

Neue Viskositätszustandsfläche für Ethan zur Anwendung im Ingenieurbereich

E. Vogel^a, S. Herrmann^{b,c}, R. Span^d

^aInstitut für Chemie, Universität Rostock

^bFachgebiet Technische Thermodynamik, Hochschule Zittau/Görlitz

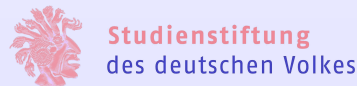
^cLehrstuhl für Technische Thermodynamik, Universität Rostock

^dLehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum

Thermodynamik-Kolloquium 2013

7. – 9. Oktober 2013

Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg



Gliederung

- 1 Motivation - Probleme und Aufgabenstellung
 - Korrelationen für den Ingenieurbereich
 - Probleme mit Übereinstimmung in Referenzdatenbank
 - Probleme mit bisherigen Primärdatensätzen
- 2 Viskositätszustandsfläche für Ethan
 - Strukturoptimierungsverfahren
 - Wahl der Primärdaten für Ethan
 - Vorläufige Korrelation ohne kritische Erhöhung
 - Kritische Erhöhung der Viskosität
 - Termvorrat und Korrelationsgleichung
 - Viskositätszustandsfläche mit Term für kritische Erhöhung
- 3 Schlussfolgerungen und Ausblick

Motivation - Probleme und Aufgabenstellung

Korrelationen für den Ingenieurbereich

- Nutzung der Referenzdatenbank REFPROP¹ des NIST, USA, für die Berechnung thermodynamischer und Transporteigenschaften von Fluiden im Ingenieursalltag
- Übereinstimmung der Korrelationen am Beispiel von Wasser
 - Zustandsgleichung (ZGL): Wagner und Pruss (2002)²
 - Viskosität η : Huber *et al.* (2009)³
 - Wärmeleitfähigkeit λ : Huber *et al.* (2012)⁴

¹ Lemmon, E. W.; Huber, M. L.; McLinden, M. O.: Standard Reference Data Program, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (2013).

² Wagner, W. und Pruss, A., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 387-535 (2002).

³ Huber, M. L., Perkins, R. A., Laesecke, A., Friend, D. G., Sengers, J. V., Assael, M. J., Metaxa, I. M., Vogel, E., Mares, R. und Miyagawa, K., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **38**, 101-125 (2009).

⁴ Huber, M. L., Perkins, R. A., Friend, D. G., Sengers, J. V., Assael, M. J., Metaxa, I. M., Miyagawa, K., Hellmann, R. und Vogel, E., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **41**, 1-23 (2012).

Motivation - Probleme und Aufgabenstellung

Keine Übereinstimmung von ZGL, η und λ in REFPROP für Ethan

- • ZGL: Bücker und Wagner (2006)⁵
- • η und λ : Friend *et al.* (1991)⁶
- • ZGL – berücksichtigt die kritische Erhöhung, keine Übergangsfunktion vom kritischen ins fluide Gebiet notwendig
- • η – keine kritische Erhöhung berücksichtigt, außerdem Schmidt-Wagner-ZGL von Friend *et al.* (1991) benutzt
- • λ – kritische Erhöhung mit einem vereinfachten Modell nach Olchoway und Sengers berücksichtigt, wiederum Schmidt-Wagner-ZGL von Friend *et al.* (1991) benutzt

⁵ Bücker, D. und Wagner, W., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 205-266 (2006).

⁶ Friend, D. G., Ingham, H., und Ely, J. F., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20**, 275-347 (1991).

Motivation - Probleme und Aufgabenstellung

Verbesserung (?) von η und λ nicht berücksichtigt

- Möglicherweise Verbesserung der Korrelationen von η und λ für Ethan verfügbar \rightarrow nicht in REFPROP berücksichtigt
 - ZGL: Friend *et al.* (1991)
 - η : Hendl *et al.* (1994)⁷
 - λ : Vesovic *et al.* (1994)⁸
 - ZGL – Schmidt-Wagner-ZGL und ZGL von Luettmer-Strathmann *et al.* (1992)⁹ für das kritische Gebiet
 - η und λ – kritische Erhöhung berücksichtigt durch vollständige Übergangsfunktion von Olchowy und Sengers (1988)¹⁰ \rightarrow sehr kompliziert durch implizite Funktionen und schwierig zu lösende Wurzelausdrücke
- \rightarrow nicht praktikabel für Anwendung im Ingenieursalltag

⁷ Hendl, S., Millat, J., Vogel, E., Vesovic, V., Wakeham, W. A., Luettmer-Strathmann, J., Sengers, J. V., and Assael, M. J., *Int. J. Thermophys.* **15**, 1-31 (1994).

