

Eine neue Referenzgleichung für die Viskosität von Isobutan

Sebastian Herrmann¹, Hans-Joachim Kretzschmar¹, Eckhard Vogel²

¹Hochschule Zittau/Görlitz, Fachgebiet Technische Thermodynamik, Zittau

²Universität Rostock, Institut für Chemie, Rostock

Thermodynamik-Kolloquium 2018

26.–28. September 2018, Universität Kassel, Kassel



Gliederung

- 1 Motivation
- 2 Methodik und Theorie
 - Strukturoptimierungsverfahren
 - Auswahl primärer Datensätze
 - Wahl der Terme für die verschiedenen fluiden Bereiche
- 3 Ergebnisse und Vergleiche
 - Neue Viskositätsformulation
 - Viskosität im Limit von Nulldichte und bei kleinen Dichten
 - Viskosität im fluiden Gebiet
- 4 Zusammenfassung und Ausblick

Motivation – Konsistenzprobleme und kritisches Gebiet

Isobutan: ZGL und η – inkonsistent

- In REFPROP¹ empfohlene Korrelationen
 - ZGL Bücker und Wagner (2006)²
 - η Vogel *et al.* (2000)³
- Charakterisierung
 - ZGL klassische Referenz-ZGL, mit Strukturoptimierung erstellt
 - η Nutzung einer veralteten MBWR-ZGL

Kritisches Gebiet

- ZGL klassisch mit Beschreibung des kritischen Gebiets, keine zusätzliche Übergangs-ZGL nötig
- η keine Berücksichtigung der kritischen Erhöhung bei Vogel *et al.*

¹ Lemmon, E. W.; Bell, I. H.; Huber, M. L.; McLinden, M. O.: Standard Reference Data Program, National Institute of Standards und Technology, Boulder, CO, USA (2018).

² Bücker, D.; Wagner, W.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 929-1019 (2006).

³ Vogel, E.; Küchenmeister, C.; Bich, E.: *Int. J. Thermophys.*, **21**, 343-356 (2000).

Isobutan – Strukturoptimierung als Korrelationsmethode

Auswahlkriterien für geeignetes Verfahren

- Kombination verschiedener Terme
- Nutzung einer zuverlässigen experimentellen Datenbasis
- Anwendung einer einfachen funktionalen Abhängigkeit, z. B. $\eta = \eta(T, \rho)$

Ablauf

- Beurteilung und Klassifizierung aller verfügbaren Viskositätsdaten
- Auswahl geeigneter Terme für gesamten fluiden Zustandsbereich einschließlich des nahe-kritischen Gebiets
- Beurteilung der Ergebniskorrelation anhand statistischer Parameter und Wiedergabe der experimentellen Daten

Residual quantity concept – Restgrößenkonzept

- Viskosität aus verschiedenen additiven Anteilen zusammengesetzt

$$\eta = \eta_0(\tau) + \underbrace{\eta_1(\tau)\delta + \eta_h(\tau, \delta)}_{\eta_{\text{Res}}(\tau, \delta)} + \eta_c(\tau, \delta) \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{T_c}{T}, \quad \delta = \frac{\rho}{\rho_c}$$

