

THEORETISCHE BESCHREIBUNG DER KRISTALLISATION AUS ÜBERKRITISCHEN GASEN IN PORÖSER MATRIX

SIMION DRĂGAN¹, MIHAELA DRĂGAN²

¹Faculty of Chemistry and Chemical Engineering "Babes-Bolyai" University Cluj-Napoca

²Faculty of Economics, Department of Technology "Babes-Bolyai" University Cluj-Napoca

ZUSAMMENFASSUNG. In der vorliegenden Arbeit wird eine theoretische Beschreibung der Kristallisation aus überkritischem Fluid sowie die Partikelbildung in porösen Strukturen durchgeführt. Die Löslichkeit von Feststoffen im überkritischem Fluid hängt vom Druck und Temperatur ab. Schon kleine Druckdifferenzen führen zu großen Änderungen der Dichte und Löslichkeit, so dass sich die Prozesse gut steuern lassen.

EINFÜHRUNG

Die Kristallisation aus überkritischem Fluid sowie die Partikelbildung in porösen Strukturen wurden gut untersucht und sind in einer Vielzahl von Arbeiten beschrieben. Die Partikelbildung aus überkritischem CO₂ in porösen Strukturen, also die Kombination beider Gebiete, wurde bisher jedoch kaum untersucht.

In Vergleich zu der konventionellen Kristallisation zeigt die Kristallisation aus überkritischen Gasen folgende Vorteile: ermöglicht die Herstellung von Kristallen mit zugänglichen (nahen) Größen, ohne Unreinheiten [1], ermöglicht die Kontrolle bezüglich der Kristallgröße durch kleine Veränderungen der Prozessparameter [2], stellt eine effiziente Methode für die Trennung der festen Phase aus Mischungen dar [3], die Trennungsoption flüssig-fest und die anschließende Trocknung der Kristalle ist nicht erforderlich.

Die Löslichkeit von Feststoffen im überkritischen Fluid hängt vom Druck und Temperatur ab. Schon kleine Druckdifferenzen führen zu großen Änderungen der Dichte und Löslichkeit, so dass sich die Prozesse gut steuern lassen. Ein häufig eingesetztes Lösungsmittel ist CO₂. Es ist wegen seiner moderaten kritischen Daten ($p_c=73,8$ bar, $T_c=304,18$ K, $\rho_c=10,6$ mol/l), vom Aufwand her gut zu beherrschen und problemlos im großen Mengen verfügbar. Da es nicht brennbar und nicht toxisch ist lässt es sich technisch einfach handhaben.

BESCHREIBUNG DER KRISTALLISATION AUS ÜBERKRITISCHEM FLUID

Der Kristallisationsprozess, gleichgültig unter welchen Bedingungen er durchgeführt wird, setzt folgende Etappen (Phasen) voraus:

1. die Erreichung der Übersättigung;
2. die Keimbildung (Nukleation);
3. Kristallwachstum

Die drei o.g. Etappen können in der selben Zeit stattfinden. Darum ist eine Kontrolle jeder Phase wünschenswert.

I. Erreichung der Übersättigung

Die Übersättigung wird laut Gleichungen (1) und (2) bestimmt:

$$\gamma_s = \frac{c}{c_e} \quad (1)$$

$$\gamma_r = \frac{c - c_e}{c_e} = \frac{\Delta c}{c_e} = \gamma_s - 1 \quad (2)$$

wo: c_e = Löslichkeit

c = Konzentration der Lösung

γ_s = absolute Übersättigung

γ_r = relative Übersättigung

Wenn $c > c_e$, dann $\gamma_s > 1$, bzw. $\gamma_r > 0$, ist die Lösung übersättigt.

Die Übersättigung wird durch Temperaturänderung, Druckabsenkung, hinzufügen eines Materials oder durch chemische Reaktion verwirklicht (realisiert).

II. Keimbildung kinetik

Es wird zwischen primärer Keimbildung (homogener und heterogener) und sekundärer Keimbildung unterschieden.

Im allgemeinen wird bei dieser Klassifikation der Keimbildung die Anwesenheit des festen Stoffes in Betracht gezogen.

Die primäre Keimbildung findet in Abwesenheit der festen Partikeln des zu kristallisierenden Stoffes statt, während die sekundäre Keimbildung, das Resultat der Anwesenheit von Kristallen in der Lösung (Impfkristalle) ist.

Die homogene Keimbildung findet in der Abwesenheit jeder festen Phase statt, im Unterschied zu der heterogenen Keimbildung, die von der Anwesenheit verschiedener Partikeln wie: Staub, kolloidale Partikeln, Wände des Kristallisators oder der porösen Träger/Wände der Poren) induziert wird. Die primäre Keimbildung findet nur nach der Erreichung eines bestimmten Übersättigungsgrades der Lösung statt, die sogenannte Grenze der Metastabilität.

