Messungen an n- und Isobutan mit einem Schwingdrahtviskosimeter und Generierung ihrer Viskositätszustandsflächen mit einem Strukturoptimierungsverfahren

S. Herrmann[1,3], E. Vogel[2], E. Hassel[3], R. Span[4]

[1]Fachgebiet Technische Thermodynamik, Hochschule Zittau/Görlitz

[2]Institut für Chemie, Universität Rostock

[3]Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Universität Rostock

[4]Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum

Symposium on Thermophysical Properties of Fluids

14. September 2012, Zittau

Hochschule Zittau/Görlitz UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Studienstiftung des deutschen Volkes

Universität Rostock Traditio et Innovatio

Gliederung

1. Motivation und Aufgabenstellung
2. Viskositätsmessung
   - Schwingdrahtviskosimeter
   - Dichtemessverfahren
   - Messanlage
   - Messergebnisse und Vergleiche
3. Strukturoptimierungsverfahren
   - Theorie
   - Wahl der Variablen
   - Wahl der Terme
   - Ergebnisse und Vergleiche
4. Schlussfolgerungen und Ausblick

Motivation und Aufgabenstellung

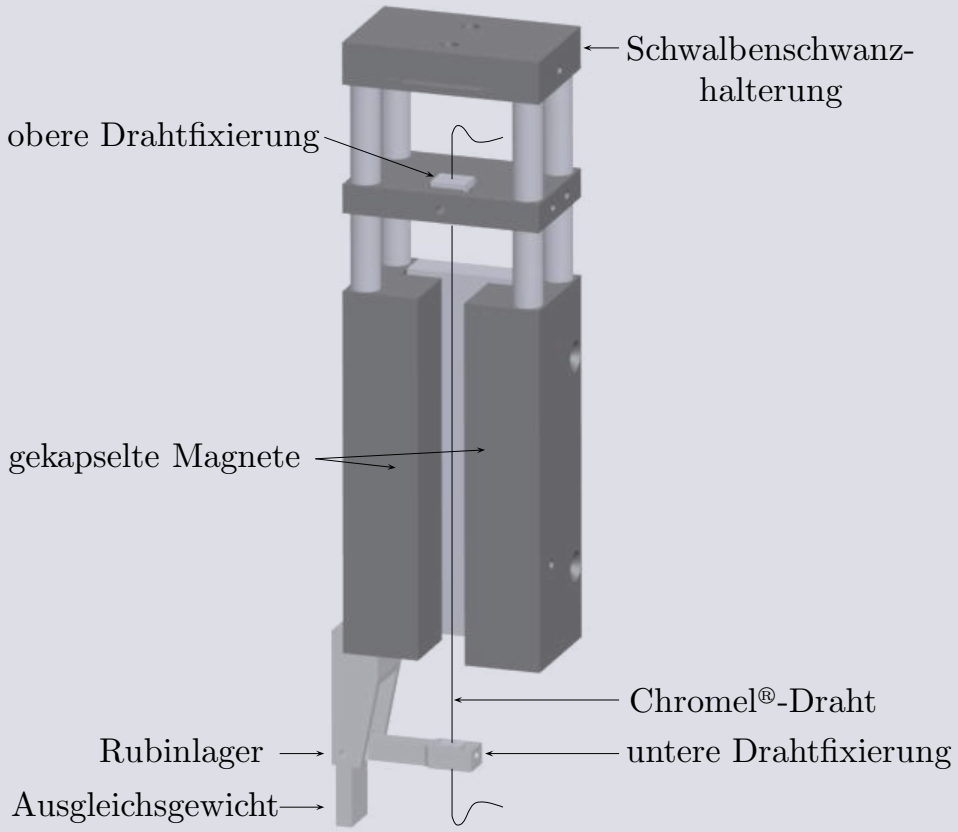
Motivation

- n-Butan und Isobutan – industriell und ökologisch wichtige Fluide

Aufgabenstellung

- Messung präziser $\eta\rho T$-Daten in großen Temperatur- und Druckbereichen und im nahe kritischen Gebiet
- Generierung der Viskositätszustandsflächen für n-Butan und Isobutan unter Nutzung des Strukturoptimierungsverfahrens nach Setzmann und Wagner