⁸ Vesovic, V., Wakeham, W. A., Luettmer-Strathmann, J., Sengers, J. V., Millat, J., Vogel, E., and Assael, M. J., *Int. J. Thermophys.* **15**, 33-66 (1994).

⁹ Luettmer-Strathmann, J., Tang, S., Sengers, J. V., *J. Chem. Phys.* **97**, 2705-2717 (1992).

¹⁰ Olchowy, G. A.; Sengers, J. V., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 15-18 (1988).

Motivation - Probleme und Aufgabenstellung

Abweichungen von der Korrelation nach Hendl *et al.* (1994)

- Abweichungen bis zu -6% bei $\approx 3,5 \text{ mol l}^{-1}$ ($\approx 120 \text{ kg m}^{-3}$)
- ρ_c bei $6,86 \text{ mol l}^{-1}$, T_c bei $305,322 \text{ K}$

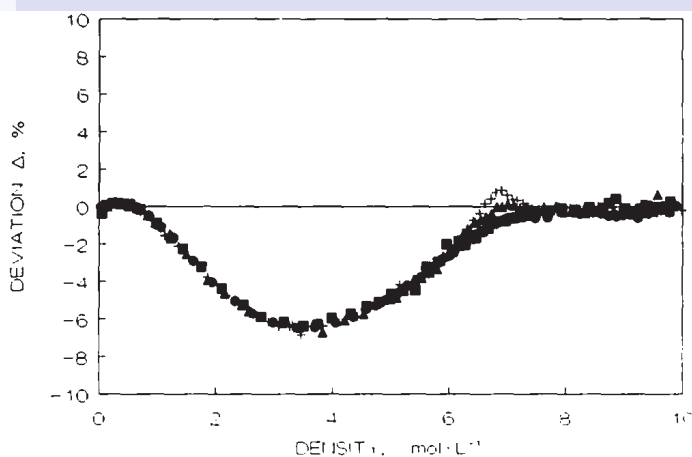


Fig. 3. Deviations, Δ , from the final excess correlation, Eq. (9), of the excess viscosity deduced from Iwasaki and Takahashi's data [43]: +, $T = 305.65 \text{ K}$; ▲, $T = 305.85 \text{ K}$; ●, $T = 306.15 \text{ K}$; ■, $T = 306.45 \text{ K}$. $\Delta = 100.0 (\Delta\eta_{\text{exp}} - \Delta\eta_{\text{cor}})/\eta_{\text{cor}}$.

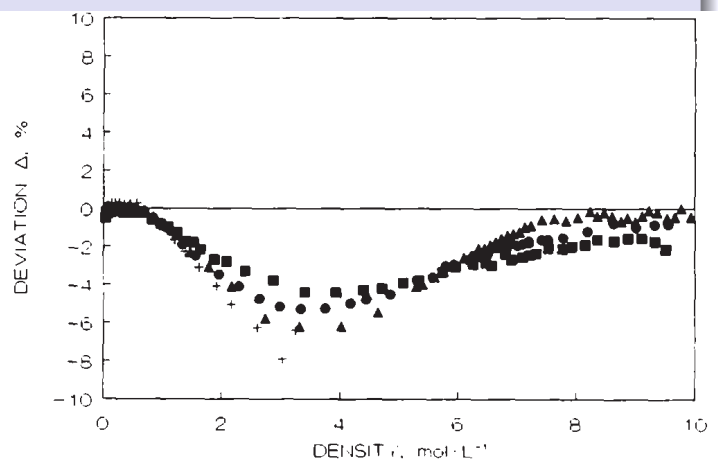


Fig. 4. Deviations, Δ , from the final excess correlation, Eq. (9), of the excess viscosity deduced from Iwasaki and Takahashi's data [43]: +, $T = 298 \text{ K}$; ▲, $T = 308 \text{ K}$; ●, $T = 323 \text{ K}$; ■, $T = 348 \text{ K}$. $\Delta = 100.0 (\Delta\eta_{\text{exp}} - \Delta\eta_{\text{cor}})/\eta_{\text{cor}}$.

