

Experimentelle Bestimmung, Korrelation und Vorhersage von Dichten und Dampfdrücken

Vom Fachbereich Chemie der



zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
angenommene

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Evert Christian Ihmels

geb. am 29.10.1972

in Brake Utw.

Erstreferent: Prof. Dr. Jürgen Gmehling

Korreferent: Prof. Dr. Axel Brehm

Tag der Disputation: 21.12.2001

Berichte aus der Verfahrenstechnik

E. Christian Ihmels

**Experimentelle Bestimmung,
Korrelation und Vorhersage von
Dichten und Dampfdrücken**

Shaker Verlag
Aachen 2002

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Ihmels, E. Christian:

Experimentelle Bestimmung, Korrelation und Vorhersage
von Dichten und Dampfdrücken / E. Christian Ihmels.

Aachen : Shaker, 2002

(Berichte aus der Verfahrenstechnik)

Zugl.: Oldenburg, Univ., Diss., 2001

ISBN 3-8265-9867-9

Copyright Shaker Verlag 2002

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-9867-9

ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Mai 1998 bis August 2001 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Fachbereichs Chemie in der Arbeitsgruppe Technische Chemie bei Prof. Dr. Jürgen Gmehling an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Jürgen Gmehling für die interessante Themenstellung, die Anregungen zu meiner Arbeit und die großzügige Unterstützung bedanken.

Herrn Prof. Dr. Axel Brehm danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Für die Ermöglichung der experimentellen Arbeiten an der Dampfdruckwaage danke ich der Bayer AG Leverkusen, Abteilung Stoffdaten/Thermodynamik, namentlich Herrn Priv.-Doz. Dr. Ralf Dohrn und Frau Dr. Claudia Aufderhaar, und ich danke den Herren Ralf Mosler, Thomas Nicke und Ralf Treu, die diese Arbeiten unterstützt haben.

Für die fachliche und materielle Unterstützung zu den Arbeiten am Biegeschwinger gebührt Dank dem Labor für Meßtechnik Dr. Stabinger (Graz) namentlich Dr. Helmut Heimel sowie Dr. Romana Laznickova (Institut für Verfahrenstechnik der TU Graz) und Herrn Karl-Ludwig Weber (Weber Labor- und Messtechnik, Buchholz) für die fachlichen Gespräche zum Biegeschwinger.

Der Max-Buchner-Forschungsstiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung des Biegeschwinger-Dichte-Projektes durch ein Doktoranden-Stipendium.

Den Herren Dipl.-Ing. Claus Bonsen (Arbeitsgruppe Prof. W. Wagner, Bochum) und Dr. Eric W. Lemmon (NIST, Boulder, USA) gilt mein Dank für die Kooperationen im Bereich der (Referenz-) Zustandsgleichungen.

Frau Dipl.-Chem. Anke Nienhaus danke ich für ihre Diplomarbeit, die meine Arbeiten zur Knudsen-Effusion bereichert hat. Den Herren Rainer Bölts und Bernd Werner gilt mein Dank für ihre technische Hilfe bei den Entwicklungen und Messungen an der Biegeschwinger- und der Knudsen-Apparatur.

Dank gilt auch den Mitarbeitern der DDBST GmbH vor allem den Herren Wilfried Cordes, und Dipl.-Chem. Jochen Menke für die Unterstützungen bei den Arbeiten mit den Reinstoff- und Gemischdatenbanken der DDB.

Für die beste Arbeitsatmosphäre, die man sich vorstellen kann, gilt besonderer Dank meinen Freunden und (ehemaligen) Kollegen Dipl.-Chem. Dr. Claudia Aufderhaar, Dipl.-Chem. Oliver Aufderhaar, Dipl.-Chem. Lars Becker, Dipl.-Chem. Hans Grensemann, Dipl.-Chem. Dr. Antje Jakob und Dipl.-Chem. Martin Petri. Allen Beteiligten danke ich auch speziell für die großartige Teamarbeit im Projekt „Faktendatenbank für Reinstoffdaten“.

Darüber hinaus danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Technische Chemie I, die durch Diskussionsbereitschaft und tatkräftige Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Spezieller Dank gilt meiner Familie, meinen Freunden und vor allem Elke, die meinen Weg immer unterstützend begleitet haben und dies hoffentlich noch lange tun werden.