Vor Erreichung dieser Grenze für die Bildung der primären homogenen Keime, liegt die Grenze für die Bildung der primären heterogenen Keime und der sekundären Keime.

Die Art der Keimbildung des Kristalls und die Erkenntnis der Metastabilitätszone sind die wesentlichen Bedingungen für die Kontrolle des Kristallisationsprozesses.

Außer der Übersättigung, ein anderer wichtiger Parameter für die Charakterisierung der metastabilen Zone ist die Induktions-Zeit τ_i , welche die erforderliche Zeitspanne der Keime für die Erreichung der kritischen Grösse darstellt über welche die Keime wachsen.

In der homogenen Keimbildung führt die Bildung der Keime zur Veränderung der freien Gibbs Enthalpie (ΔG) aufgrund von zwei Prozessen: die Verbindung der Moleküle in einen Keim und die Bildung der Oberfläche eines Partikels der neuen Phase:

$$\Delta G = A_N \cdot \sigma_{CL} - V_N \cdot \frac{\Delta \mu}{v_n} = 4\pi r^2 \cdot \sigma_{CL} - \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \frac{\Delta \mu}{v_m} \quad (3)$$

THEORETISCHE BESCHREIBUNG DER KRISTALLISATION AUS ÜBERKRITISCHEN GASEN ...

wo: σ_{CL} = Oberflächenspannung Kristall-Flüssig;
 $\Delta\mu$ = Differenz des chemischen Potentials für die Bildung eines Keimes mit
 Radius r ;
 v_m = Molekülvolumen des kristallisierten festen Stoffes.

$$\left(v_m = \frac{M}{\rho \cdot N_A} = \frac{M_m}{\rho} \right)$$

M = Molmasse;
 N_A = Avogadrozahl;
 M_m = Masse eines Moleküls
 ρ = Dichte des festen Stoffes

Der kritische Radius des Keimes wird unter folgenden Bedingungen erlangt:

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \Big|_{r=r_c} \quad 8\pi r_c \cdot \sigma_{CL} - 4\pi r_c^2 \cdot \rho \cdot \frac{\Delta\mu}{M_m} = 0 \quad (4)$$

$$r_c = \frac{2 \cdot \sigma_{CL} \cdot M_m}{\rho \cdot \Delta\mu} \quad (5)$$

$$\Delta\mu = k \cdot T \cdot \ln \left(\frac{C}{C_e} \right) = k \cdot T \cdot \ln \gamma_s \quad (6)$$

Wenn man die Gleichung (6) und (5) ersetzt, erhält man für den kritischen Radius des Keimes:

$$r_c = \frac{2 \cdot \sigma_{CL} \cdot M_m}{\rho \cdot k \cdot T \ln \gamma_s} \quad (7)$$

wo: k = Boltzmannkonstante;
 T = Temperatur.

Wenn der Keim eine kleinere Dimension r im Vergleich zu dem kritischen Radius r_c aufweist, wird er aufgelöst und wenn der Wert des kritischen Radius erreicht wird, wird der Keim wachsen. Der Aggregat mit dem kritischen Radius r_c wird als Keim bezeichnet. Bildet man einen Keim, so muss das System die energetische Barriere laut Gleichung (3') überschreiten:

$$\Delta G_c = 4\pi \cdot r_c^2 \cdot \sigma_{CL} - \frac{4\pi}{3} \cdot r_c^3 \cdot \frac{\Delta\mu \cdot \rho}{3M_m} \quad (3')$$

Ersetzt man Gleichung (7) in (3'), gilt für die energetische Barriere entsprechend der Bildung des Keimes im System folgendes:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi \cdot \sigma_{CL}^3 \cdot M_m^2}{3 \cdot \rho^2 \cdot k^2 \cdot T^2 (\ln \gamma_s)^2} \quad (8)$$

Die Partikelanzahl mit Radius r_c in der Volumeneinheit der Phase wird als Keimbildungsgeschwindigkeit bezeichnet:

$$v_N = \frac{dN_N}{V \cdot d\tau} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k \cdot T}\right) \quad (9)$$

wo: v_N = Keimbildungsgeschwindigkeit;
 N_N =Partikelanzahl;
 V = Phasenvolumen, wo sich die Keime bilden;
 τ = Zeit;
 k =Boltzmannkonstante;
 A = Proportionalitätskoeffizient.

