen 278.15 und 333.15 K sowie Massenanteilen bis  $w = 0.25$  (ebenfalls gemessen von Eder und Delgado mit der HP-HAD-Methode und veröffentlicht für 293.15 K in [113, 114]) zeigen eine maximale Unsicherheit von  $\pm 1\%$  in Bezug auf die gemessenen Werte.

## Literatur

1. Pehl, M.: In-situ Diagnose thermofluidodynamischer Vorgänge in komprimierten Flüssigkeiten. Dissertation, Technische Universität München, **2004**.
2. Hite, B.H.: The Effect of Pressure in the Preservation of Milk. West Virginia Agricultural Experiment Station. **1899**, S. 15-35.
3. Bridgman, P.W.: The Coagulation of Albumen by Pressure. *Journal of biological Chemistry*, **1914**, 19, S. 511-512.
4. Fischer, S.: Einfluss der hydrostatischen Hochdruckbehandlung auf die Filtrierbarkeit von Bier und das Verhalten von  $\beta$ -Glucan-Gel. Dissertation, Technische Universität München, **2005**.
5. Considine, T.; Patel, H.A.; Anema, S.G.; Singh, H.; Creamer, L.K.: Interactions of Milk Proteins During Heat and High Hydrostatic Pressure Treatments - A Review. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, **2007**, 8, S. 1-23.
6. Merel-Rausch, E.; Kulozik, U.; Hinrichs, J.: Influence of Pressure Release Rate and Protein Concentration on the Formation of Pressure-induced Casein Structures. *J. Dairy Res.*, 2007, S. 1-7.
7. Hinrichs, J.; Rademacher, B.: Kinetics of Combined Thermal and Pressure-induced Whey Protein Denaturation in Bovine Skim Milk. *Int. Dairy J.*, **2005**, 15, S. 315-323.
8. Hartmann, Chr.; Özmutlu, Ö.; Delgado, A.: Numerische Simulation der Inaktivierung von *Bacillus subtilis*  $\alpha$ -Amylase durch Hochdruckbehandlung. Abschlussbericht zum Projekt 2238, Dechema, **2002**.
9. Rademacher, B.; Hichrichs, J.: Effects of High Pressure Treatment on Indigenous Enzymes on Bovine Milk: Reaction Kinetics, Inactivation and Potential Application. *Int. Dairy J.*, **2006**, 16, S. 655-661.
10. Rodrigues, D.; Jolie, R.; Van Loy, A.; Hendrickx, M.: Thermal and High Pressure Stability of Tomato Lipxygenase and Hydroperoxide Lyase. *J. Food Eng.*, **2007**, 79, S. 423-429.
11. Masson, P.; Tonello, C.; Balny, C.: High-pressure Biotechnology in Medicine and Pharmaceutical Science. *J. Biomed. Biotech.*, **2001**, 1:2, S. 85-88.
12. Trespalacios, P.; Pla, R.: Synergistic Action of Transglutaminase and High Pressure on Chicken Meat and Egg Gels in Absence of Phosphates. *Food Chem.*, **2007**, 104, S. 1718-1727.
13. Knorr, D.; Heinz, V.; Buckow, R.: High Pressure Application for Food Biopolymers. *Biochim. Biophys. Acta*, **2006**, 1764, S. 619-631.
14. Bauer, B. A.; Knorr, D.: The Impact of Pressure, Temperature and Treatment Time on Starches: Pressure-induced Starch Gelatinisation as Pressure Time Temperature Indicator for High Hydrostatic Pressure Processing. *J. Food. Eng.*, **2005**, 68, S. 329-334.

15. Cheftel, J.-C. Effects of High Hydrostatic Pressure on Food Constituents: An Overview. In: High Pressure and Biotechnology. Balny, C.; Hayashi, R.; Heremans, K. and Masson, P. (Eds.), Colloque INSERM/John Libbey Eurotext Ltd., **1992**, 224, S. 195-208.
16. Kapranov, S. V.; Hartmann, C.; Baars, A.; Delgado, A. On the Influence of High Pressure on Edible Oils. In: *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology II*, Winter, R. (Ed.); Springer: Berlin, **2003**, S. 453-457.