I Inhaltsverzeichnis

I	Inhaltsverzeichnis	I
II	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	IV
II.I	LATEINISCHE SYMBOLE	IV
II.II	GRIECHISCHE SYMBOLE	VI
II.III	ABKÜRZUNGEN UND BEZEICHNUNGEN	VII
1	Einleitung	1
1.1	DATENBANKEN FÜR THERMODYNAMISCHE STOFFEIGENSCHAFTEN	2
1.2	DIE DORTMUNDER DATENBANK FÜR REINSTOFFDATEN	3
1.3	DIE DIPPR-DATENBANK FÜR REINSTOFFDATEN	4
1.4	DDb-REINSTOFFE UND DIPPR-DATANBANK IM VERGLEICH	5
2	Die Dichte von Fluiden	9
2.1	BEDEUTUNG UND ANWENDUNG DER DICHTEN	10
2.1.1	<i>Dichte in der überkritischen Phase</i>	<i>12</i>
2.1.2	<i>PVT-Verhalten von Gemischen - Exzessvolumina</i>	<i>14</i>
2.1.3	<i>Einfluss des Exzessvolumens auf ein flüssig-flüssig-Gleichgewicht</i>	<i>14</i>
2.2	ZUSTANDSGLEICHUNGEN UND REFERENZZUSTANDSGLEICHUNGEN	17
2.2.1	<i>Zustandsgleichungen nach der Helmholtz-Energie</i>	<i>19</i>
2.2.2	<i>Computergestützte Anwendungen von Zustandsgleichungen</i>	<i>21</i>
2.3	KORRELATION VON KOMPRIMIERTEN FLÜSSIGKEITSDICHTEN	23
2.3.1	<i>Zielsetzungen und Ausgangspunkte</i>	<i>23</i>
2.3.2	<i>Die Tait-Gleichung</i>	<i>25</i>
2.3.3	<i>Anwendungen und Betrachtungen der Tait-Gleichung in der Literatur</i>	<i>27</i>
2.3.4	<i>Ableitungen der Tait-Gleichung</i>	<i>29</i>
2.3.5	<i>Der Referenzzustand</i>	<i>29</i>
2.3.6	<i>Die Rackett-Gleichung</i>	<i>30</i>
2.3.7	<i>Der Polynomische Ansatz</i>	<i>31</i>
2.3.8	<i>Die Wagner-Dampfdruck-Gleichung</i>	<i>32</i>
2.3.9	<i>Die Dampfdruckgleichung von Antoine</i>	<i>32</i>
2.3.10	<i>Berechnung anderer thermodynamischer Größen</i>	<i>33</i>
2.3.11	<i>Extrapolationsmöglichkeiten</i>	<i>37</i>
2.3.12	<i>Korrelationsmöglichkeiten mit dem TRIDEN-System</i>	<i>38</i>