Motivation - Probleme und Aufgabenstellung

Abweichungen von der Korrelation nach Hendl *et al.* (1994)

- Abweichungen bis zu -6% bzw. -4% bei $\approx 120 \text{ kg m}^{-3}$

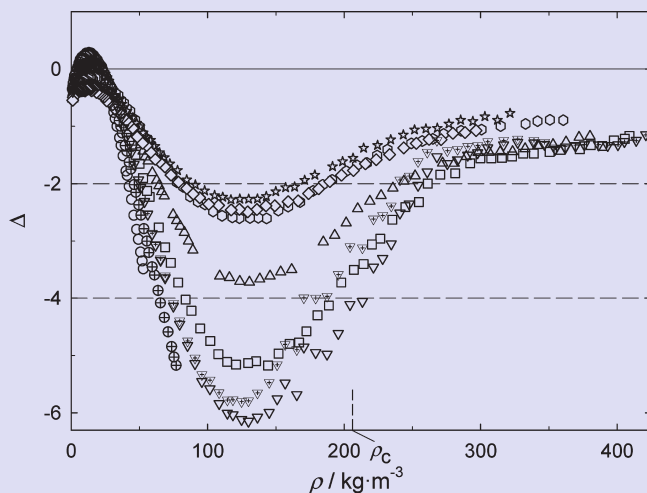


Figure 11. Comparison of re-evaluated experimental viscosity data of Wilhelm *et al.*¹¹ for ethane with calculated values, using the correlation by Hendl *et al.*³ and measured values for temperature and calculated values for density. Deviations: $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{cor}})/\eta_{\text{cor}}$. \circ , 290 K; \oplus , 300 K; ∇ , 310 K; ∇ with cross, 310 K, correlation without critical enhancement; \square , 320 K; \triangle , 340 K; \diamond , 370 K; \star , 400 K; \diamond , 430 K.

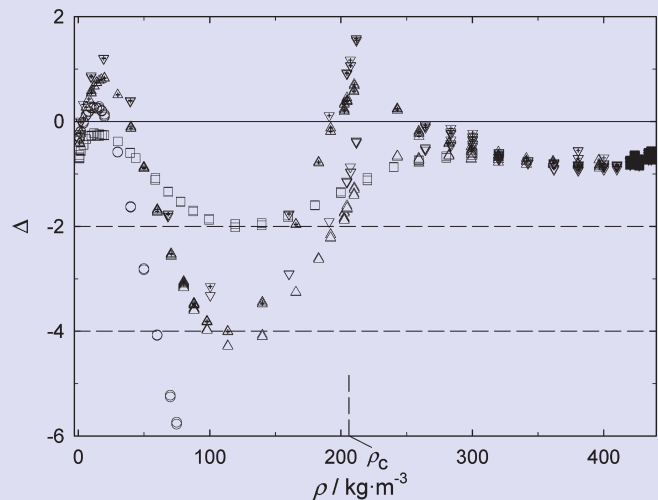


Figure 10. Comparison of experimental viscosity data for ethane with calculated values using the correlation by Hendl *et al.*³ and measured values for temperature and density. Deviations: $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{cor}})/\eta_{\text{cor}}$. \circ , 293.15 K for ethane 3.5; \triangle , 307.15 K for ethane 3.5; \triangle with cross, 307.15 K for ethane 3.5, correlation without critical enhancement; ∇ , 307.15 K for ethane 5.0; ∇ with cross, 307.15 K for ethane 5.0, correlation without critical enhancement; \square , 423.15 K for ethane 5.0.

Korrelationsverfahren mit Strukturoptimierung

Auswahlkriterien

- Möglichkeit der Kombination verschiedener Terme
- anwendbar bei guter experimenteller Datenbasis
- Nutzung von einfachen funktionalen Abhängigkeiten $\eta = \eta(T, \rho)$
- erfolgreiche Anwendung für Viskositätszustandsflächen von Propan¹¹ und R134a¹² \rightarrow Arbeiten von Scalabrin *et al.*

Arbeitsweise

- Sichtung und Bewertung aller verfügbaren Viskositätsdaten
- Wahl der Terme für das gesamte Zustandsgebiet und den nahe kritischen Bereich
- Bewertung anhand von statistischen Parametern und experimentellen Daten

¹¹ Scalabrin, G.; Marchi, P.; Span, R.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 1415-1442 (2006).

¹² Scalabrin, G.; Marchi, P.; Span, R.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 839-868 (2006).