17. Hichrichs, J.: Ultrahochdruckbehandlung von Lebensmitteln mit Schwerpunkt Milch und Milchprodukte - Phänomene, Kinetik und Methodik, Habilitationsschrift, Technische Universität München, **2000**.
18. Kilimann, K.V.; Hartmann, C.; Delgado, A.; Vogel, R.F.; Gänzle, M.G.: Combined High Pressure and Temperature Induced Lethal and Sublethal Injury of *Lactococcus Lactis* - Application of Multivariate Statistical Analysis. *Int. J. Food Microbiol.*, **2006**, 109, S. 25-33.
19. Margosch, D. Behaviour of Bacterial Endospores and Toxins as Safety Determinants in Low Acid Pressurized Food. Dissertation, Technische Universität München, **2004**.
20. LeBail, A.; Chevalier, D., Mussa, D.M. und Ghoul, M.: High Pressure Freezing and Thawing of Foods: A Review. *Int. J. Ref.*, **2002**, 25, S. 504-513.
21. Cheftel, J. C.; Thiebaud, M.; Dumay, E.: Pressure-assisted Freezing and Thawing of Foods: A Review of Recent Studies. *High Pressure Res.*, **2002**, 22, S. 601-611.
22. Özmutlu, Ö.; Hartmann, C.; Delgado, A.: Momentum and Energy Transfer During Phase Change of Water Under High Hydrostatic Pressure. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, **2006**, 7, S. 161-168.
23. Otero, L.; et al.: Modelling Industrial Scale High-Pressure-Low-Temperature Processes. *J. Food Eng.*, **2007**, 83, S. 136-141.
24. Urrutia, G. et al.: SAFE ICE Low-Temperature Pressure Processing of Foods: Safety and Quality Aspects, Process Parameters and Consumer Acceptance. *J. Food Eng.*, **2007**, 83, S. 293-315.
25. Kato, T.; Katayama, E.; Matsubara, S.; Omi, Y.; Matsuda, T.: Release of Allergenic Proteins from Rice Grains Induced by High Hydrostatic Pressure. *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, 48, S. 3124-3129.
26. Kleber, N.; Maier, S.; Hichrichs, J.: Antigenic Response of Bovine  $\beta$ -Lactoglobulin Influenced by Ultra-High Pressure Treatment and Temperature. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, **2007**, 8, S. 39-45.
27. Först, P.: In-situ Untersuchung der Viskosität fluider komprimierter Lebensmittel., Dissertation, Technische Universität München, **2002**.
28. Baars, A., Kulisiewicz, L., Gebhardt, R., Doster, W. und Delgado, A.: Viscosity and Aggregation of Beta-Lactoglobulin Under High Pressure. *Proc. 4th Int. Symp. Food Rheology and Structure*, ETH Zurich, **2006**, S. 283-287.

29. Heremans, K.; Smeller, L.: Protein Structure and Dynamics at High Pressure. *Biochim. Biophys. Act.*, **1998**, *1386*, S. 353-370.
30. Baars, A.; Pereyra, N.; Delgado, A.; Margosch, D.; Ehrmann, M.; Vogel, R.; Czerny, M.; Schiebeler, P.; Meußdoerffer, F.: High Hydrostatic Pressure – an Energy Saving Technology for Preservation of Food. *Proc. ICEF9*, 7.-11.03.2004, Montpellier, Frankreich, **2004**, S. 159-164.
31. Denys, S.; Van Loey, A.M., Hendrickx, M.E.: A Modelling Approach for Evaluating Process Uniformity During Batch High Hydrostatic Pressure Processing: Combination of a Numerical Heat Transfer Model and Enzyme Inactivation Kinetics. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **2000**, *1*, S. 5-19.
32. Pehl M.; Delgado A.: An In-situ Technique to Visualize Temperature and Velocity Fields in Liquid Biotechnical Substances at High-Pressure. In: *Advances in High-pressure Bioscience and Biotechnology*, Ludwig H. (Ed.); Springer: Heidelberg, **1999**, S. 519-522.