Schwingdrahtviskosimeter



- Draht:
  $L_D = 9$ cm
  $f = 280$ Hz
  $D = 25\ \mu$m
  Ni90/Cr10
- Magnete:
  $L_M = 6$ cm
  Sm_2Co_{17}

Schwingdrahtviskosimeter

Messprinzip

1. Initiierung der Schwingung eines geklemmten Drahtes in einem homogenen Magnetfeld durch einen sinusförmigen Spannungspuls
2. Magnetische Induktion einer Spannung im sich bewegenden Draht
3. Detektion der gedämpften harmonischen Schwingung durch Messung der Spannung als Funktion der Zeit
4. Ermittlung des logarithmischen Dekrements und der Frequenz durch nichtlineares Anpassen
5. Iterative Berechnung der Viskosität unter Einbeziehung der unabhängig bestimmten Gasdichte

Kalibrierung

- Iterative Anpassung des Drahtradius durch Vergleich der Viskosität im Limit von Nulldichte einer Heliummessung mit theoretisch berechnetem Wert (Bich *et al.*, 2007)

Ein-Senkkörper-Dichtemessverfahren

Messprinzip

- Ein-Senkkörper-Dichtemessprinzip:
  Anwendung der Auftriebsmethode nach Archimedes
  (Ruhr-Universität Bochum, Brachthäuser *et al.*, 1993)
- Auftriebskraft auf den Senkkörper:
  Differenz zwischen Gewichtskraft des Körpers im Vakuum und der Summe von Gewichtskraft und Auftriebskraft im Fluid
- Kalibrierung der Waage und Ermittlung des Senkkörpervolumens
- Dichte des Fluids:

$$\rho = \frac{m_{\mathrm{S,Vak}}(T) - m_{\mathrm{S,Fluid}}(T,p)}{V_{\mathrm{S}}(T,p)}$$

- Magnetschwebekupplung (Lösch, 1987):
  berührungslose Kraftübertragung aus der Messzelle zur Waage, aufgestellt unter Umgebungsbedingungen

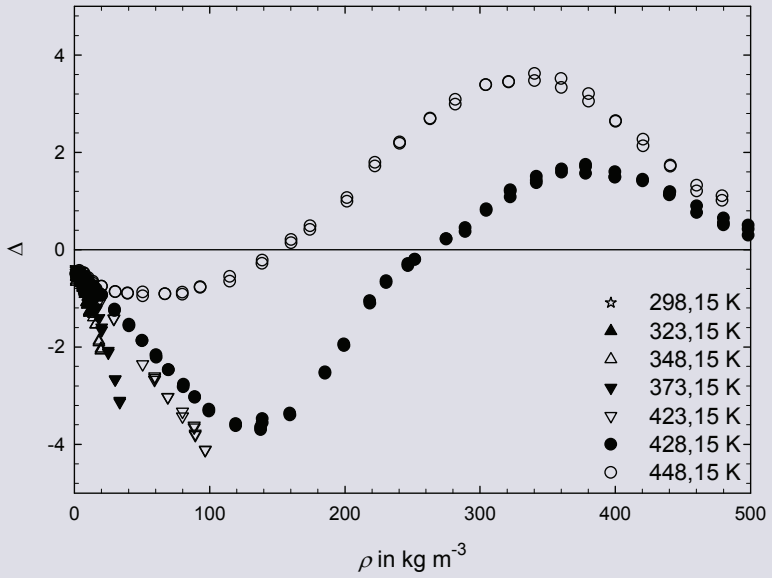
Kombinierte Viskositäts- und Dichtemessanlage

Messergebnisse und Vergleiche

Viskosität von n-Butan

Vergleich neuer experimenteller Daten mit $\Delta\eta/\eta \leq 0{,}5$ % zu η_{kor} von Vogel *et al.*[1]