Die Induktionsspanne ist umgekehrt proportional mit der Keimbildungsrate v_N :

$$\tau_i = \frac{C}{v_N} = \frac{C}{A} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_c}{k \cdot T}\right) = C_1 \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_c}{k \cdot T}\right) \quad (10)$$

oder in linearer Form:

$$\ln \tau_i = \ln C_1 + \left(\frac{\Delta G_c}{k \cdot T}\right) \quad (10')$$

wo: C_1 =Konstante bei Temperatur T .

Ersetzt man Gleichung (8) in (9), wird die Keimbildungsrate ausgedrückt:

$$v_N = A \cdot \exp\left[-\frac{16\pi \cdot \sigma_{CL}^3 \cdot M_m^2}{3\rho^2 \cdot k^3 \cdot T^3 (\ln \gamma_s)^2}\right] \quad (11)$$

Für die Induktionsperiode τ_i gilt:

$$\tau_i = C_1 \cdot \exp\left[\frac{16\pi \cdot \sigma_{CL}^3 \cdot M_m^2}{3\rho^2 \cdot k^3 \cdot T^3 (\ln \gamma_s)^2}\right] \quad (12)$$

Laut Gleichung (11) ist die Keimbildungsrate von folgenden Parametern beeinflusst:

- Übersättigung γ_s ;
- Temperatur T ;
- Eigenschaften des Systems (ρ, M_m, T_{CL}).

Es wird ein starker Einfluss der Temperatur beobachtet, bei deren Steigerung sich die erforderliche Induktionsperiode für die Erreichung der kritischen Dimension erniedrigt, weil die entsprechende Übersättigung für die Keimbildung sinkt.

Ebenfalls wird ein starker Einfluss der Übersättigung festgestellt.

Die Steigerung der Übersättigung bestimmt eine größere Keimbildungsrate, bzw. eine größere Anzahl von Keimen kleinerer Dimension. Die Keime, die den kritischen Radius überschritten haben, werden in Anwesenheit der Übersättigung

weiter wachsen. Die Geschwindigkeit des Keimwachstums kann man als ein lineares zeitabhängiges Wachstum des Radius annähern: $v_{cr} = \frac{dr}{d\tau}$.

Die Kristallisation aus superkritischen Gasen verläuft ähnlich der in der flüssigen Phase [4]. Derart findet die Kristallisation aufgrund der Übersättigung der überkritischen Lösung statt. Die Übersättigung ist von Druck, Temperatur der Lösung und Löslichkeit des festen Stoffes abhängig. Die Änderung eines der o.g. Parameter kann zur Bildung der Kristalle führen.

Im Falle der homogenen Keimbildung aus überkritischen Gasen hat die erforderliche Energie für die Bildung eines Keimes, bestehend aus n Molekülen von Solut in dem Volumen einer anderen Phase folgenden Ausdruck [5]:

$$E_{\min} = A_N \cdot \sigma_{CL} + n \cdot \Delta\mu \quad (13)$$

wo: σ_{CL} =Oberflächenspannung kritische Flüssigkeit;
 A_N =Oberfläche des Keimes;
 $\Delta\mu$ =Differenz des chemischen Potentials.

Für einen Keim, gebildet nur aus Solut-Molekülen, wird Gleichung (13):

$$E_{\min} = A_N \cdot \sigma_{CL} + n[\mu_1^s(T, P) - \mu_1(T, P, y_1)] \quad (14)$$

wo: E_{\min} = drückt die minimale erforderliche Energie für die Bildung eines Keimes aus n festen Partikeln im Volumen einer Lösung bei Druck P , Temperatur T und Molfraktion y_1 , aus.

$\mu_1^s(T, P)$ = chemisches Potential des reinen festen Soluts bei Temperatur T und Druck P ;

$\mu_1(T, P, y_1)$ = chemisches Potential des Soluts in der fluiden Phase.

Wenn $y_1^e(T, P)$ die Molfraktion im Gleichgewichtszustand des Solut in dem überkritischen Fluid ist, dann werden die beiden Potentiale gleich:

$$\mu_1^s(T, P) = \mu_1(T, P, y_1^e) \quad (15)$$

Ersetzt man Gleichung (15) in (14):

$$E_{\min} = A_N \cdot \sigma_{CL} + n[\mu_1(T, P, y_1^e) - \mu_1(T, P, y_1)] \quad (16)$$