Isobutan – Primäre experimentelle Viskositätsdaten

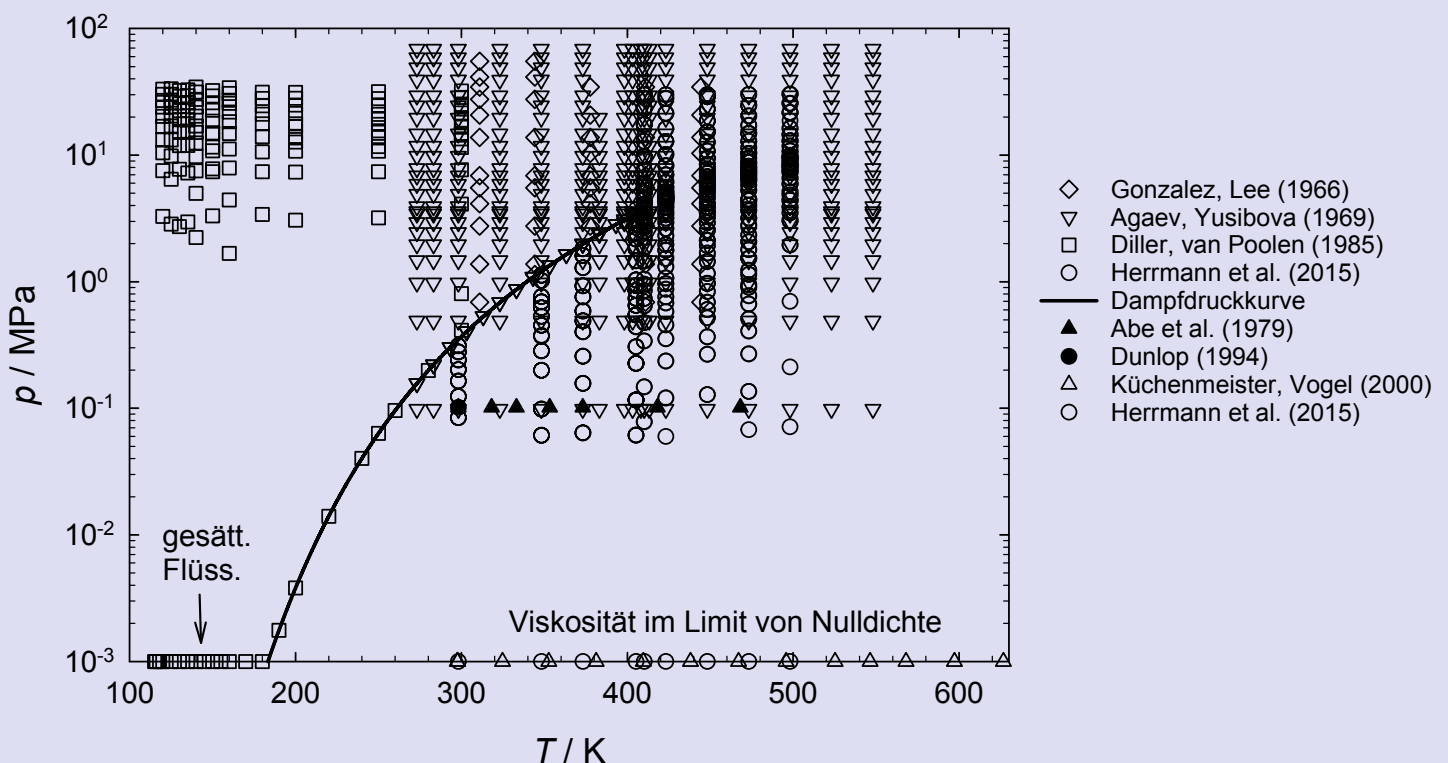
Autoren	Jahr	Methode ⁴	Anzahl der Messwerte	T K	ρ kg m ⁻³	$\Delta\eta/\eta$ %
Küchenmeister und Vogel	2000 ⁵	SS	14	298–627	0	0,3
Herrmann <i>et al.</i>	2015	SD	9	298–498	0	0,3
Abe <i>et al.</i>	1979	SS	7 ⁶	298–468	1,5–2,4	0,4–1,0
Dunlop	1994	K	1 ⁶	298	2,4	0,5
Gonzalez und Lee	1966	K	47	311–444	11–608	2,5
Agaev und Yusibova	1969	K	452	273–548	1,3–645	4,0
Diller und van Poolen	1985	SQ	141	115–300	548–748	2,5
Herrmann <i>et al.</i>	2015	SD	567	298–498	1,0–497	0,5

⁴ K, Kapillare; SQ, Schwingquarz; SS, Schwingscheibe; SD, Schwingdraht

⁵ neu bewertete Daten von Herrmann und Vogel (2018)

⁶ Datensatz nicht für Erstellung der neuen Viskositätsformulation genutzt.

Isobutan – p, T -Diagramm mit primären experimentellen Daten



Isobutan – Terme für η_0 und η_1

- Beiträge der Viskosität im Limit von Nulldichte η_0 und der Anfangsdichteabhängigkeit η_1 separat korreliert
- Reduzierte Größen: $\tau = \frac{T_c}{T}$, $\delta = \frac{\rho}{\rho_c}$
- Termvorrat für separate Korrelation der Viskosität im Limit von Nulldichte:

$$\eta_{0, \text{Termvorrat}}(\tau) = \frac{A_{VF,0}}{\tau^{1/2} \langle \sum_{j=-2}^2 \sum_{i=0}^3 A_{ij,0} (T_c/\tau)^{j/2} \{ \exp [(T_c/\tau)^{1/3}] \}^{-i} \rangle}. \text{ Erg. : 3 von 20 Termen.}$$

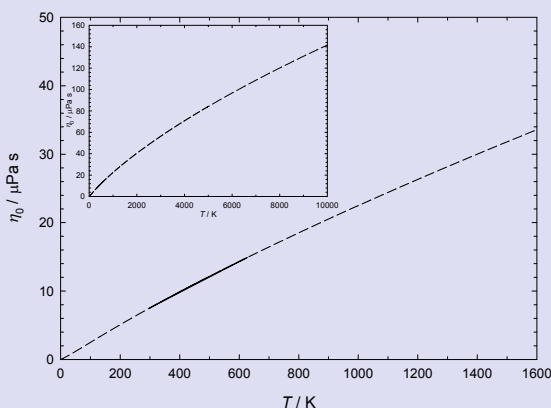
→ Extrapolation von $\eta_0(\tau)$ abwärts bis 0 K und aufwärts bis 10000 K physikalisch sinnvoll

Isobutan – Terme für η_0 und η_1

- Beiträge der Viskosität im Limit von Nulldichte η_0 und der Anfangsdichteabhängigkeit η_1 separat korreliert
- Reduzierte Größen: $\tau = \frac{T_c}{T}$, $\delta = \frac{\rho}{\rho_c}$
- Termvorrat für separate Korrelation der Viskosität im Limit von Nulldichte:

$$\eta_{0, \text{Termvorrat}}(\tau) = \frac{A_{VF,0}}{\tau^{1/2} \langle \sum_{j=-2}^2 \sum_{i=0}^3 A_{ij,0} (T_c/\tau)^{j/2} \{ \exp [(T_c/\tau)^{1/3}] \}^{-i} \rangle}. \text{ Erg. : 3 von 20 Termen.}$$