2.3.13	<i>Das entwickelte Softwarepaket für das TRIDEN-System</i>	39
2.4	DICHTEMESSUNG MIT EINEM BIEGESCHWINGER	41
2.4.1	<i>Die ungedämpfte harmonische Schwingung – der Biegeschwinger</i>	42
2.4.2	<i>Kalibrierung von Biegeschwingern</i>	46
2.4.3	<i>Einfluss der Viskosität auf den Biegeschwinger</i>	48
2.4.4	<i>Aufbau der automatischen Dichtemessapparatur</i>	50
2.4.5	<i>Messbereiche, Messgenauigkeiten und Kalibrierung</i>	52
2.4.6	<i>Das Steuerungsprogramm</i>	54
2.4.7	<i>Ablauf der Messungen</i>	56
2.5	DICHTEMESSUNGEN AN KOMPRIMIERTEN FLÜSSIGKEITEN	58
2.5.1	<i>Dichten von Toluol</i>	61
2.5.2	<i>Dichten von Methyl-tert-butylether (MTBE)</i>	64
2.5.3	<i>Dichten von Ethyl-tert-butylether (ETBE)</i>	65
2.5.4	<i>Dichten von Diisopropylether (DIPE)</i>	66
2.5.5	<i>Dichten von 1-Butanol</i>	68
2.5.6	<i>Dichten von γ-Butyrolacton</i>	69
2.5.7	<i>Dichten von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)</i>	70
2.5.8	<i>Diskussion der Ergebnisse der Flüssigkeitsdichtemessungen</i>	71
2.6	DICHTEMESSUNGEN IN DER SUB- UND SUPERKRITISCHEN PHASE	73
2.6.1	<i>Dichten von Kohlendioxid (CO₂)</i>	74
2.6.2	<i>Dichten von Schwefelhexafluorid (SF₆)</i>	75
2.6.3	<i>Dichten von Schwefelwasserstoff (H₂S)</i>	78
2.6.4	<i>Dichten von Carbonylsulfid (COS)</i>	80
2.6.5	<i>Dichten von Distickstoffmonoxid (N₂O, Lachgas)</i>	82
2.6.6	<i>Dichten von Schwefeldioxid (SO₂)</i>	85
2.6.7	<i>Dichten von 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (R227ea)</i>	86
2.6.8	<i>Diskussion der Ergebnisse der Flüssiggasdichtemessungen</i>	88
2.7	DICHTEMESSUNGEN FÜR EIN BINÄRES SYSTEM	90
2.7.1	<i>Exzessvolumina der Diisopropylether – 1-Butanol Gemische</i>	90
2.7.2	<i>Diskussion der Ergebnisse der Gemischdichtemessungen</i>	93
2.8	VORHERSAGE VON FLÜSSIGEN SÄTTIGUNGSDICHTEN	94
2.8.1	<i>Das Prinzip von Gruppenbeitragsmethoden</i>	95
2.8.2	<i>Die GCVOL Methode nach Elbro, Fredenslund und Rasmussen</i>	96
2.8.3	<i>Revision und Erweiterung der GCVOL-Methode</i>	96

2.8.4	<i>Vergleich von GCVOL mit GCVOL-OL</i>	98
2.8.5	<i>Vorhersage von Sättigungsdichten mit Korrespondenzmethoden</i>	100
3	Dampfdruck hochsiedender Substanzen	103
3.1	METHODEN DER DAMPFDROCKMESSUNG.....	105
3.2	AUSGANGSPUNKT UND ZIELSETZUNG.....	106
3.3	DAMPFDROCKMESSUNGEN NACH DEM PRINZIP DER KNUDSEN-EFFUSION	107
3.4	AUFBAU DER DAMPFDROCKWAAGE	107
3.5	PRAKTISCHER ABLAUF DES MESSVORGANGS.....	109
3.6	AUSFÜHRUNG UND AUSWERTUNG DER MESSUNGEN	110
3.7	KORRELATION VON DAMPFDROCKEN IM PASCAL-BEREICH.....	111
3.8	KALIBRIERUNG DER ANLAGE	112
3.9	ENTWICKLUNG DER AUSWERTUNGS SOFTWARE.....	115
3.10	MESSERGEBNISSE	117
3.11	DISKUSSION DER ARBEITEN MIT DER DAMPFDROCKWAAGE	123
4	Zusammenfassung	125
5	Literatur	127
6	Anhang	137
6.1	ANHANG ZU DEN DICHTMESSUNGEN MIT DER DMA-HDT-ANLAGE	137
6.2	ANHANG ZU DEN TRIDEN-KORRELATIONEN DER MESSDATEN.....	169
6.3	ANHANG ZU DEN BENDER-KORRELATIONEN DER MESSDATEN	173
6.4	ANHANG ZUM TRIDEN EXCEL ADD-IN	175
6.5	ANHANG ZUR MODIFIKATION DER GRUPPENBEITRAGSMETHODE GCVOL.....	176
6.6	ANHANG ZUR DAMPFDROCKMESSUNG HOCHSIEDENDER SUBSTANZEN	178
6.7	LEBENS LAUF	183

II Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

II.1 Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
a, b, c	-	Parameter in Zustandsgleichungen
a, b, c	mm	Geometrische Abstände beim Molekularstrahl (Kap. 3)
a	mg/s	Steigung der Peakgeraden $\Delta m / \Delta t$ (Kap. 3)
a^0 ; a^f	J/mol	Idealgas- und Realanteil der molaren Helmholtz-Energie
A...G	-	Parameter diverser Gleichungen
$A_0...C_0$	-	Parameter der BWR-Gleichung
A_0	mm ²	Fläche der Blendenöffnung (Kap. 3)
A_i	-	Parameter des Redlich-Kister-Polynoms
$A_R...D_R$	-	Parameter der modifizierten Rackett-Gleichung
$A_W...D_W$	-	Parameter der Wagner-Gleichungen
$b_0...b_4$	-	Parameter der Temperaturfunktionen des Tait-Parameters B
B_c	-	kritischer B-Parameter der Tait-Gleichung
B, C, D, B', C', D'	-	Parameter der Virialgleichungen (Berlin- und Leiden-Form)
c_0, c_1	-	Parameter der Temperaturfunktion des Tait-Parameters C
c_p	J/(kg·K)	Wärmekapazität
$C_{1,2}$	kg/(K ⁴ ·s ³)	Strahlungskonstante (Thring-Zahl)
d	m	Durchmesser
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient (Lewis- und Schmidt-Zahl)
D	N/m	Federkonstante (harmonische Schwingung)
E	K	Parameter der Temperaturfunktionen der Tait-Parameter
F	N	Kraft
g	m/s ²	Gravitationskonstante $g = 9.8064 \text{ m/s}^2$ (ortsabhängig)
g^E	J/mol	molare Gibbssche Exzessenthalpie
Δg	J/mol	molare Gibbssche Mischungsenthalpie
Δg^{id}	J/mol	molare Gibbssche Mischungsenthalpie (ideal)
h	m	Höhe (bzw. Tiefe)
Δh_v	J/mol	molare Verdampfungsenthalpie
ΔI	kg·m/s	Impulsübertrag
K_c	-	Clausing-Faktor (Korrekturfaktor bei Effusionsblenden)

Symbol	Einheit	Bezeichnung
K_I	Pa/mg	Kalibrierfaktor für Dampfdruckbestimmung (Impuls)
K_M	-	Kalibrierfaktor für das Molekulargewicht
l	m	(charakteristische) Länge
m	mg oder kg	Masse
m_i	mg	durch den Impulsübertrag induzierte Masse
m_o	kg	Leermasse des Biegeschwingers
Δm	mg	kondensierte Masse am Waageteller
M	g/mol	Molekulargewicht
M_∞	kg	Gegenmasse (unendlich groß) beim Biegeschwinger
n	mol/m ³	Molckülzahldichte bzw. Molcküle je Volumeneinheit (Kap. 3)
n_i	-	Parameter der Helmholtz-Energie-Zustansgleichungen
P	Pa oder MPa	Dampfdruck (Kap. 3) oder Systemdruck (1 MPa = 10 bar)
P_o	MPa	Referenzdruck (z.B. bei der Tait-Gleichung)
P_F	MPa	hydrostatischer Druck der Flüssigkeit
P_L	MPa	Luftdruck
P^s	Pa	Sättigungsdampfdruck (Kap. 3)
ΔP	MPa	Druckdifferenz
Q	m ² /s ²	freigesetzte Wärme pro Masseneinheit (Damköhler _{III} -Zahl)
r	kg/(m ³ ·s ²)	Reaktionsgeschwindigkeit (Damköhler-Zahl)
R	J/(mol·K)	allgemeine Gaskonstante, Werte: $R = 8.314472 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, $R = 82.06 \text{ atm}\cdot\text{cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{K})$, $R = 0.008314472 \text{ MPa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
S	J/(mol·K)	Entropie eines Systems
Δt	s	Zeitintervall (z.B. Zeit eines Messpeaks)
T	K	absolute Temperatur
T_c	K	kritische Temperatur
T^c	K	(obere) kritische Entmischungstemperatur
T_r	-	reduzierte Temperatur ($T_r = T / T_c$)
ΔT	K	Temperaturintervall
u	m/s	Geschwindigkeit
\bar{u}	m/s	mittlere Geschwindigkeit
U	J/mol	Innere Energie eines Systems
v	cm ³ /mol	molares Volumen (Reinstoff oder Gemisch)
v^E	cm ³ /mol	Exzessvolumen

Symbol	Einheit	Bezeichnung
v^{id}	cm ³ /mol	molares Volumen einer idealen Mischung
v^o	cm ³ /mol	Anteil eines Reinstoffs am Volumen einer idealen Mischung
v_o	cm ³ /mol	Referenzvolumen (beim Druck P_{o0})
v^s	cm ³ /mol	Volumen im Sättigungszustand
Δv	cm ³ /mol	Mischungsvolumen (Volumenänderung durch Mischung = v^E)
V	m ³	Volumen
x_i	-	Molanteil der Komponente i in einer flüssigen Mischung
Δz_v	-	Differenz der Kompressibilitätsfaktoren dampfförmig-flüssig
z	-	Kompressibilitätsfaktor
z_c	-	kritischer Kompressibilitätsfaktor
z_{RA}	-	Parameter der SDR-Gleichung