Für das chemische Potential des Soluts gilt:

$$\mu_1 = k \cdot T \cdot \ln P \cdot y_1 \cdot \phi_1 + \lambda_1(T) \quad (17)$$

wo: ϕ_1 =der Fugazitätskoeffizient des Soluts

Für verdünnte Lösungen wird ϕ_1 mit folgender Gleichung berechnet:

$$\phi_1 = \phi_1^\infty \cdot \exp(-K \cdot y_1) \quad (18)$$

K - Konstante, abhängig von Temperatur und Druck

ϕ_1^∞ - Fugazitätskoeffizient des Solut in infinit verdünnten Lösungen

Anhand Gleichung (18) wird Gleichung (16) wie folgt geschrieben:

$$\begin{aligned} \mu_1(T, P, y_1^e) - \mu_1(T, P, y_1) &= k \cdot T \ln P \cdot y_1^e \cdot \phi_1^\infty \exp(-K \cdot y_1^e) - k \cdot T \ln P \cdot y_1 \cdot \phi_1^\infty \cdot \exp(-k \cdot y_1) = \\ &= k \cdot T \cdot \ln \frac{y_1^e \exp(-K \cdot y_1^e)}{y_1 \cdot \exp(-K \cdot y_1)} = k \cdot T \left[\ln \frac{y_1^e}{y_1} - K \cdot y_1^e + K \cdot y_1 \right] = k \cdot T \left[\ln \frac{y_1^e}{y_1} - K \cdot y_1^e \left(1 - \frac{y_1}{y_1^e} \right) \right] \end{aligned} \quad (19)$$

Ersetzt man Gleichung (19) in Gleichung (16) gilt:

$$\begin{aligned} E_{\min} &= A_N \cdot \sigma_{CL} + n \cdot k \cdot T \left[\ln \frac{y_1^e}{y_1} - K \cdot y_1^e \left(1 - \frac{y_1}{y_1^e} \right) \right] = \\ &= A_N \cdot \sigma_{CL} + n \cdot k \cdot T \left[K \cdot y_1^e \left(\frac{y_1}{y_1^e} - 1 \right) - \ln \frac{y_1}{y_1^e} \right] \end{aligned} \quad (20)$$

Wenn man die Übersättigung $\gamma_s = \frac{y_1}{y_1^e}$ in Gleichung (20) ersetzt:

$$E_{\min} = A_N \cdot \sigma_{CL} + n \cdot k \cdot T \left[K \cdot y_1^e (\gamma_s - 1) - \ln \gamma_s \right] \quad (21)$$

Wenn sich die fluide Phase wie ein ideales Gasgemisch verhält ($\phi_1 = 1$) oder wie eine ideale Lösung ($\phi_1 = \phi_1(T, P)$), dann bekommt Gleichung (21) die bekannte Form (22):

$$E_{\min} = A_N \cdot \sigma_{CL} - n \cdot k \cdot T \ln \gamma_s \quad (22)$$

Weil bei einem bestimmten T und P die Lösung entweder stabil ($y_1 < y_1^e$) oder metastabil ($y_1 > y_1^e$) aber nicht instabil ist, müssen wir

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial y_1} \right)_{T, P} > 0 \quad \text{also} \quad 1 + \left(\frac{\partial \ln \phi_1}{\partial \ln y_1} \right)_{T, P} > 0 \quad (23)$$

Diese Bedingung setzt noch voraus:

$$K \cdot y_1^e < 1, \text{ bzw. } \gamma_s < \frac{1}{K \cdot y_1^e} \quad (24)$$

Wenn die Keime kugelförmig sind, werden der kritische Radius (r_c) und die Anzahl der Solutmoleküle (n) mit folgenden Gleichungen berechnet:

$$r_c = \frac{2 \cdot \sigma_{CL} \cdot M_m}{\rho \cdot k \cdot T} \cdot \frac{1}{\left[\ln \gamma_s - K \cdot y_1^e (\gamma_s - 1) \right]} \quad (25)$$

$$n = \frac{32 \cdot \pi}{3} \cdot \frac{\sigma_{CL}^3 \cdot M_m^2}{\rho^2 \cdot k^3 \cdot T^3} \cdot \frac{1}{\left[\ln \gamma_s - K \cdot y_1^e (\gamma_s - 1) \right]^3} \quad (26)$$

Wenn die Übersättigung größer als 1 ist ($\gamma_s > 1$), ist die fluide Phase metastabil und die Keime instabil, bzw. werden die kleinen Keime aufgelöst und diejenigen mit größerem Radius als der kritisch, wachsen.

Im Falle der Kristallisation aus poröser Matrix, hängen die Charakteristiken der Keimbildung und des Kristallwachstums von der Struktur des Gels ab und die Übersättigung ist immer größer als die der Volumenlösung [6]. Die Keimbildung im Aerogel ist heterogen und ist immer kleiner im Vergleich zu der im Volumen der Phase; darum ist die Erreichung einer hohen Übersättigung erforderlich, so dass die Keimbildung in den Poren stattfindet [6]. Sherer [7] zeigt, dass die Wahrscheinlichkeit der homogenen Keimbildung im Gel klein ist, mit der Ausnahme, wenn hohe Übersättigungen vorhanden sind.