33. Pehl, M.; Delgado, A.: Experimental Investigation on Thermofluidynamical Processes in Pressurized Substances. In: *Trends in High Pressure Bioscience and Biotechnology*, Hayashi, R. (Ed.); Elsevier: Amsterdam, **2002**, S. 429-435.
34. Pehl, M.; Werner, F.; Delgado, A.: First Visualisation of Temperature Fields in Liquids at High-Pressure Using Thermochromic Liquid Crystals. *Experiments in Fluids*, **2000**, *29*, S. 302-304.
35. Hartmann, Chr.; Delgado, A.: Numeric Simulation of Convective and Diffusive Transport Effects on an High-Pressure-Induced Inactivation Process. *Biotechnology and Bioengineering*, **2002**, *79*, S. 94-104.
36. Delgado, A.; Hartmann, Chr.: Pressure Treatment of Food: Instantaneous but not Homogeneous Effect. In: *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology II*, Winter, R., (Ed.); Springer: Berlin, Heidelberg, New York, **2003**, S. 459-464.
37. Hartmann, Chr.; Schuhholz, J.P.; Kitsubun, P.; Chapleau, N.; Le Bail, A.; Delgado, A.: Experimental and Numerical Analysis of the Thermofluidynamics in a High-Pressure Autoclave. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, **2004**, *5*, S. 399-411.
38. Delgado, A.; Kowalczyk, W.; Rauh, C.; Baars, A.: Review of Modelling and Simulation of High Pressure Treatment of Materials of Biological Origin. Eingereicht in *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2007.
39. Kitsubun, P. Numerical Investigation of Thermofluidynamical Heterogeneities During High Pressure Treatment of Biotechnical Substances., Dissertation, Technische Universität München, **2006**.
40. Abdulagatov, I.M.; Magomedov, U.B.: Thermal Conductivity of Aqueous Solutions of NaCl and KCl at High Pressures. *Int. J. Thermophys.*, **1994**, *15*, S. 401-413.
41. Abdulagatov, I.M.; Magomedov, U.B.: Thermal Conductivity Measurements of Aqueous SrCl<sub>2</sub> and Sn(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Solutions in the Range Between 293 and 473 K at Pressures up to 100 MPa. *Int. J. Thermophys.*, **1999**, *20*, S. 187 - 197.

42. Kestin, J.; Sengers, J.V.; Kamgar-Parsi, B. und Levelt Sengers, J.M.H.: Thermophysical Properties of Fluid H<sub>2</sub>O, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1984**, *13*, S. 175-183.
43. IAPWS, Revised Release on the IAPS Formulation 1985 for the Thermal Conductivity of Ordinary Water Substance., International Association for the Properties of Water and Steam, London, **1998**, *23*.
44. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (Oktober 2007)
45. Denys, S.; Hendrickx, M.E.: Measurement of the Thermal Conductivity of Foods at High Pressure. *Journal of Food Science*, **1999**, *64*, S. 709-713.
46. Ramaswamy, R.; Balasubramaniam, V.M.; Sastry, S.K.: Thermal Conductivity of Selected Liquid Foods at Elevated Pressures Up to 700 MPa. *J. Food Eng.*, **2007**, *83*, S. 444-451.
47. Atkins, P.W.: Physikalische Chemie. VCH: Weinheim, **1987**.
48. Hamann, S.D.: Physico-Chemical Effects of Pressure. London: Butterworth Scientific Publications, **1957**.
49. Saul, A.; Wagner, W.: A Fundamental Equation for Water Covering the Range from the Melting Line to 1273 K at Pressures Up to 25000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1989), *18*, S. 1537-1564.
50. DeReuck, K.M.; Craven, R.J.B.: Methanol. International Thermodynamic Tables of the Fluid State - 12. Oxford: Blackwell Scientific Publications, **1993**.
51. Buchheim, W.; Frede, E.; Wolf, M.; Baldenegger, P.: Solidification and Melting of some Edible Fats and Model Lipid Systems under Pressure. In: Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology, Ludwig, H. (Ed.), Springer: Heidelberg, **1999**.