→ Extrapolation von $\eta_0(\tau)$ abwärts bis 0 K und aufwärts bis 10000 K physikalisch sinnvoll



— Temperaturbereich der experimentellen Daten
 - - - extrapolierte Temperaturbereich

Isobutan – Terme für η_0 und η_1

- Separate Anfangsdichteabhängigkeit η_1 : Rainwater-Friend-Theorie^{7,8} mit Korrelation für zweiten Viskositätsvirialkoeffizienten B_η von Vogel *et al.* (1998)⁹:

$$\eta_1(\tau) = \eta_0(\tau) A_{VF,1} \left[\sum_{k=0}^6 A_{k,1}(\tau)^{0,25k} + A_{7,1} \tau^{2,5} + A_{8,1} \tau^{5,5} \right].$$

- Experimentelle Daten für B_η^* und η_1 von Küchenmeister und Vogel¹⁰ sowie von Herrmann *et al.*¹¹ zur Bestimmung von ε/k_B und σ genutzt, um Koeffizienten $A_{1,k}$ zu berechnen

⁷ Friend, D. G.; Rainwater, J. C.: *Chem. Phys. Lett.* **107**, 590-594 (1984).

⁸ Rainwater, J. C.; Friend, D. G.: *Phys. Rev. A* **36**, 4062-4066 (1987).

⁹ Vogel, E.; Küchenmeister, C.; Bich, E.; Laesecke, A.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 947-970 (1998).

¹⁰ Herrmann, S.; Vogel, E.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, neu ausgewertet und eingereicht (2018).

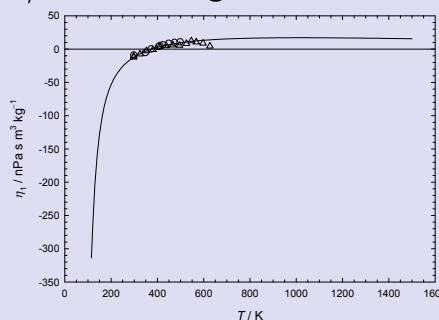
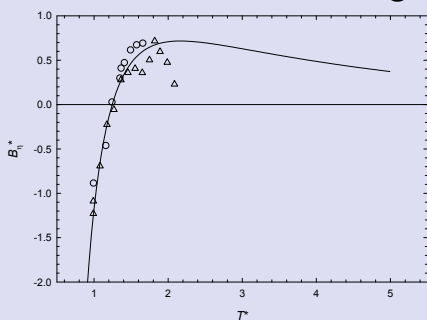
¹¹ Herrmann, S.; Hassel, E.; Vogel, E.: *AIChE J.*, **61**, 3116-3137 (2015).

Isobutan – Terme für η_0 und η_1

- Separate Anfangsdichteabhängigkeit η_1 : Rainwater-Friend-Theorie^{7,8} mit Korrelation für zweiten Viskositätsvirialkoeffizienten B_η von Vogel *et al.* (1998)⁹:

$$\eta_1(\tau) = \eta_0(\tau) A_{VF,1} \left[\sum_{k=0}^6 A_{k,1}(\tau)^{0,25k} + A_{7,1} \tau^{2,5} + A_{8,1} \tau^{5,5} \right].$$

- Experimentelle Daten für B_η^* und η_1 von Küchenmeister und Vogel¹⁰ sowie von Herrmann *et al.*¹¹ zur Bestimmung von ε/k_B und σ genutzt, um Koeffizienten $A_{1,k}$ zu berechnen



- berechnete Werte
- △ Küchenmeister und Vogel (neu ausgewertet 2018)
- Herrmann *et al.* (2015)

⁷ Friend, D. G.; Rainwater, J. C.: *Chem. Phys. Lett.* **107**, 590-594 (1984).

⁸ Rainwater, J. C.; Friend, D. G.: *Phys. Rev. A* **36**, 4062-4066 (1987).