II.1 Die Kinetik der Keimbildung in den Poren

II.1.1. Die homogene Keimbildung

Für eine homogene Keimbildung in den Poren ist die Überschreitung der energetischen Schranke, verursacht durch die Oberflächenenergie des Keimes mit Radius r , erforderlich [7].

Die freie Enthalpie für einen kugelförmigen Keim mit Radius r , ist:

$$\Delta G(r) = \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \Delta g_{fv} + 4\pi r^2 \sigma_{CL} \quad (27)$$

wo: Δg_{fv} = freie Kristallisationsenthalpie in der Volumeneinheit

$$\Delta g_{fv} = \int_{T_m}^T \Delta S_{fv} \cdot dT \quad (28)$$

σ_{CL} = Oberflächenspannung Kristall-Flüssigkeit;

T = Temperatur der Kristallisation im Por;

wo: $\Delta S_{fv} = (S_L - S_c) / v_c$ -ist die Entropie der Kristallisation per Volumeneinheit (>0).

Die homogene Keimbildung findet statt nur in dem Fall, wenn der Keim, den kritischen Radius (r_c^*) überschreitet:

$$4\pi r_c^{*2} \Delta g_{fv} + 8\pi r_c^{*2} \cdot \sigma_{CL} = 0$$

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right|_{r=r_c^*} = 0 \quad (29)$$

$$r_c^{*2} \cdot \Delta g_{fv} + 2\sigma_{CL} = 0$$

$$r_c^* = -\frac{2\sigma_{CL}}{\Delta g_{fv}} \quad (30)$$

wo: r_c^* - kritischer Radius des Keims in den Porenvolumen;

Derart hat die energetische Barriere nach dem Ersetzen der Gleichung (30) in (27) für die homogene Keimbildung folgenden Ausdruck:

$$\Delta G(r_c^*) = W^* = \frac{4\pi r_c^{*3}}{3} \cdot \Delta g_{fv} + 4\pi r_c^{*2} \cdot \sigma_{CL}$$

oder:

$$\Delta G(r_c^*) = W^* = \frac{16\pi \cdot \sigma_{CL}^3}{3 \cdot \Delta g_{fv}^2} \quad (31)$$

Die Geschwindigkeit der homogenen Keimbildung, Keime per Volumeneinheit der Lösung und Zeit, ist [7]:

$$I_v = \frac{n_v \cdot k \cdot T}{3\pi \lambda^3 \eta} \cdot \exp\left(-\frac{W^*}{k \cdot T}\right) \quad (32)$$

wo: n_v = Anzahl der moleküle per Volumeneinheit,

k = Boltzmann-Konstante

λ = molekulare Dimension

η = Viskosität der Lösung

$$I_v = \frac{\rho^2 \cdot k \cdot T}{3\pi \cdot M_m^2 \cdot \eta} \cdot \exp\left(-\frac{W^*}{k \cdot T}\right) \quad (32')$$

Unter der Voraussetzung, dass:

$$\Delta g_{fv} = \int_{T_m}^T \Delta S_{fv} \cdot dT = -\frac{2\sigma_{CL}}{r_p} \quad (33)$$

wo r_p =Porenradius, wird aus den Gleichungen (33) und (30) festgestellt, dass $r_c^* = r_p$ und Gleichung (31) wird:

$$W^* = \frac{16\pi \cdot \sigma_{CL}^3}{3 \cdot \Delta g_{fv}^2} = \frac{4\pi \cdot \sigma_{CL}^3}{3 \cdot \frac{\sigma_{CL}^2}{r_p^2}} = \frac{4\pi \cdot r_p^2 \cdot \sigma_{CL}}{3} \quad (34)$$

Die Keimbildungsgeschwindigkeit in einer kugelförmigen Pore mit Radius r_p ist:

$$I_p = \frac{4\pi}{3} \cdot r_p^3 \cdot I_v \quad (35)$$

II.1.2. Die heterogene Keimbildung in den Poren

Die energetische Barriere bei der Keimbildung in den Poren wird aufgrund der Porenwand eingeschränkt. Die Porenwand erfüllt die Rolle eines Katalysators mit einer kleineren Oberflächenspannung im Vergleich zu dem Kristall.