Primärdaten Ethan

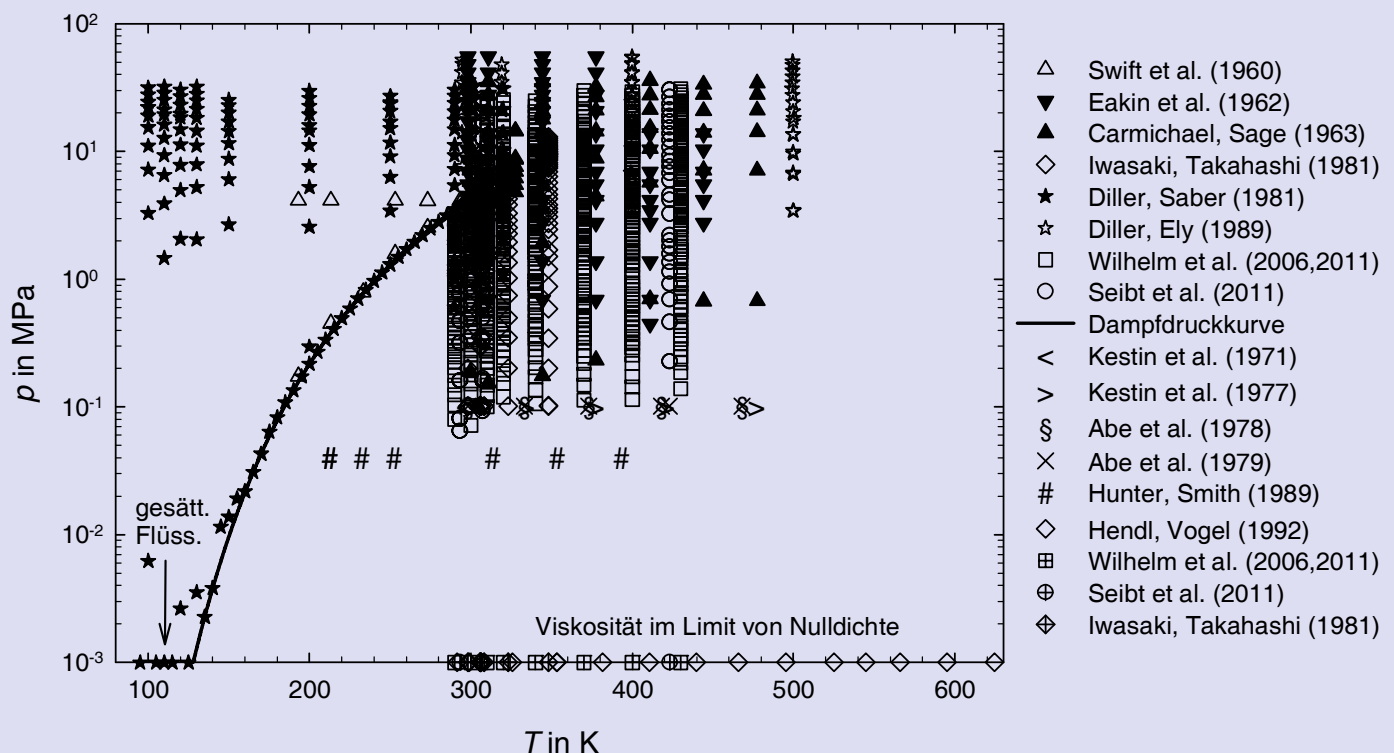
Autoren	Jahr	Mess- methode ¹³	Mess- punkte	T K	ρ kg m ⁻³	$\Delta\eta/\eta$ %
Iwasaki, Takahashi	1981	SS	8	298–348	0	0,3
Hunter, Smith	1989	K	7	212–393	0	0,5
Hendl, Vogel	1992	SS	15	291–624	0	0,3
Wilhelm <i>et al.</i>	2011	SD	8	290–430	0	0,3
Seibt <i>et al.</i>	2011	SD	4	293–423	0	0,3
Kestin <i>et al.</i>	1971	SS	2	296–304	1	0,4
Kestin <i>et al.</i>	1977	SS	5	301–477	1	0,4–1,0
Abe <i>et al.</i>	1978	SS	5	298–468	1	0,4–1,0
Abe <i>et al.</i>	1979	SS	6	298–468	1	0,4–1,0
Swift <i>et al.</i>	1960	FZ	13	193–303	293–537	2,5
Eakin <i>et al.</i>	1962	K	81	298–444	4–483	2,5
Carmichael, Sage	1963	RZ	90	300–478	1–455	2,5
Iwasaki, Takahashi	1981	SS	417	298–348	1–307	0,7
Diller, Saber	1981	SQ	164	100–320	8–652	2,5
Diller, Ely	1989	SQ	70	295–500	22–483	2,5
Wilhelm <i>et al.</i>	2011	SD	630	290–430	1–421	0,7
Seibt <i>et al.</i>	2011	SD	315	293–423	1–436	0,5

¹³ FZ, Fallender Zylinder; K, Kapillare; RZ, Rotierender Zylinder; SD, Schwingdraht; SQ, Schwingquarz; SS, Schwingscheibe