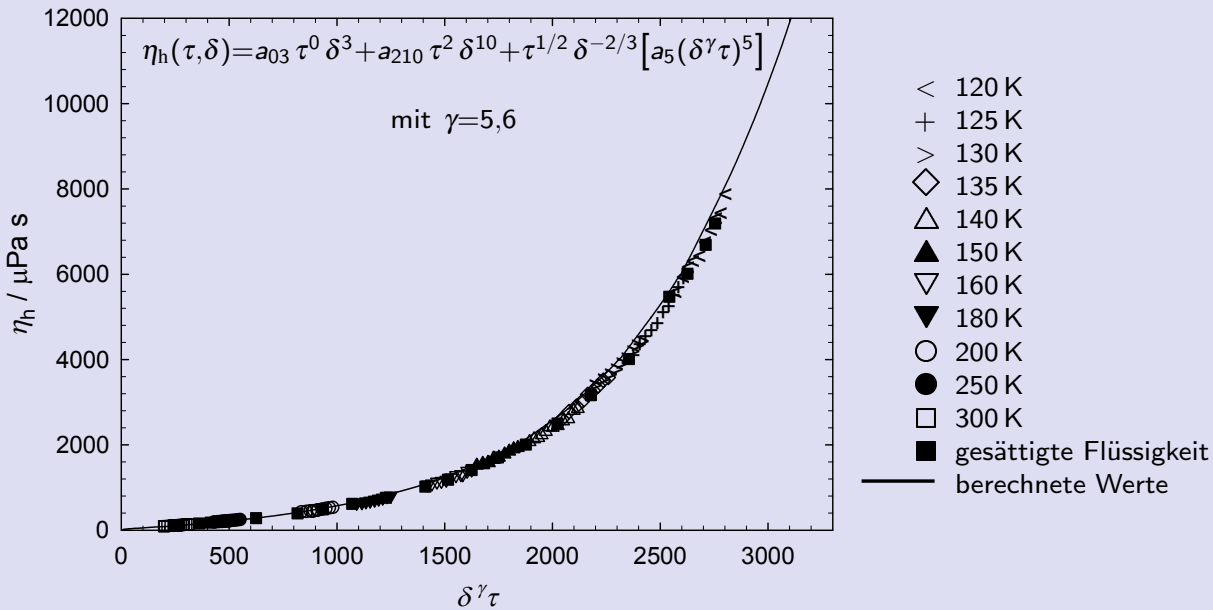
⁹ Vogel, E.; Küchenmeister, C.; Bich, E.; Laesecke, A.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 947-970 (1998).

¹⁰ Herrmann, S.; Vogel, E.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, neu ausgewertet und eingereicht (2018).

¹¹ Herrmann, S.; Hassel, E.; Vogel, E.: *AIChE J.*, **61**, 3116-3137 (2015).

Isobutan – Thermodynamische Skalierung bei höheren Dichten

- Viskosität durch eine Variable ρ^γ/T beschreibbar anstelle getrennter Variablen ρ und T
- Skalierungsexponent γ wurde separat bestimmt, für Isobutan $\gamma=5,6$ gewählt
- δ, τ für höhere Dichteterme in unbekannter Funktion $G(\delta^\gamma\tau)$, an exp. Daten angepasst¹²

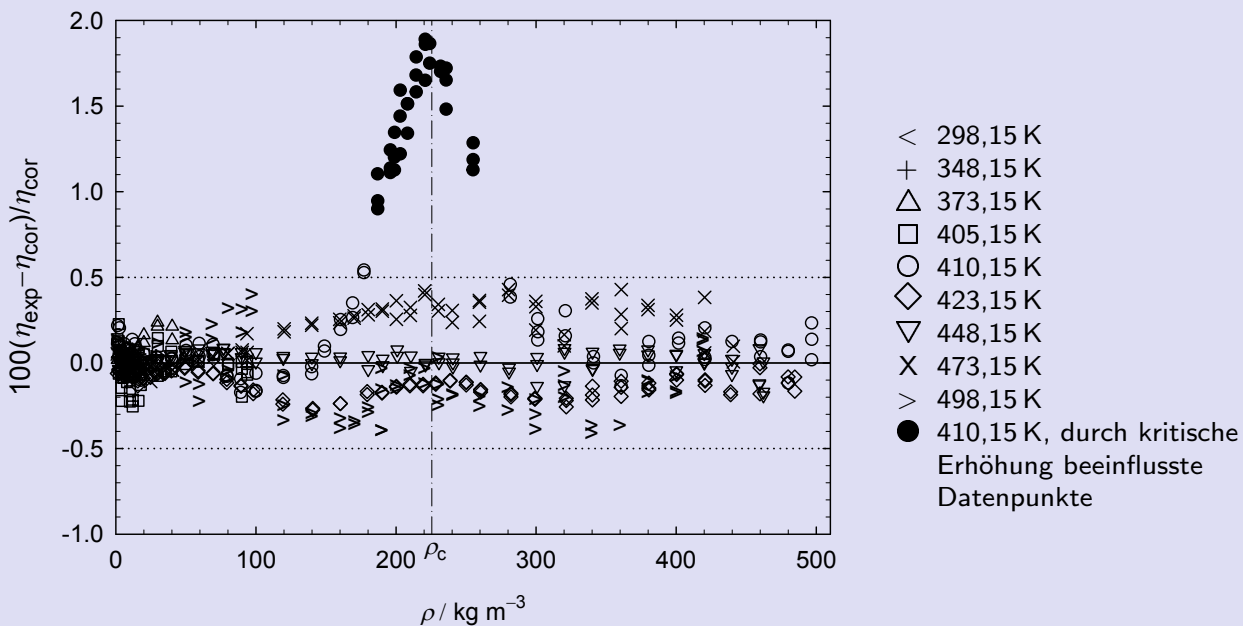


¹² Diller, D. E.; van Poolen, L. J.: *Int. J. Thermophys.* **6**, 43-62 (1985).

Isobutan – Kritische Erhöhung der Viskosität

Neue Daten von Herrmann *et al.* (2015)¹³ verglichen mit Werten einer vorläufigen Korrelation

- Abweichungen bis zu +1,9 % nahe der kritischen Dichte ($\rho_c = 225,5 \text{ kg m}^{-3}$)



¹³ Herrmann, S.; Hassel, E.; Vogel, E.: *AIChE J.*, **61**, 3116-3137 (2015).