52. Sigurgeirsson, H. und Heyes, D.M.: Transport Coefficients of Hard Sphere Fluids. *Mol. Phys.*, **2003**, *101(3)*, S. 469-482.
53. Ungerer, P.; Nieto-Draghi, C.; Rousseau, B.; Ahunbay, G.; Lachet, V.: Molecular Simulation of the Thermophysical Properties of Fluids: From Understanding Toward Quantitative Predictions. *J. Mol. Liquids*, **2007**, *134*, S. 71-89.
54. Wakeham, W.A.; Yu, H.R., Zalaf, M.: The Thermal Conductivity of the Mixtures of Liquid Hydrocarbons at Pressures up to 400 MPa, *Int. J. Thermophys.*, **1989**, *11(3)*, S. 987-1000.
55. Weber, H.F.: Berlin. Ber. 2, **1885**, S. 809.
56. Bridgman, P.W.: In: The Physics of High Pressure, 2nd Edition, G. Bell & Sons: London, **1949**, S. 307-320.
57. Lawson, A.W.; Lowell, R.; Jain, A.L.: Thermal Conductivity of Water at High Pressures. *J. Chem. Phys.*, **1959**, *30*, S. 643-647.
58. Horrocks, J.K.; McLaughlin, E.: Thermal Conductivity of Simple Molecules in the Condensed State. *Trans. Faraday Soc.*, **1960**, *56*, S. 206-212.

59. Horrocks, J.K.; McLaughlin, E.: Temperature Dependence of the Thermal Conductivity of Liquids. *Trans. Faraday Soc.*, **1963**, *59*, S. 1709-1716.
60. Kamal, I.; McLaughlin, E.: Pressure and Volume Dependence of the Thermal Conductivity of Liquids. *Trans. Faraday Soc.*, **1964**, *60*, S. 809-816.
61. Ross, R.G.; Andersson, P.; Sundquist, B.; Bäckström, G.: Thermal Conductivity of Solids and Liquids Under Pressure. *Rep. Prog. Phys.*, **1984**, *47*, S. 1347-1402.
62. Forsman, H.; Andersson, P.; Bäckström, G.: Thermal Conductivity and Heat Capacity of n-Heptane, n- and iso-Propyl-Alcohol at High Pressure. *Physica B*, **1982**, *114B*, S. 287-294.
63. Gorbachev, Yu. M.: Influence of Intra-Molecular Conformational Transitions and Some Physico-Chemical Quantities of Liquids on their Thermal Conductivity. *Phys. Chem. Liq.*, **2002**, *40*, S. 395-403.
64. Pandey, J.D.; Mishra, R.K.: Theoretical Evaluation of Thermal Conductivity and Diffusion Coefficient of Binary Liquid Mixtures. *Physics and Chemistry of Liquids*, **2005**, *43*, S. 49-57.
65. Li, C.C.: Thermal Conductivity of Liquid Mixtures, *AiChEJ*, **1976**, *22*, S. 927-930.
66. Miles, C.A.; van Beek, G.; Veerkamp, C.H.: Calculation of Thermophysical Properties of Foods. In: *Physical properties of foods*, Jowitt, R.; Escher, F.; Hallström, B.; Meffert, H.F.T., Spies, W. E.L.; Vos, G. (Eds.) Applied Science Publishers: New York, **1983**, S. 269-312.
67. Rastorguev, Y.L.; Ganiev, Y.A.: Thermal Conductivity of Solutions. *Inz.-Fiz. Zh.*, **1968**, *14*, S. 689-697.
68. Vargaftik, N.B.: The Thermal Conductivity of Aqueous Solutions of Salts, Acids and Alkalis., *Teploenergetika*, **1956**, *3(7)*, S. 11-15.
69. Nagasaka, Y.; Okada, H.; Suzuki, J. and Nagashima, A.: Absolute Measurements of the Thermal Conductivity of Aqueous NaCl Solutions at Pressures Up to 40 MPa. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, S. 859-866.