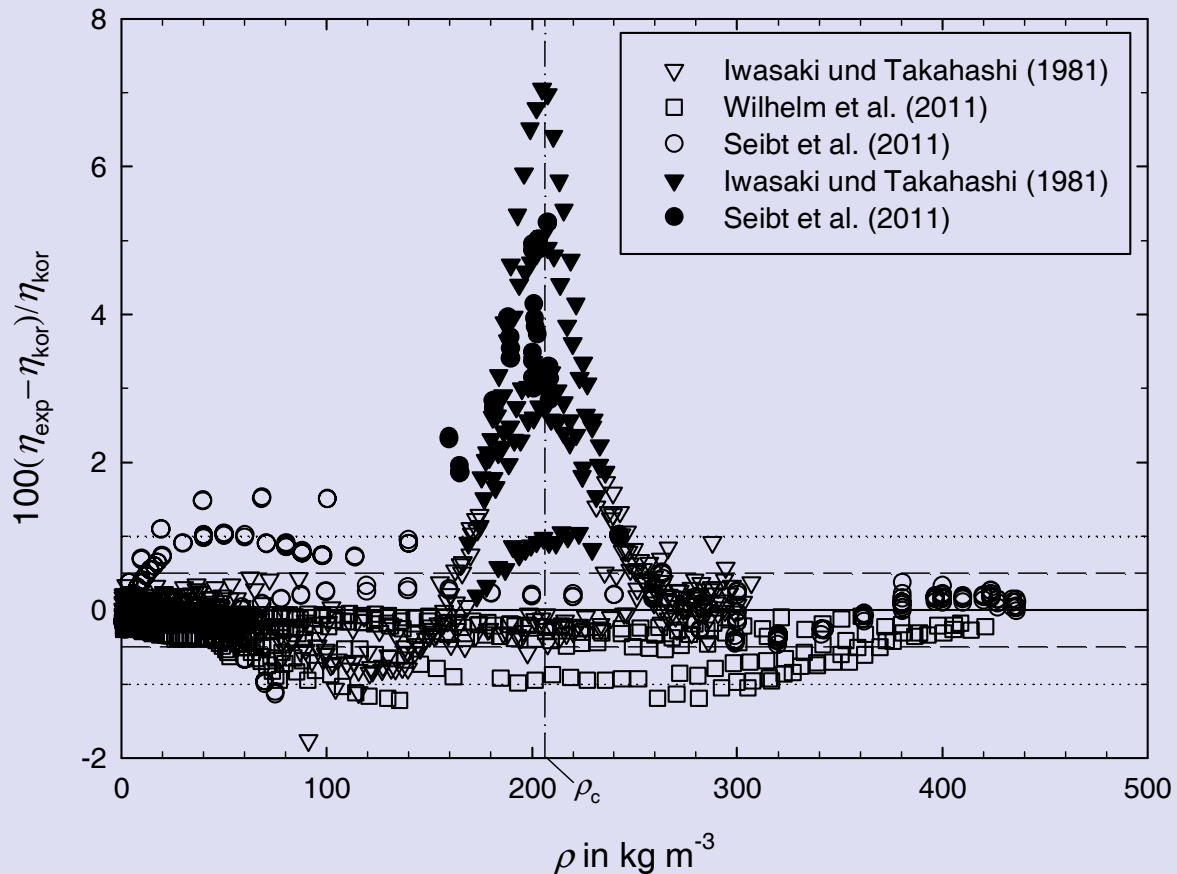
E. Vogel, S. Herrmann, R. Span

Viskositätszustandsfläche für Ethan

TDK 2013, 8. Oktober 2013, S. 9

Ethan – p, T -Diagramm mit Verteilung der Primärdaten

Ethan – Vorläufige Korrelation ohne kritische Erhöhung



E. Vogel, S. Herrmann, R. Span

Viskositätszustandsfläche für Ethan

TDK 2013, 8. Oktober 2013, S. 11

Kritische Erhöhung nach Bhattacharjee *et al.* (1981)¹⁴

- Die Viskosität η divergiert asymptotisch am kritischen Punkt gemäß:

$$\eta \approx \eta_g (Q_0 \xi)^{z_\eta}.$$

- Die kritische Erhöhung der Viskosität repräsentiert eine multiplikative Anomalie:

$$\eta_c = \eta_g [(Q_0 \xi)^{z_\eta} - 1].$$

- Eine Übergangsfunktion wird benötigt → vollständige Lösung von Olchowy und Sengers (1988) für Modenkopplungstheorie:

$$\eta_c = \eta_g [\exp(z_\eta H) - 1].$$

- Vereinfachte Gleichungen von Bhattacharjee *et al.* 1981 veröffentlicht → kürzlich für IAPWS-Wasser-Standard (Huber *et al.*, 2009) benutzt:

$$\eta = \eta_g \exp(z_\eta Y), \quad \eta_c = \eta_g [\exp(z_\eta Y) - 1].$$

¹⁴ Bhattacharjee, J. K.; Ferrell, R. A.; Basu, R. S.; Sengers, J. V., *Phys. Rev. A* **24**, 1469-1475 (1981).