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

- Viskosität η – Divergenz am kritischen Punkt:

$$\eta \approx \eta_b (Q_0 \xi)^{z_\eta} \quad \text{mit} \quad \eta_b = \eta_0 + \eta_{\text{Res.}}$$

- Kritische Erhöhung durch multiplikativen Term beschreibbar:

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

- Übergangsfunktion notwendig \rightarrow Nutzung der Mode-Coupling-Theorie mit bereits bekannter vereinfachter geschlossener Lösung von Bhattacharjee *et al.* (1981) \rightarrow z. B. für IAPWS- η -Gleichung von Wasser verwendet (Huber *et al.*, 2009¹⁵):

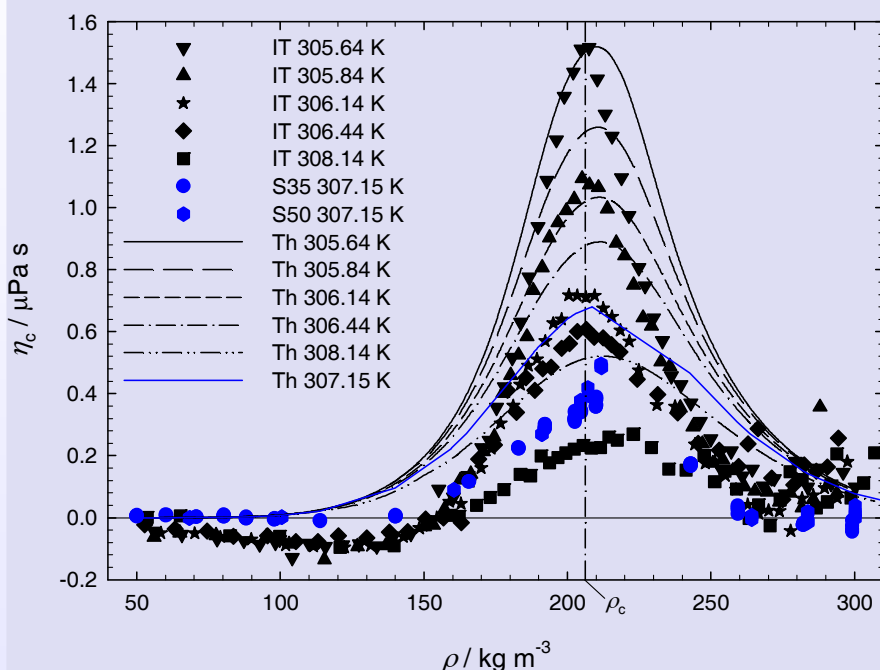
$$\eta_c = \eta_b [\exp(z_\eta Y) - 1] .$$

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

¹⁵ Huber, M. L.; Perkins, R. A.; Laesecke, A.; Friend, D. G.; Sengers, J. V.; Assael, M. J.; Metaxa, I. M.; Vogel, E.; Mares, R.; Miyagawa, K.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **38**, 101-125 (2009).

Kritische Erhöhung der Viskosität

Ethan: Vergleich Theorie und Experiment



- Theorie: Divergenz am kritischen Punkt
- Lösung nach Bhattacharjee *et al.*: endliche Viskositätswerte bis zum kritischen Punkt
- \rightarrow gut nutzbar für ingenieurtechnische Anwendung
- \rightarrow Entwicklung von Termen zur Nutzung mit dem Strukturoptimierungsverfahren
- \rightarrow Terme anhand experimenteller Daten angepasst

T_c : 305,322 K

IT Iwasaki und Takahashi (1981)¹⁶

S35 Seibt *et al.* (2011)¹⁷,
Reinheit der Probe: 3.5

S50 Seibt *et al.* (2011),
Reinheit der Probe: 5.0

Th Kurven: berechnete Werte nach
Bhattacharjee *et al.* (1981)

¹⁶ Iwasaki, H.; Takahashi, M.: *J. Chem. Phys.* **74**, 1930-1943 (1981).

¹⁷ Seibt, D.; Voß, K.; Herrmann, S.; Vogel, E.; Hassel, E.: *J. Chem. Eng. Data* **56**, 1476-1493 (2011).

Viskositätsformulation für Isobutan

Residual quantity concept – Restgrößenkonzept

- Viskosität aus verschiedenen additiven Anteilen zusammengesetzt

$$\eta = \eta_0(\tau) + \eta_1(\tau)\delta + \eta_h(\tau, \delta) + \eta_c(\tau, \delta).$$

Termvorrat für höhere Dichten und das kritische Gebiet

- Reduzierte Größen: $\tau = \frac{T_c}{T}$, $\delta = \frac{\rho}{\rho_c}$
- Termvorrat für Anteile η_h und η_c :

$$\begin{aligned} \eta_h(\tau, \delta) + \eta_c(\tau, \delta) &= \sum_{i=0}^5 \sum_{j=2}^{10} A_{ij} \tau^i \delta^j + \tau^{1/2} \delta^{-2/3} \left[\sum_{k=1}^5 A_k (\delta^\gamma \tau)^k \right] && \leftarrow \eta_h \\ &+ \sum_{m=0}^1 A_m \tau \delta \mu_m e^{-\beta_m (\delta - \gamma_m)^2 - \varepsilon_m |\tau - \zeta_m|}. && \leftarrow \eta_c \end{aligned}$$