70. El'darov, V.S.: Thermal Conductivity of Aqueous Solutions of KCl-NaCl-CaCl<sub>2</sub> System at High Temperatures and Pressures. *High Temperature*, **2003**, *41(3)*, S. 327-331.
71. Nesvadba, P.: Thermal Properties of Unfrozen Foods. In: *Engineering Properties of Foods*. 3. Edition, Rao, M.A., Syed, S.H., Datta, A.K., (Eds.), Taylor&Francis, **2005**, S. 149-173.
72. Jwo, C.-S.; Teng, T.-P.; Chang, H. A Simple Model to Estimate Thermal Conductivity of Fluid with Acicular Nanoparticles, *J. Alloy Compounds*, **2007**, *434-435*, S. 569-571.
73. Yu, W.; Choi, S.U.S.: The Role of Interfacial Layers in the Enhanced Thermal Conductivity of Nanofluids: A Renovated Maxwell Model. *J. Nanopart. Res.*, **2003**, *5*, S. 167-171.
74. Muramatsu, Y.; Tagawa, A.; Kasai, T.: Thermal Conductivity of Several Liquid Foods. *Food Sci. Technol. Res.*, **2005**, *11(3)*, S. 288-294.

75. Choi, Y.; Okos, M.R.: Effects of Temperature and Composition on the Thermal Properties of foods. In: *Food Engineering and Process Applications, Vol. 1 – Transport Phenomena.*, Le Maguer, M.; Jelen, P. (Eds.), Elsevier: New York, **1986**, S. 93-101.
76. Magerramov, M.A.; Abdulagatov, A.I.; Azizov, N.D.; Abdulagatov I.M.: Thermal Conductivity of Pear, Sweet-Cherry, Apricot, and Cherry-Plum Juices as a Function of Temperature and Concentration. *J. Food Sc.*, **2006**, *71(5)*, S. 238-244.
77. Carslaw, H.S.; Jäger, J.C.: *Conduction of Heat in Solids*. 2. Edition, Clarendon Press: Oxford, **1959**.
78. Grigull, U.; Sandner, H.: *Wärmeleitung*; Springer-Verlag: Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo; **1986**.
79. Greger, R.: Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von leichtviskosen Flüssigkeiten, Dissertation, Universität Bremen, **1994**.
80. Manderia, K.: Simultane Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit und spezifischen Wärmekapazität von Bettmaterialschüttungen aus Wirbelschichtfeuerungen nach einer instationären Heißdrahtmethode, Dissertation, Universitäts-Gesamthochschule Essen, **1987**.
81. Hahne, E.; Song, Y.W.: Messung der Wärmeleitfähigkeit von R115 bei hohen Drücken nach der Heißdrahtmethode. *Wärme- und Stoffübertragung*, **1989**, *24*, S. 79-85.
82. Gillam, D.G.; Romben, L.; Nissen, H.E.; Lamm, O.: Accurate Determination of Thermal Conductivities. *Acta Chemica Scandinavica*, **1955**, *9*, S. 641-656.
83. Murukami, E.G.; Sweat, V.E.; Sastry, S.K.; Kolbe, E.; Hayakawa, K.; Datta, A.: Recommended Design Parameters for Thermal Conductivity Probes for Nonfrozen Food Materials. *J. Food Engineering*, **1996**, *27*, S. 109-123.
84. Alloush, A.; Gosney, W.B.; Wakeham, W.A.: A Transient Hot-Wire Instrument for Thermal Conductivity Measurements in Electrically Conducting Liquids at Elevated Temperatures. *Int. J. Thermophysics*, **1982**, *3(3)*, S. 225-235.
85. Dietz, F.J.; Groot, J.J., Franck, E.U.: The Thermal Conductivity of Water to 250 K and 350 MPa. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, S. 1005-1009.
86. Riedel, L.: Neue Wärmeleitfähigkeitsmessung an organischen Flüssigkeiten. *Chem. Ing. Technik*, **1951**, *13*, S. 321-324.
87. Menashe, J.; Wakeham, W.A.: Absolute Measurements of Thermal Conductivity of Liquids at Pressures up to 500 MPa. *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **1981**, *85*, S. 340-347.