Kritische Erhöhung nach Bhattacharjee *et al.* (1981)

$$Y = \frac{1}{12} \sin(3\psi_D) - \frac{1}{4q_C\xi} \sin(2\psi_D) + \frac{1}{(q_C\xi)^2} \left[1 - \frac{5}{4}(q_C\xi)^2 \right] \sin(\psi_D) - \frac{1}{(q_C\xi)^3} \left\{ \left[1 - \frac{3}{2}(q_C\xi)^2 \right] \psi_D - |(q_C\xi)^2 - 1|^{\frac{3}{2}} L(w) \right\}$$

$$\psi_D = \arccos \left\{ [1 + (q_D\xi)^2]^{-\frac{1}{2}} \right\}$$

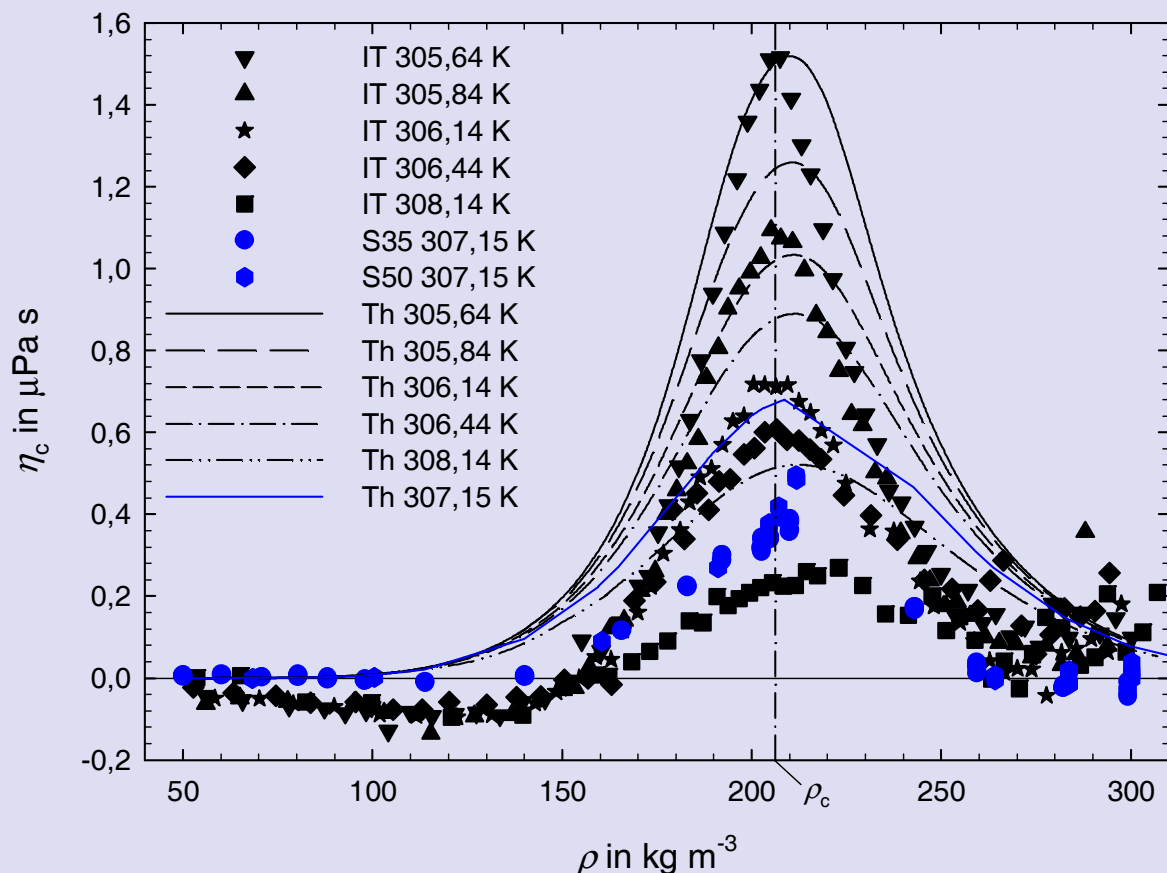
$$L(w) = \ln \frac{1+w}{1-w} \quad \text{für } q_C\xi > 1, \quad L(w) = 2 \arctan |w| \quad \text{für } q_C\xi \leq 1$$