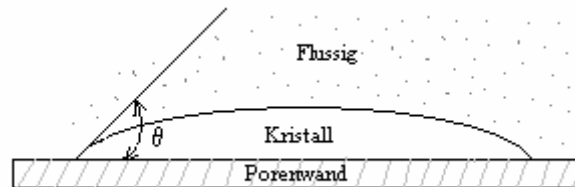


Abb. 1. Der Benetzungswinkel θ zwischen dem Kristall und einer flachen Oberfläche

$$W_{heterogen}^* = f_{(\theta)} \cdot W^* \quad (36)$$

wo θ = Benetzungswinkel zwischen Kristall und der festen Oberfläche [7]:

$$f_{(\theta)} = \frac{(\cos^3 \theta - 3 \cdot \cos \theta + 2)}{4} \quad (37)$$

Ist der Winkel $\theta = 180^\circ \Rightarrow f_{(\theta)} = 1$ und es liegt der Fall der homogenen Keimbildung vor.

Es wurde gezeigt, dass die Heterogenität einen starken Einfluss auf die Keimbildungsgeschwindigkeit hat, nur in dem Fall, wenn $\theta < 90^\circ$. Wenn die poröse Matrix selbst als Keimkatalysator wirkt, können die Kristalle in jeder Pore keimen, während die Keime nicht die vorausgesetzte Form wie bei der Ableitung der Gleichung (36) haben werden. Die optimale Form der Keime wird kugelförmig in den Knoten des Matrixnetzes sein.

II.2. Kristallwachstum in den Poren der Matrix

Die Krümmung zwischen dem Kristall und der Flüssigkeitsoberfläche ist mit folgender Gleichung ausgedrückt:

$$K_{CL} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (38)$$

wo: r_1 und r_2 sind die Hauptkrümmungsradien.

Der kapillare Druck im Inneren des Kristalls P_c , ist laut der Laplace Gleichung:

$$P_c = P_L + \sigma_{CL} \cdot K_{CL} \quad (39)$$

wo: P_L = Druck in der Flüssigkeit.

Wenn ein Kristall in eine Pore hineintritt, wird die Krümmung an der Oberfläche Kristall/Flüssigkeit wie folgt ausgedrückt:

$$K_{CL} = -\frac{2 \cos \theta}{r_p} \quad (40)$$

wo: r_p = Porenradius

θ = Benetzungswinkel zwischen Kristall und Porenwand

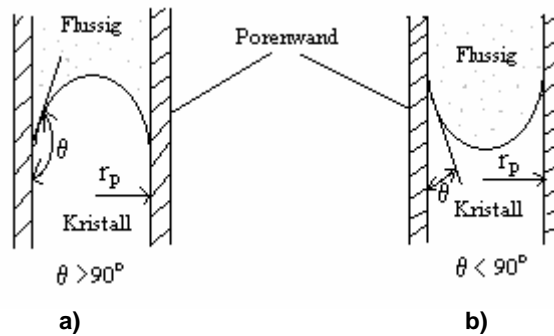


Abb. 2. Benetzungswinkel zwischen Kristall und Porenwand

Wenn $\theta > 90^\circ$ ist, $\cos \theta < 0$ und $K_{CL} > 0$. In diesem Fall wird Gleichung (39):

$$P_c = P_L + \frac{2\sigma_{CL} \cdot \cos \theta}{r_p} \quad (41)$$

Gleichung (41) zeigt vor, dass der Druck $p_c - p_L > 0$ ist und der Schmelzpunkt erniedrigt sich entsprechend der Gleichung:

$$T_m - T = \Delta T = \frac{\sigma_{CL} \cdot K_{CL}}{\Delta S_{fv}} \quad (42)$$

Gleichung (42) zeigt vor, dass die Gleichgewichtsschmelztemperatur eines Kristalls mit positiver Krümmung kleiner im Vergleich zu einem flachen Kristall ist ($\cos \theta = -1$). Der maximale Druck im Kristall entsteht bei $\theta = 180^\circ$, wenn der Kristall praktisch nicht mit der Porenwand benetzt ist. In diesem Fall kann Gleichung (41) anhand der Dicke des Lösungsfilms „ δ “ zwischen der Porenwand und Kristall verändert werden:

$$P_c = P_L + \frac{2\sigma_{CL}}{r_p - \delta} \quad (43)$$

Wenn $\theta > 90^\circ$, kann der Kristall bei der Schmelztemperatur T_m nicht in den Poren hineintreten; je kleiner die Pore ist, desto kleiner muss die Temperatur für den Eingang des Kristalls in die Poren sein.

Aus Gleichung (40) und (42) ergibt sich, dass der Kristall in die Pore hineintritt, bei:

$$\Delta T \cong - \frac{2\sigma_{CL} \cdot \cos \theta}{r_p \cdot \Delta S_{fv}} \quad (44)$$

Wenn $\theta < 90^\circ$, $\cos \theta > 0$ und der Schmelzpunkt verändert sich nicht. In diesem Fall tritt der Kristall bei der gewöhnlichen Schmelztemperatur in die Pore hinein.