- Abweichungen bis ± 4 %



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

$$T_{\mathrm{c}} = 425{,}125\ \mathrm{K}$$

$$p_{\mathrm{c}} = 3{,}796\ \mathrm{MPa}$$

$$\rho_{\mathrm{c}} = 228{,}0\ \mathrm{kg\ m^{-3}}$$

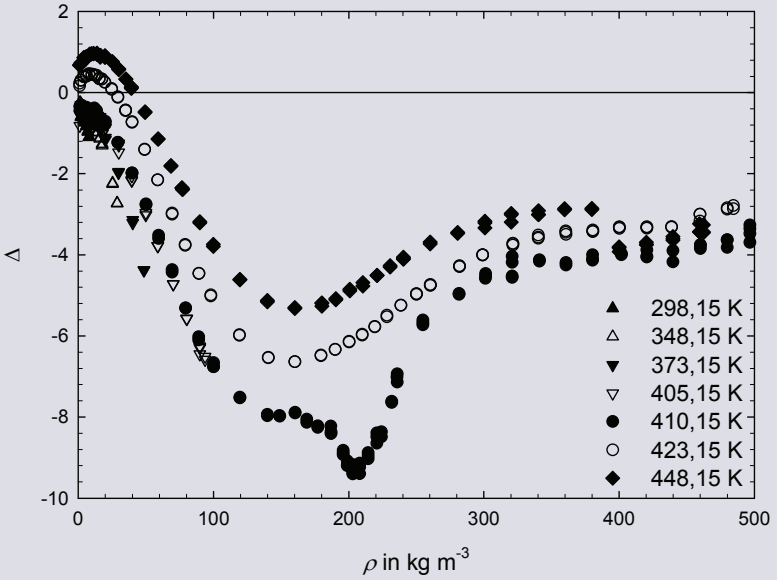
[1] Vogel, E.; Küchenmeister, C.; Bich, E.: *High Temp.-High Pressures* **31**, 173-186 (1999).

Messergebnisse und Vergleiche

Viskosität von Isobutan

Vergleich neuer experimenteller Daten mit $\Delta\eta/\eta \leq 0{,}5$ % zu η_{kor} von Vogel *et al.*[2]

- Abweichungen bis zu $-9{,}5$ %



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

$$T_c = 407{,}81\ \text{K}$$

$$p_c = 3{,}629\ \text{MPa}$$

$$\rho_c = 225{,}5\ \text{kg m}^{-3}$$

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

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 Propan[3] und R134a[4] $\rightarrow$ 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 exp. Daten

[3] Scalabrin, G.; Marchi, P.; Span, R.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 1415-1442 (2006).
[4] Scalabrin, G.; Marchi, P.; Span, R.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 839-868 (2006).

Theoretische Grundlagen

- mathematische Grundlage: "Maximum-Likelihood"-Prinzip nach Fisher[5]
- Voraussetzungen:
  - Messwerte: normalverteilt
  - Messfehler der Variablen: voneinander unabhängig
  - keine systematischen Messfehler
  - Schätzwerte für Varianzen von y und $\bar{x}$
  - Approximationsfehler: deutlich kleiner als Messfehler
- Minimierung der gewichteten Fehlerquadratsumme

$$\chi^2 = \sum_{m=1}^{M} \frac{\zeta(\bar{x}, y, \bar{n})_m^2}{\sigma_m^2}$$

- $\rightarrow$ Optimierungsvariante OPTIM

[5] Fisher, R. A.: *Proc. Roy. Soc. London* **A144**, 285-307 (1934).

Wahl der Variablen

Wahl einer Funktion $\eta = \eta(T, \rho)$ statt $\eta = \eta(p, T)$

Viskositätsdaten in der Literatur

- Problem: viele Daten liegen als ηpT-Daten vor
- Dichteberechnung mit aktuellen Zustandsgleichungen von Bücker und Wagner[6] für n-Butan und für Isobutan aus p und T
  $\rightarrow$ Korrelation von $\eta(T_{\text{exp}}, \rho_{\text{ber}})$ mit $\rho_{\text{ber}}(p_{\text{exp}}, T_{\text{exp}})$, wenn keine experimentelle Dichte vorliegt

Neue Viskositätsdaten

- durch simultane Bestimmung von Viskosität und Dichte liegen Daten bereits als $\eta(T_{\text{exp}}, \rho_{\text{exp}})$-Daten vor