$$w = \left| \frac{q_C\xi - 1}{q_C\xi + 1} \right|^{\frac{1}{2}} \tan \left(\frac{\psi_D}{2} \right)$$

$$q_C = \frac{k_B T_c^2}{16 \eta_{b,c} \lambda_{b,c} \rho_c} \frac{\Gamma_0}{\xi_0^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{\rho=\rho_c}^2$$

$$\xi = \xi_0 \left(\frac{\Delta \bar{\chi}}{\Gamma_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}, \quad \Delta \bar{\chi} = \bar{\chi}(T, \rho) - \bar{\chi}(T_r, \rho) \frac{T_r}{T}$$

Kritische Erhöhung – Vergleich Theorie - Experiment



Viskositätszustandsfläche für Ethan

- Reduzierte Größen: $\theta = \frac{T_c}{T}$, $\delta = \frac{\rho}{\rho_c}$
- Termvorrat für Strukturoptimierungsverfahren

$$\frac{\eta_{\text{Vorrat}}(T, \rho)}{\mu\text{Pa s}} = \frac{\eta_0(T)}{\mu\text{Pa s}} A_0 + \sum_{i=0}^8 \sum_{j=1}^{20} A_{ij} \theta^i \delta^j + \sum_{k=0}^5 \sum_{l=1}^5 A_{kl} \theta^k \delta^l e^{-\delta} + \sum_{m=0}^1 A_m \theta \delta \mu_m e^{-\beta_m (\delta - \gamma_m)^2 - \varepsilon_m |\theta - \zeta_m|}$$

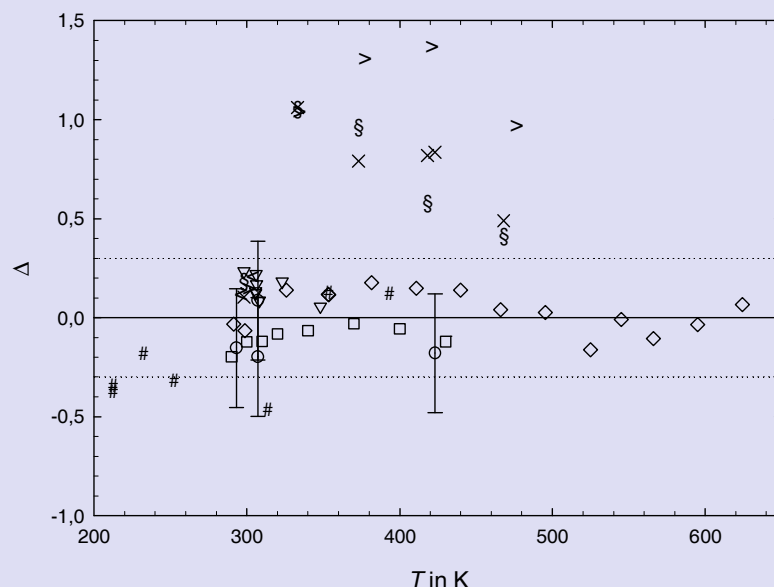
- Korrelationsgleichung für Ethan

$$\frac{\eta_{\text{kor, C}_2\text{H}_6}(T, \rho)}{\mu\text{Pa s}} = \sum_{i=1}^9 A_i \theta^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=10}^{11} A_i \theta^{t_i} \delta^{d_i} e^{-\delta} + \sum_{i=12}^{13} A_i \theta \delta e^{-\beta_i (\delta - 1)^2 - \varepsilon_i |\theta - 1|}$$

Vergleich Korrelation - Experiment

Korrelation im Limit von Nulldichte

- Übereinstimmung innerhalb experimenteller Unsicherheiten
- Fehlerbalken: $\pm 0,3\%$



$$\Delta = 100 \frac{\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}}}{\eta_{\text{kor}}}$$