Gleichung (44) zeigt vor, dass der Kristall über der Schmelztemperatur T_m stabil wird.

Generell ist $\theta > 90^\circ$ und die Kristalle propagieren sich in einer porösen Matrix, ohne Unterkühlung nicht. Trotzdem, wenn eine poröse Matrix existiert, so dass $\theta < 90^\circ$, dann werden sich die Kristalle in den Poren verbreiten ohne einen Widerstand der Schmelztemperatur T_m .

II.2.1 Spannungen an den Porenwänden

Die in den Poren gebildeten Kristalle üben auf dem umgebenden Netz eine Spannung aus [8].

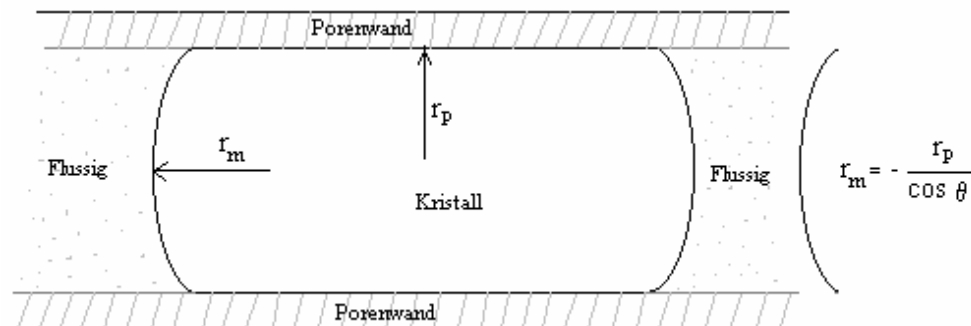


Abb. 3. Kristall in einer zylindrischen Pore mit unregelmäßiger Krümmung

In Abb.3 ist die Krümmung des Kristalls von Gleichung (40) beschrieben - zylindrische Seiten, deren Krümmung und kapillarer Druck, $1/r_p$ bzw. T_{CL}/r_p ist. Im Gleichgewichtszustand ist der Druck im Kristall gleichmäßig. Derart, für die Erreichung des Gleichgewichts eines Kristalls in der Pore, üben die Porenwände einen Druck aus, der die kapillare Druckdifferenz balanciert:

$$P_L - \frac{2\sigma_{CL} \cdot \cos \theta}{r_p} = \frac{\sigma_{cs}}{r_p} - \sigma_r \quad (45)$$

wo: σ_{CL} = Oberflächenenergie Kristall-Flüssigkeit;
 σ_{CS} = Oberflächenspannung Kristall-Fest;
 σ_r = Radiale Spannung auf die Porenwände;

$$\sigma_r = \frac{\sigma_{cs} + 2\sigma_{CL} \cdot \cos \theta}{r_p} - P_L \quad (46)$$

Es ist bekannt, dass:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{cs} + \sigma_{CL} \cdot \cos \theta \quad (47)$$

und Gleichung (46) wird:

$$\sigma_r = \frac{\sigma_{CL} \cdot \cos \theta}{r_p} + \frac{\sigma_{SL}}{r_p} - P_L \quad (48)$$

Die letzten zwei Glieder der Gleichung (48) bestimmen die Größenordnung der radialen Spannung (σ_r). Folglich ist die Spannungsveränderung auf der Porenwand beim Eintritt des Kristalls in die Pore:

$$\Delta \sigma_r = \frac{\sigma_{CL} \cdot \cos \theta}{r_p} \quad (49)$$

Wenn $\theta = 90^\circ$ ist, $\cos \theta = 0$, ist der Kristall flach und laut Gleichung (49) ist $\Delta T_r = 0$, d.h. die radiale Spannung σ_r ändert sich nicht beim Eintritt des Kristalls in die Pore ($\sigma_{CS} = \sigma_{SL}$).

$$\sigma_r = \frac{\sigma_{CS}}{r_p} - P_L \quad (50)$$

Wenn $\theta > 90^\circ$, dann ist die Porenwand radial vom Kristall z zusammengepresst. Die größte Kompression findet bei dem Benetzungswinkel $\theta = 180^\circ$ statt, wenn die Lösungsschicht zwischen Kristall und Wand anwesend ist.

Der Druck im Kristall ist: $p_L + \frac{2\sigma_{CL}}{r_p - \delta}$ und in der zylindrischen Seite:

$p_L + \frac{\sigma_{CL}}{r_p - \delta}$; derart kann Gleichung (45) wie folgt geschrieben werden:

$$\left/ p_L + \frac{2\sigma_{CL}}{r_p - \delta} \right/ = p_L + \frac{\sigma_{CL}}{r_p - \delta} - \sigma_A \quad (51)$$

$$\sigma_A = \frac{\sigma_{CL}}{r_p - \delta} \quad \text{für } \theta = 180^\circ \quad (52)$$

σ_A = Ausgeübte Spannung der Wand auf der Kristallseite.