88. Nieto de Castro, C.A.N.; Li, S.F.Y.; Maitland, G.C., Wakeham, W.A.: Thermal Conductivity of Toluene in the Temperature Range 35-90 °C at Pressure up to 600 MPa. *Int. J. Thermophysics*, **1983**, *4*, S. 311-327.
89. Wakeham, W.A., Zalaf, M.: The Thermal Conductivity of Electrically-Conducting Liquids at High Pressures. *Physica B + C*, **1986**, *139/140*, S. 105-108.

90. Mensah-Brown, H.; Wakeham, W.A.: Thermal Conductivity of Liquid Mixtures of Benzene and 2,2,5-Trimethylpentane at Pressures up to 350 MPa. *Int. J. Thermophys.*, **1994**, *15(1)*, S. 117-139.
91. Richmond, J.; Nilsson, O.; Sandberg, O.: Thermal properties of some lubricants under high pressure. *J. Appl. Phys.*, 1984, *56(7)*, S. 2065-2067.
92. Nilsson, O.; Sandberg, O.; Bäckström, G.: DC-AC Hot-Wire Procedure for Determining Thermophysical Properties Under Pressure. *Rev. Sci. Instrum.*, **1986**, *57(9)*, S. 2303-2309.
93. El'darov, V. S.: Thermal Conductivity of Aqueous Solutions of ZnI<sub>2</sub> in a Wide Range of Parameters of State. *High Temperature*, **2006**, *44(4)*, S. 629-632.
94. Acosta, G.M.; Smith, R.L.; Arai, K.: High-Pressure pVT Behavior of Natural Fats and Oils, Tri-laurin, Triolein, and n-Tridecane from 303 K to 353 K from Atmospheric Pressure to 150 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, **1996**, *41*, S. 961-969.
95. Halverson, J.D.; Mammel, W.C.; Clements, L.D.: Density Estimation for Fatty Acids and Vegetable Oils Based on their Fatty Acid Composition. *JAOCs*, **1993**, *70*, S. 875-880.
96. Kaye, G. W.C.; Higgins, W.F.: The Thermal Conductivity of Certain Liquids. *Proc. Royal Soc. London*, **1928**, *A117*, S. 459-470.
97. Nowrey, J.E.; Woodams, E.E.: Thermal Conductivity of a Vegetable Oil-in-Water Emulsion. *J. Chem. Eng. Data*, **1968**, *13(3)*, S. 297-300.
98. Qashou, M.S.; Vachon, R.I.; Touloukian, Y.S.: Thermal Conductivity of Foods. *ASHRAE Trans.*, **1972**, *78*, S. 165-183.
99. Coupland, J.N.; McClements, D.J.: Physical Properties of Liquid Edible Oils. *JAOCs*, **1997**, *74*, S. 1559-1564.
100. Hemminger W.: In: *Thermophysikalische Stoffgrößen*; Blanke, W. (Ed.); Springer: Berlin, **1989**; Kapitel 5.
101. Hernandez, E.; Lusas, E.L.: Study of Thermal Properties of Vegetable Oils and Miscellas by Differential Scanning Calometry. *85th AOCs Conference, Atlanta, Georgia*, **1994**.
102. VDI Wärmeatlas, 10. Edition, Springer: Berlin, **2006**.
103. Lei, Q.F., Lin, R.S., Ni, D.Y.: Thermal Conductivity of Some Organic Solvents and Their Binary Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, **1997**, *42*, S. 971-974.
104. Haarman, J.W.: A Contribution to the Theory of the Transient Hot-Wire Method. *Physica*, **1971**, *52*, S. 605-619.
105. McLaughlin, E.; Pittman, J.F.T.: Determination of the Thermal Conductivity of Toluene. A Proposed Data Standard from 180 K to 400 K Under Saturation Pressure by the Transient Hot-Wire Method: I. The Theory of the Technique. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, **1971**, *A 270*, S. 557-578.

106. Menashe, J.; Wakeham, W.A.: Effect of Absorption of Radiation on Thermal Conductivity Measurements by the Transient Hot-Wire Technique. *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, **1982**, 25(5), S. 661-673.