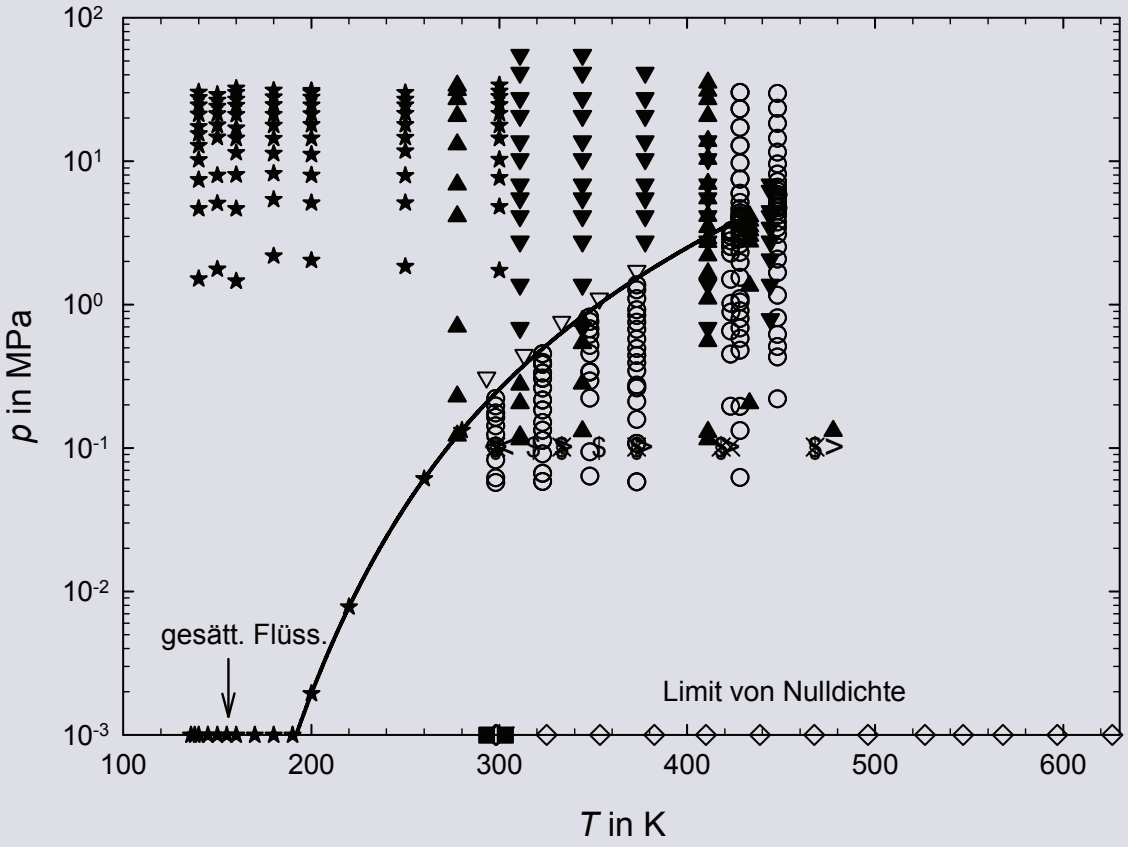
[6] Bücker, D.; Wagner, W.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 929-1019 (2006).

Termgenerierung

- Auswahl der Terme für verschiedene Fluidgebiete
  1. Viskosität im Limit von Nulldichte $\eta_0(T) \rightarrow \sum_i A_{i0}\tau^i\delta^0$
  2. Residualviskosität $\eta_f(T,\rho) + \eta_h(T,\rho)$
     - $\eta_f(T,\rho) \rightarrow \sum_{i=0}^{8}\sum_{j=1}^{15} A_{ij}\tau^i\delta^j$
     - $\eta_h(T,\rho) \rightarrow \sum_{k=1}^{5} A_k \frac{\delta}{\delta_{0k}(\tau)-\delta}$
       mit $\delta_{0k}(\tau) = B_k\left(1 + \sum_{l=1}^{5} C_{kl}\tau^{\frac{l}{2}}\right)$
  3. nahe kritisches Gebiet $\eta_c(T,\rho) \rightarrow \gamma e^{-\beta(\delta-1)^2}\sum_{m=1}^{3}\frac{A_m}{(\tau-1)^m}$
- Reduzierungen: $\tau = \frac{T}{T_c}$, $\delta = \frac{\rho}{\rho_c}$, $\beta = \frac{\rho_c}{D}$
- Gleichungsform:

$$\frac{\eta_{\text{Vorrat}}(T,\rho)}{\mu\text{Pa s}} = \frac{\eta_0(T)}{\mu\text{Pa s}}A_0 + \sum_{i=0}^{8}\sum_{j=1}^{15} A_{ij}\tau^i\delta^j + \sum_{k=1}^{5} A_k\frac{\delta}{\delta_{0k}(\tau)-\delta} + \\ +\gamma e^{-\beta(\delta-1)^2}\sum_{m=1}^{3}\frac{A_m}{(\tau-1)^m}$$

n-Butan – Primärdaten im p-T-Diagramm



n-Butan – Gleichung und Gültigkeitsbereich

Korrelierte Gleichung

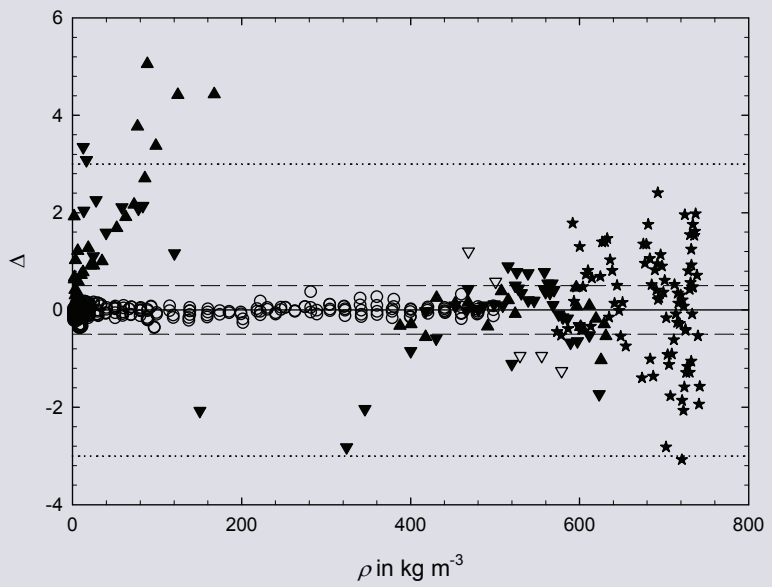
- Gleichung mit 11 Termen
- Viskosität im Limit von Nulldichte in erster Summe enthalten
- zwei Terme berücksichtigen große Viskositätswerte im Flüssigkeitsgebiet
- ein Term berücksichtigt kritische Erhöhung

$$\frac{\eta_{\mathrm{kor,n-C_4H_{10}}}(T,\rho)}{\mu\mathrm{Pa\ s}} = \sum_{i=1}^{8} A_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=9}^{10} A_i \frac{\delta}{\delta_{0i}(\tau) - \delta} + \gamma e^{-\beta(\delta-1)^2} \frac{A_{11}}{\tau - 1}$$

$$\text{mit} \quad \delta_{0i}(\tau) = B_i \left(1 + C_{i1} \tau^{\frac{1}{2}}\right), \qquad \beta = \frac{\rho_c}{D}$$