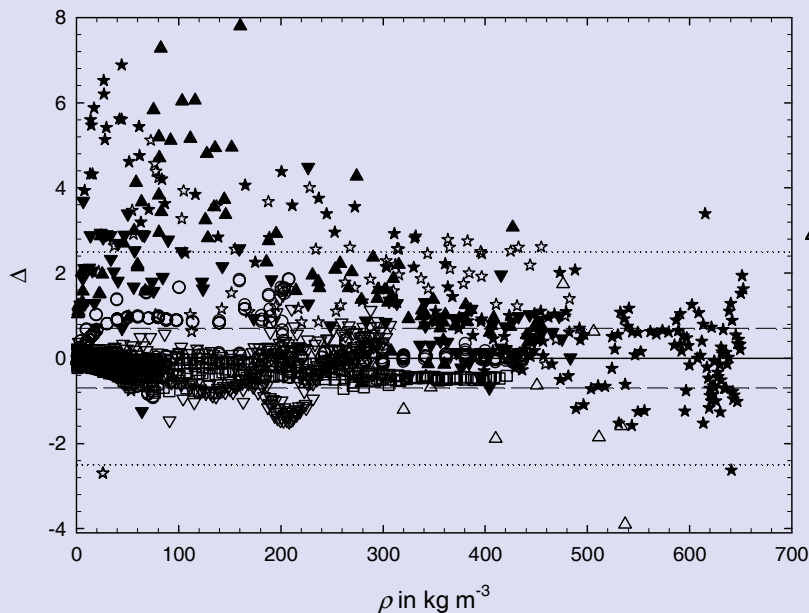
$\nabla, \#, \diamond, \square, \circ$ experimentelle Daten im Limit von Nulldichte

$<, >, \S, \times$ experimentelle Daten bei Atmosphärendruck

Vergleich Korrelation - Experiment

Korrelation im fluiden Gebiet

- Neue und neu ausgewertete Daten dominieren
- Große Abweichungen bei kleinen Dichten für bisherige Primärdaten
- Abweichungen der Daten im kritischen Gebiet $< \pm 2\%$



$$\Delta = 100 \frac{\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}}}{\eta_{\text{kor}}}$$

$\Delta, \nabla, \blacktriangle, \star, \star$ experimentelle Daten

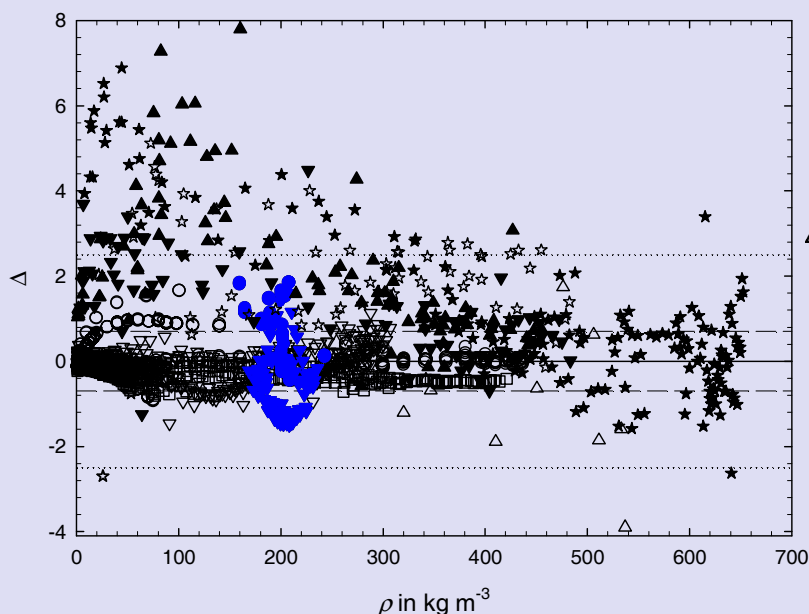
∇, \square neu ausgewertete experimentelle Daten

\circ neue experimentelle Daten

Vergleich Korrelation - Experiment

Korrelation im fluiden Gebiet

- Neue und neu ausgewertete Daten dominieren
- Große Abweichungen bei kleinen Dichten für bisherige Primärdaten
- Abweichungen der Daten im kritischen Gebiet $< \pm 2\%$



$$\Delta = 100 \frac{\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}}}{\eta_{\text{kor}}}$$

$\Delta, \nabla, \blacktriangle, \star, \star$ experimentelle Daten

∇, \square neu ausgewertete experimentelle Daten

\circ neue experimentelle Daten

Schlussfolgerungen und Ausblick

- Auf Grundlage neuer präziser experimenteller Viskositätsdaten und einer verbesserten Analyse älterer Daten für Ethan wurde eine neue Viskositätszustandsfläche generiert.
 - Als Verfahren wurde die Strukturoptimierung nach Setzmann und Wagner (Ruhr-Universität Bochum) eingesetzt.
 - Die kritische Erhöhung wurde in Übereinstimmung mit dem Ansatz nach Bhattarcharjee *et al.* (1981) berücksichtigt.
-
- Anwendung auf Propan, n-Butan und Isobutan
- für diese Fluide liegen ebenfalls genaue Messungen mit dem Schwingdrahtviskosimeter, auch im nahe kritischen Gebiet, vor