Viskositätsformulation für Isobutan

Ergebnis für die Viskosität von Isobutan

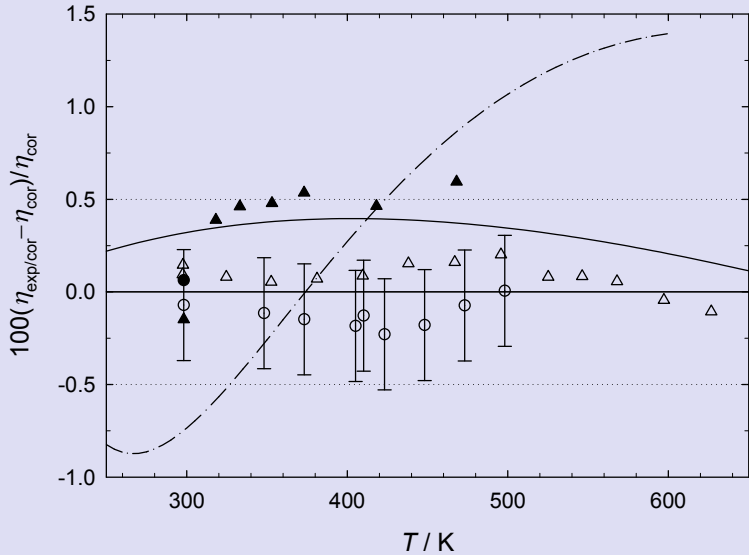
- Reduzierte Größen: $\tau = \frac{T_c}{T}$, $\delta = \frac{\rho}{\rho_c}$
- Zunächst separate Lösungen für Viskosität im Limit von Nulldichte η_0 und Anfangsdichteabhängigkeit η_1
- Gesamtergebnis mit Strukturoptimierungsverfahren einschließlich Bereich höherer Dichten und kritischem Gebiet

$$\begin{aligned} \eta_{\text{cor}, i-\text{C}_4\text{H}_{10}}(\tau, \delta) &= \frac{A_{\text{VF},0}}{\tau^{1/2} [A_{0,0} \tau^{1/2} (T_c)^{-1/2} + A_{1,0} + A_{2,0} e^{-(T_c/\tau)^{1/3}}]} \\ &\times \left\{ 1 + A_{\text{VF},1} \left[\sum_{k=0}^6 A_{k,1} (\tau)^{0,25k} + A_{7,1} \tau^{2,5} + A_{8,1} \tau^{5,5} \right] \delta \right\} \\ &+ \sum_{i=1}^{10} A_i \tau^i \delta^i + \tau^{1/2} \delta^{-2/3} A_{11} (\delta^{5,6} \tau)^4 \\ &+ \sum_{i=12}^{13} A_i \tau \delta e^{-\beta_i (\delta - 1)^2 - \varepsilon_i |\tau - 1|}. \end{aligned}$$

Vergleich Formulation zu Experiment und früheren Korrelationen

Viskosität im Limit von Nulldichte und bei kleinen Dichten

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



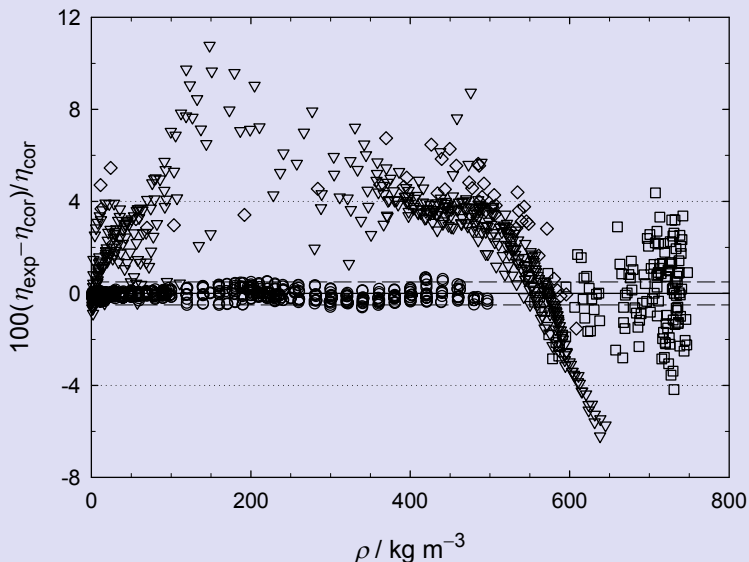
- \triangle, \circ Experimentelle Daten im Limit von Nulldichte
- \blacktriangle, \bullet Experimentelle Daten bei Atmosphärendruck
- · - Korrelation von Younglove und Ely (1987)¹⁸
- Korrelation von Vogel et al. (2000)

¹⁸ Younglove, B. A.; Ely, J. F.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 577-798 (1987).