n-Butan – Abweichungen zu experimentellen Daten

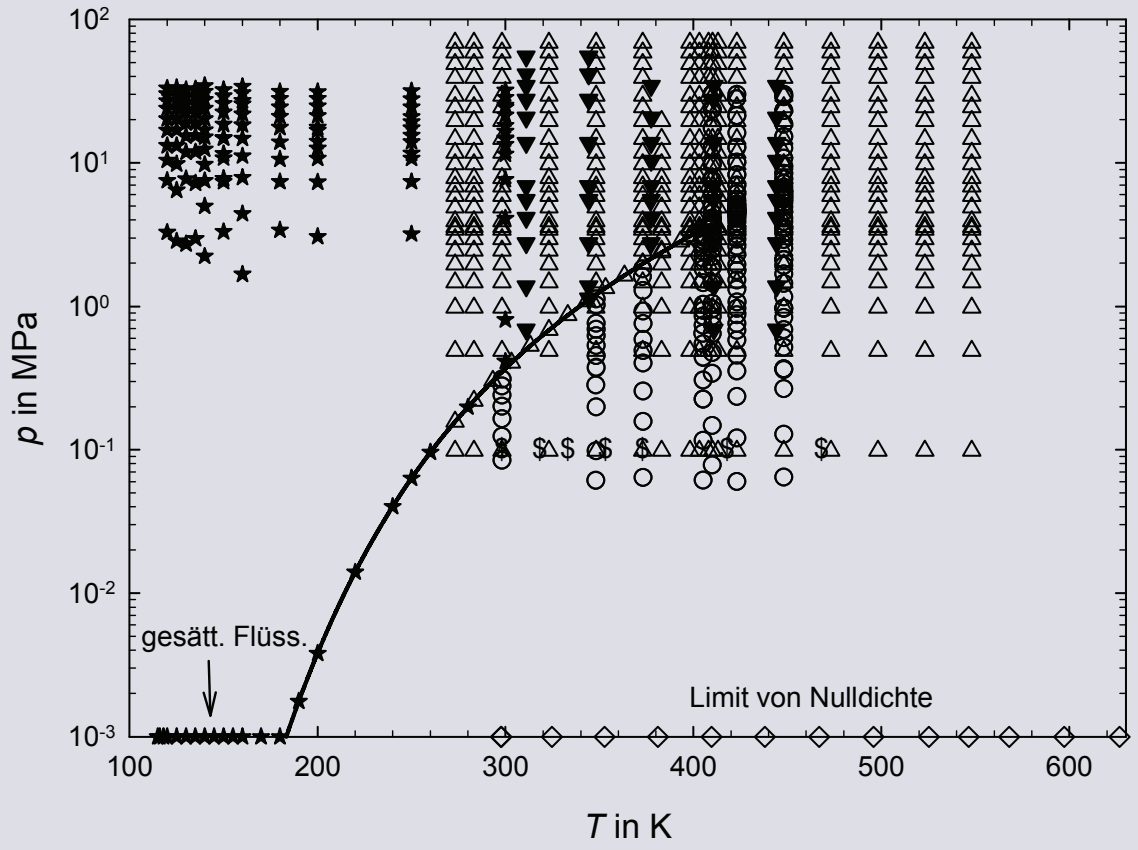
- größere Abweichungen bei niedriger Dichte



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

●,▲,▼,★ Literaturwerte
○ neue Messwerte

Isobutan – Primärdaten im p-T-Diagramm



Isobutan – Gleichung und Gültigkeitsbereich

Korrelierte Gleichung

- Gleichung mit 12 Termen
- Viskosität im Limit von Nulldichte in erster Summe enthalten
- drei Terme berücksichtigen große Viskositätswerte im Flüssigkeitsgebiet
- ein Term berücksichtigt kritische Erhöhung

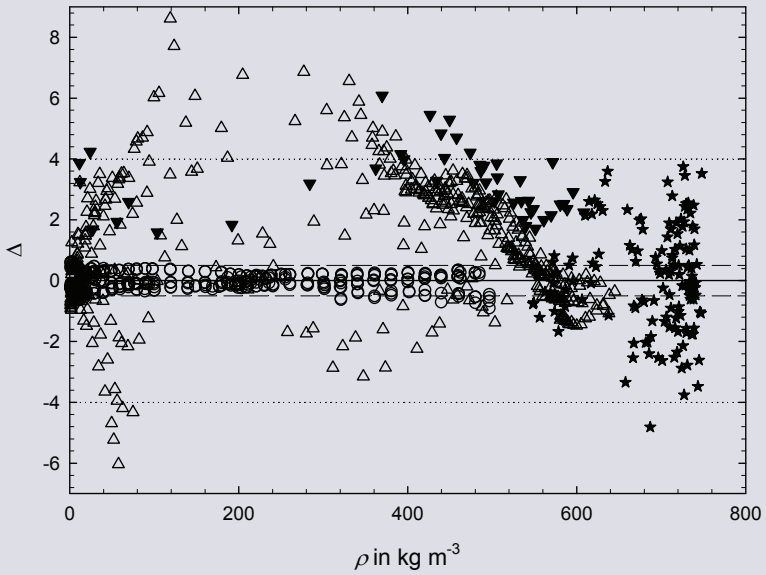
$$\frac{\eta_{\mathrm{kor,i-C_4H_{10}}}(T,\rho)}{\mu\mathrm{Pa\ s}} = \sum_{i=1}^{8} A_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=9}^{11} A_i \frac{\delta}{\delta_{0i}(\tau) - \delta} + \gamma e^{-\beta(\delta-1)^2} \frac{A_{12}}{\tau - 1}$$