II. II Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α	-	Parameter der BWR-Gleichung
α	-	Winkel des Molekularstrahlkegels (Kap. 3)
α	1/K	thermischer Ausdehnungskoeffizient
γ	-	Parameter der BWR-Gleichung
η	Pa·s	dynamische Viskosität
ϑ	°C	Temperatur ($\vartheta = T - 273.15$)
χ	1/MPa	isothermer Kompressibilitätskoeffizient
λ	m·kg/(s ³ ·K)	Wärmeleitfähigkeit (Lewis- und Prandtl-Zahl)
ν	s ⁻¹	Eigenfrequenz der harmonischen Schwingung
π	-	Konstante (= 3.14159265)
π	MPa	„innerer Druck“
ρ	kg/m ³	spezifische Dichte
ρ_o	kg/m ³	Dichte, dünneres Medium (Archimedes-Zahl)
ρ_o	kg/m ³	Dichte beim Referenzdruck P_o (Tait-Gleichung)
ρ^s	kg/m ³	(Flüssigkeits-) Dichte im Sättigungszustand
ρ_c	kg/m ³	kritische Dichte
ρ_K	kg/m ³	Dichte einer Kugel

Symbol	Einheit	Bezeichnung
ρ_m	mol/L	molare Dichte
$\Delta\rho$	kg/m ³	Dichtedifferenz
σ	g/s ²	Grenzflächenspannung
τ	kg/(m·h ²)	Schubspannung
τ	μ s	Periodendauer der harmonischen Schwingung
τ_o	μ s	Periodendauer des evakuierten Biegeschwingers
φ	-	Drehwinkel des Molekularstrahlkegels (Kap. 3)
ω	-	azentrischer Faktor

II.III Abkürzungen und Bezeichnungen

Abkürzung	Bedeutung
AMD	Average Mean Deviation {Gleichung (2.77)}
bias	mittlere Abweichung (von der Nulllinie) {Gleichung (2.58)}
BWR-Gleichung	Benedict-Webb-Rubin-Gleichung (2.13)
COSTALD	Corresponding STates Liquid Density
DDB	Dortmunder Datenbank
DDB-Gemische	Dortmunder Datenbank für Gemischdaten
DDB-Reinstoffe	Dortmunder Datenbank für Reinstoffdaten
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DECHEMA	Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
DIPPR	Design Institute for Physical Properties (Projekt No. 801)
DIPE	Diisopropylether
DMA-HDT	Dichtemessanlage für hohe Drücke und Temperaturen
ETBE	Ethyl-tert-butylether
FIZ-Chemie	Fachinformationszentrum Chemie Berlin
GCVOL	Gruppenbeitragsmethode für Flüssigkeitsvolumen
GCVOL-OL	GCVOL – Oldenburger Erweiterung und Neuanpassung
GLP	Gute Labor Praxis (zertifizierter Messstandard in Deutschland, nicht identisch mit der Good Laboratory Practice)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IK-CAPE	Industrie Konsortium - Computer Aided Process Engineering
MPS	Measurement-Program-Script

<u>Abkürzung</u>	<u>Bedeutung</u>
MTBE	Methyl-tert-butylether
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
PCB	polychlorierte Biphenyle
POP	Persistent Organic Pollutant
R227ea	1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan
RMSD	Root Mean Square Deviation {Gleichung (2.56)}
RMSDr	relative Root Mean Square Deviation {Gleichung (2.57)}
SCF	Supercritical Fluid (überkritische Fluide)
SFC	Supercritical Fluid Chromatography (Chromatographie mit SCF)
SFR	Supercritical Fluid Reaction (Reaktionen in SCF)
SOP	Standard Operating Procedure (Arbeitsanweisung)
STD5 _{min}	minimale Standardabweichung über fünf Werte (Kap. 3)
TRIDEN	Korrelation für „dreidimensionale“ Flüssigkeitsdichten (PpT-Daten)