Vergleich Formulation zu Experiment

Viskosität im fluiden Gebiet

- Neue Daten sind dominant
- Größere Abweichungen bei niedrigen und hohen Dichten für frühere Daten

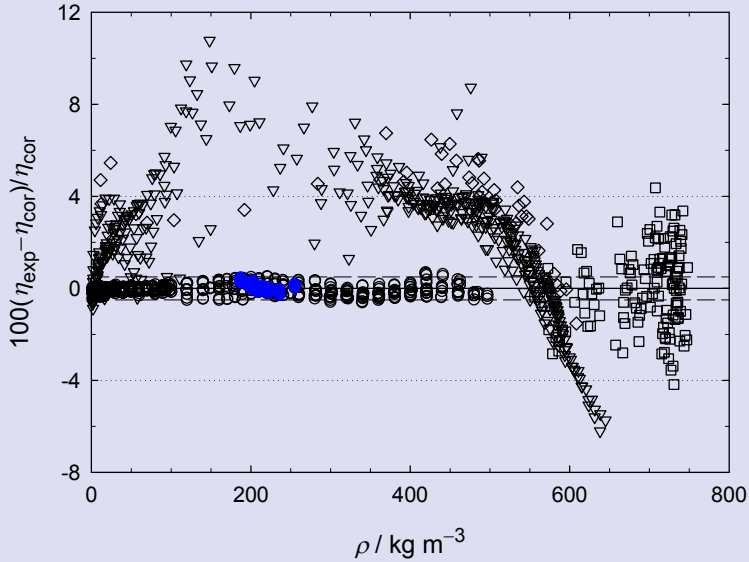


- $\nabla, \diamond, \square$ frühere experimentelle Daten
- \circ neue experimentelle Daten
- \bullet experimentelle Daten im nahe-kritischen Gebiet

Vergleich Formulation zu Experiment

Viskosität im fluiden Gebiet

- Neue Daten sind dominant
- Größere Abweichungen bei niedrigen und hohen Dichten für frühere Daten

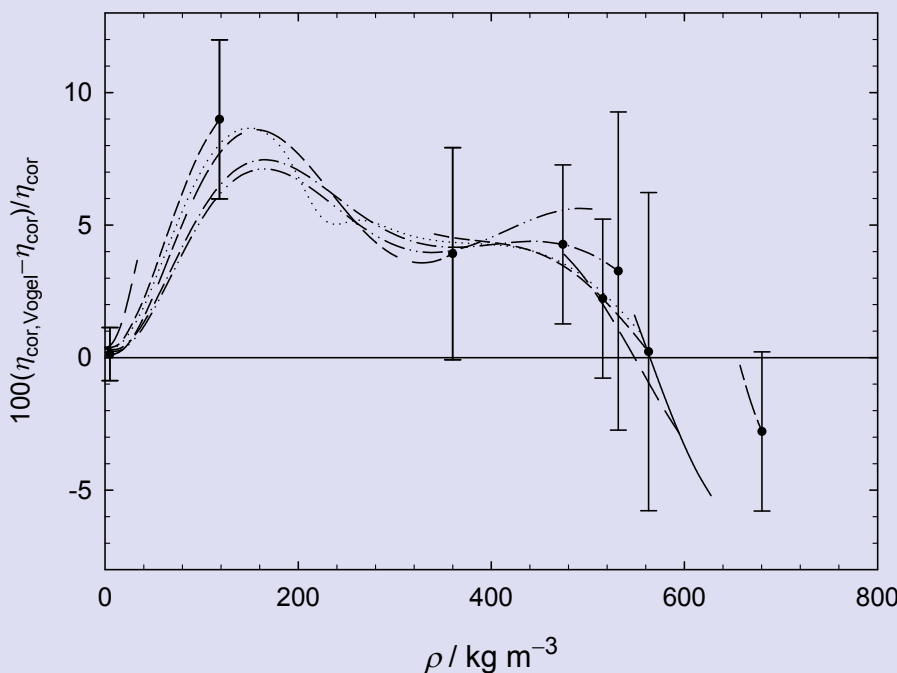


- ▽, ◇, □ frühere experimentelle Daten
- neue experimentelle Daten
- experimentelle Daten im nahe-kritischen Gebiet