$$\text{mit} \quad \delta_{0i}(\tau) = B_i \left(1 + C_{i1} \tau^{\frac{1}{2}}\right),$$

$$\beta = \frac{\rho_c}{D}$$

Isobutan – Abweichungen zu experimentellen Daten

- größere Abweichungen bei niedriger und hoher Dichte



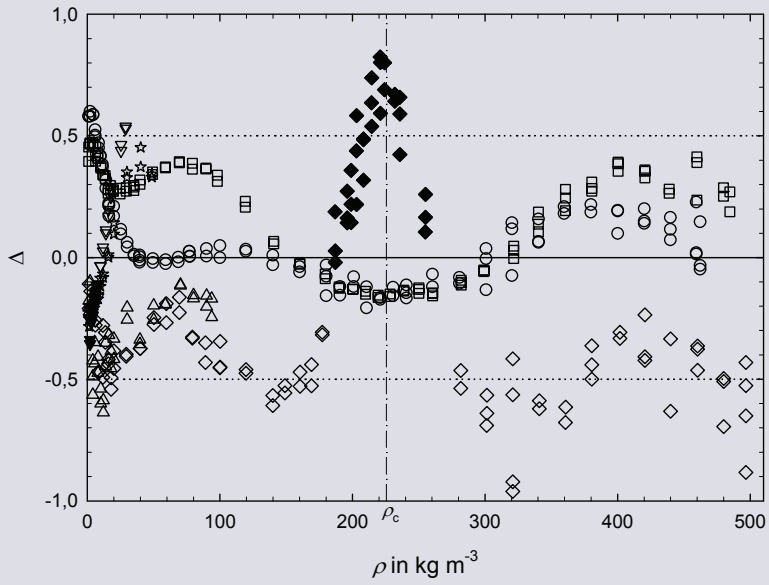
$$\Delta = 100\,\frac{\eta_{\mathrm{exp}} - \eta_{\mathrm{kor}}}{\eta_{\mathrm{kor}}}$$

●,▲,▼ Literaturwerte
○ neue Messwerte

Isobutan – Abweichungen zu experimentellen Daten

Abweichungen der neuen Viskositätsdaten zu Werten einer vorläufigen Korrelation ohne kritischen Term

- kritische Erhöhung der Viskosität ist erkennbar
- Größe der kritischen Erhöhung der Viskosität (≈ 1 %) stimmt mit Vorhersagen aus Theorie überein



$$\Delta = 100\,\frac{\eta_{\mathrm{exp}} - \eta_{\mathrm{kor,vor}}}{\eta_{\mathrm{kor,vor}}}$$

◆ durch nahe kritisches Gebiet beeinflusste Messpunkte bei 410,15 K

Schlussfolgerungen und Ausblick

- Auf Grundlage neuer präziser experimenteller Viskositätsdaten für n-Butan und Isobutan wurden Viskositätszustandsflächen generiert
- Als Verfahren wurde die Strukturoptimierung nach Setzmann und Wagner (Ruhr-Universität Bochum) eingesetzt
- Die Viskosität wurde als $\eta(T, \rho)$ modelliert
- Ein Term für die kritische Erhöhung wurde in die Zustandsflächen einbezogen
- Die Viskosität der flüssigen Phase wird gut beschrieben

- Untersuchungen an Ethan und Propan fortsetzen

$\rightarrow$ für beide Fluide liegen ebenfalls genaue Messungen mit dem Schwingdrahtviskosimeter vor

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!