Die gesamte radiale Spannung ist:

$$\sigma_r = \frac{\sigma_{SL}}{r_p} - P_L + \sigma_A = \frac{\sigma_{SL}}{r_p} - \frac{\sigma_{CL}}{r_p - \delta} - P_L \quad \text{wo } \theta = 180^\circ \quad (53)$$

Die Spannungsveränderung in der Porenwand ist:

$$\Delta\sigma_r = -\frac{\sigma_{CL}}{r_p - \delta} \quad (54)$$

Neben σ_r muss man auch die kreisförmige Spannungskraft σ_θ berücksichtigen.

Für eine zylinderförmige Pore mit dem inneren Radius r_p und dem externen Radius r_e gilt:

$$\sigma_\theta = -\sigma_r \cdot \left(\frac{r_e^2 + r_p^2}{r_e^2 - r_p^2} \right) \quad (55)$$

Die Porosität P , einer derartigen Struktur wird: $P = (r_p/r_e)^2$

Gleichung (55) wird in diesem Fall:

$$\sigma_\theta = -\sigma_r \cdot \left(\frac{1+p}{1-p} \right) \quad (56)$$

Bei kleinen Porositäten ergibt sich aus Gleichung (56) $\Rightarrow \sigma_\theta = -\sigma_r$.

Das Gelnetzwerk kann das Kristallwachstum über die Porendimensionen anhalten im Fall, wenn das Netz den Druck p_A ausübt:

$$p_A \cong P_L + \frac{\sigma_{CL}}{r_p} \quad (57)$$

Ansonst, wird das Gelnetz zerstört und der Kristall wächst über die Dimension der Poren. Es wurde festgestellt, dass die Zerstörung des Gels stattfindet, außer dem Fall, wenn die Übersättigung ausreichend groß ist für die Erzeugung von vielen und kleinen Kristallen in den Poren der Matrix.

Die Spannung zwischen Kristall und Wand kann durch die Erniedrigung des Benetzungswinkels θ , reduziert werden.

Wenn $\theta < 90^\circ$, werden keine Spannungen auf die Porenwände ausgeübt.

Die Erniedrigung des Winkels wird durch die Bedeckung mit einem Film, welcher die Oberflächenspannung ändert, ermöglicht.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Die Kristallisation aus überkritischen Gasen ermöglicht die Herstellung von Kristallen mit zugänglichen Größen und die Kontrolle der Kristallgröße durch kleine Veränderungen der Prozessparameter.
2. Die Partikelbildung aus überkritischem CO₂ in porösen Strukturen wurde bisher kaum untersucht. In der vorliegenden Arbeit wird eine mathematische Beschreibung der Kristallisation aus überkritischem Fluid in die poröse Matrix vorgeschlagen.
3. Es wurden die Spannungen an die Porenwände beschrieben. Die Zerstörung des Gels findet statt, außer dem Fall wenn die Übersättigung ausreichend groß ist für die Erzeugung von vielen und kleinen Kristallen in den Poren der Matrix.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Paulaitis, M.E., Krukonis, V.J., Kurnik, R.T., and Reid, R.C., *Supercritical Fluid Extraction*, Rev.Chem.Eng., 1983, 1, p.179.
2. Mohamed, R.S., Debenedetti, P.G., and Prud'homme, *Effects of Process Conditions on Crystals obtained from Supercritical Mixtures*, AIChE Journal, 1989, 35, p.325.
3. Kelly, S.D., and Chimowitz, E.H., *Experimental Data for Crossover Process in a Model Supercritical System*, AIChE Journal, 1989, 35, p.981.
4. Tavana, A., and Randolph, A.D., *Manipulating Solids CSD in a Supercritical Fluid Crystallizer: CO₂- Benzoic Acid*, AIChE Journal, 1989, 35, p.1625.
5. Debenedetti, P.G., *Homogeneous Nucleation in Supercritical Fluids*, AIChE Journal, 1990, 36, p.1289.
6. Lefaucheux, F., and Robert, M.C., *Crystall Growth in Gels*, Hrsg.: Hurle DTJ; Handbook of Crystall Growth, Vol.2., Amsterdam, North-Holland, 1994, p.1271-1303.
7. Sherer, G.W., *Freezing gels*, J.of Non-Crystalline Solids, 1993, 155, p.1-25.
8. Sherer, G.W., *Crystallization in pores*, Cem. Concr. Res. 1999, 29, p.1437.