Vergleich der berechneten Werte zu Literaturwerten

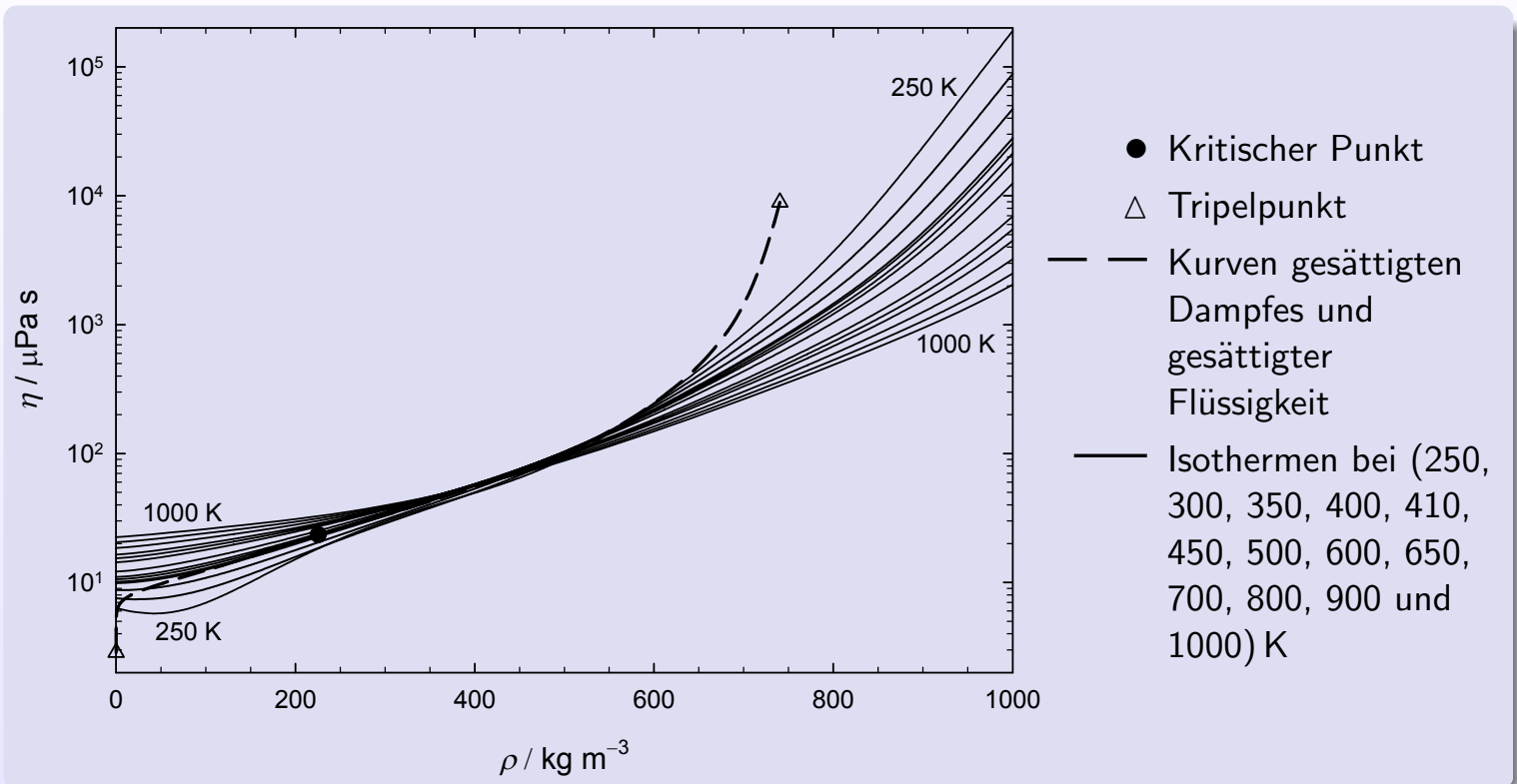
Viskositätskorrelation von Vogel *et al.* (2000)

- Fehlerbalken: Unsicherheit der früheren Korrelation von Vogel *et al.*



- 200 K
- 300 K
- - 350 K
- - 400 K
- ... 410 K
- - 450 K
- · - 500 K
- - - 600 K

Isobutan – Viskositätsisothermen als Funktion der Dichte ρ



Zusammenfassung und Ausblick

- Eine neue Viskositätsformulation für Isobutan wurde unter Nutzung neuer experimenteller Viskositätsdaten erstellt
- Das Strukturoptimierungsverfahren von Setzmann und Wagner (Ruhr-Universität Bochum) wurde eingesetzt
- Die Viskosität wurde als Funktion $\eta(\tau, \delta)$ korreliert
- Die Viskosität im Limit von Nulldichte und die Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität wurden separat behandelt
- Die Thermodynamische Skalierung wurde für den Bereich hoher Dichten genutzt, der Skalierungsexponent γ wurde bestimmt
- Die kritische Erhöhung wurde anhand neuer exp. Daten von Herrmann *et al.* berücksichtigt
 Theorie: Divergenz am kritischen Punkt
 Formulation: Endliche Werte am kritischen Punkt aufgrund zugrunde gelegter experimenteller Daten im nahe-kritischen Bereich
- Untersuchung weiterer Fluide, für die neue experimentelle Daten in der Literatur verfügbar sind

Zusammenfassung und Ausblick

- Eine neue Viskositätsformulation für Isobutan wurde unter Nutzung neuer experimenteller Viskositätsdaten erstellt
- Das Strukturoptimierungsverfahren von Setzmann und Wagner (Ruhr-Universität Bochum) wurde eingesetzt
- Die Viskosität wurde als Funktion $\eta(\tau, \delta)$ korreliert
- Die Viskosität im Limit von Nulldichte und die Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität wurden separat behandelt
- Die Thermodynamische Skalierung wurde für den Bereich hoher Dichten genutzt, der Skalierungsexponent γ wurde bestimmt
- Die kritische Erhöhung wurde anhand neuer exp. Daten von Herrmann *et al.* berücksichtigt
Theorie: Divergenz am kritischen Punkt
Formulation: Endliche Werte am kritischen Punkt aufgrund zugrunde gelegter experimenteller Daten im nahe-kritischen Bereich
- Untersuchung weiterer Fluide, für die neue experimentelle Daten in der Literatur verfügbar sind