107. Ramires, M.L.V.; Fareleira, J.M.N.A., Nieto de Castro, C. A.; Dix, M.; Wakeham, W.A. The Thermal Conductivity of Toluene and Water. *Int. J. Thermophys.*, **1993**, 14, S. 1119-1130.
108. Nieto de Castro, N.C.A.; Li, S.F.Y.; Nagashima, A.; Trengova, R.D.; Wakeham, W.A.: Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Liquids. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1986**, 15, S. 1077-1086.
109. Riedel, L.: Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Zuckerlösungen, Fruchtsäften und Milch. *Chem. Ing. Techn.*, **1949**, 21, S. 340 – 341.
110. Bubník, Z.; Kadlec, P.; Urban, D.; Bruhns, M. In: *Sugar Technologists Manual*, Bartens: Berlin, **1995**.
111. Wakeham, W.A.: Thermal Conductivity of Liquids Under Pressure. *High Temp. High Press.*, **1989**, 21, S. 249-259.
112. Werner, M.; Eder, C.; Baars, A.; Delgado, A.: Thermal Conductivity and Density of Plant Oils under High Pressure. Akzeptiert in *J. Chem. Eng. Data*, April **2008**
113. Eder, C., Delgado, A.: Interferometric Measurement of the Density of Liquid Foods at Ultra-High Hydrostatic Pressure. In: *Sensor+Test 2006 Proceedings. 7th International Conference on Optical Technologies, Optical Sensors & Measuring Techniques*; AMA Services GmbH (Ed.): Wunsdorf, **2006**; Kapitel 3.
114. Eder, C.; Delgado, A.: Interferometrische Messungen der Dichte wässriger Lösungen unter Ultrahochdruck. *Technisches Messen*, **2007**, 74(2), S. 45-50.
115. Blaurock, A.E.: Fundamental Understanding of the Crystallisation of Oils and Fats. In: *Physical Properties of Fats, Oils and Emulsifiers*. Widlak, N. (Hrsg.), AOCS Press: Illinois, **1999**, S. 1-32.
116. Belitz, H.-D.; Grosch, W.; Schieberle, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 5. Edition, Springer-Verlag, 2001.
117. Kubota, H.; Tanaka, Y., Makita, T.: Volumetric Behaviour of Pure Alcohols and their Water Mixtures under High Pressure. *Int. J. Thermophys.*, **1987**, 8, S. 47-70.
118. Cecil, O.B.; Munch, R.H.: The Thermal Conductivity of Some Organic Liquids, *Ind. Eng. Chem.* **1956**, 48(3), S. 437-440.
119. Barbosa, R.D.: High Pressure and Temperature Dependence of Thermodynamic Properties of Model Food Solutions Obtained from In Situ Ultrasonic Measurements. Dissertation, University of Florida, Gainesville, **2003**, S. 203 - 214.
120. Stippl, V.M.; Delgado, A.; Becker, T.M.: Development of a Method for the Optical In-Situ Determination of pH Value During High-Pressure Treatment of Fluid Food. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **2004**, 5, S. 285 - 292.

121. Buchter, H.H.: Apparate und Armaturen der chemischen Hochdrucktechnik. Springer-Verlag: Berlin; Heidelberg; New York, **1967**.
122. Emmerich, A.: Dichte von Saccharoselösungen: Beitrag zur Anwendung der neuen von der ICUMSA angenommenen Werte, *Zuckerindustrie*, **1994**, 119, S. 20.
123. Eder, C.; Delgado, A.: In: *Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, 12. Fachtagung*, Ruck, B.; Leder, A.; Dopheide, D. (Eds), GALA e.V.: Karlsruhe, **2004**, S. 44.1 – 44.7.
124. Bettin, H.; Emmerich, A.; Spieweck, F.; Toth, H.: Dichte wässriger Glucose-, Fructose- und Invertzuckerlösungen, *Zuckerindustrie*, **1998**, 123(5), S. 341-348.
125. Wagner, W.; Pruss, A.: The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific use, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2002**, 31(2), S. 387-535.