Universität Rostock
Traditio et Innovatio

FAKULTÄT FÜR MASCHINENBAU UND SCHIFFSTECHNIK
DEKAN

Universität Rostock | Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik | Dekanat
18059 Rostock | Albert-Einstein-Straße 2

Universität Rostock
Fakultät für Maschinenbau
und Schiffstechnik

Postadresse:
18051 Rostock

Besucher und Paketdienst:
Albert-Einstein-Straße 2
18059 Rostock

Fon +49(0)381 498-9000
Fax +49(0)381 498-9002

dekan.msf@uni-rostock.de
http://www.fms.uni-rostock.de

Sekretariat:
Frau Annett Tchon
Fon +49(0)381 498-9001
Fax +49(0)381 498-9002
annett.tchon@uni-rostock.de

Rostock, 16. Februar 2015

Promotionskommission

- Prof. Wurm, Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik
- Prof. Hassel, Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik
- Prof. i.R. Vogel, Universität Rostock, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
- Prof. Sprenger, Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik
- Prof. Behrend, Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik

Einladung

Im Auftrage der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik der Universität Rostock lade ich Sie hiermit zur öffentlichen Verteidigung der wissenschaftlichen Arbeit (Dissertation) von

Herrn Dipl.-Ing. (FH) Sebastian Herrmann

über das Thema

„Viskositäts- und Dichtemessungen an n-Butan und Isobutan in größeren Temperatur- und Druckbereichen"

ein.

Die wissenschaftliche Arbeit liegt in meinem Sekretariat zur Einsichtnahme aus.

Die Verteidigung findet

am Dienstag, 3. März 2015
um 9:00 Uhr
im Raum 110a (Seminargebäude)

der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik, Albert-Einstein-Straße 2, in 18059 Rostock, statt.

i. V. Jahn

Prof. Dr. Hendrik Wurm
Vorsitzender der Promotionskommission

Viskositäts- und Dichtemessungen an n-Butan und Isobutan in größeren Temperatur- und Druckbereichen

Sebastian Herrmann[1,2,3]

[1]Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Universität Rostock

[2]Institut für Chemie, Universität Rostock

[3]Fachgebiet Technische Thermodynamik, Hochschule Zittau/Görlitz

Öffentliche Verteidigung der Dissertation
an der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik
der Universität Rostock,
3. März 2015

Universität Rostock Traditio et Innovatio

Hochschule Zittau/Görlitz UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Studienstiftung des deutschen Volkes

Gliederung

1. Ziele und Aufgabenstellung
2. Experimentelle Techniken
   - Viskositätsmessung
   - Dichtemessung
   - Druck- und Temperaturmessung
   - Kombinierte Messanlage
   - Apparative Verbesserungen
3. Ergebnisse der Messungen an n-Butan und Isobutan
   - Dichte
   - Dynamische Viskosität
4. Zusammenfassung und Ausblick

Motivation

- Fossile Energieträger nur begrenzt verfügbar
  ⇒ ökonomischere Nutzung
- Größere Effizienz von Energieumwandlungsprozessen
  ⇒ genauere Auslegung von Maschinen und Anlagen
- Verringerung von CO_2-Ausstoß
  ⇒ neue Technologien erforderlich

⇒ Genaue thermophysikalische Stoffdaten für reine Fluide und Fluidmischungen mit industrieller Bedeutung erforderlich

Ziele und Aufgabenstellung

Motivation

- Fossile Energieträger nur begrenzt verfügbar
  ⇒ ökonomischere Nutzung
- Größere Effizienz von Energieumwandlungsprozessen
  ⇒ genauere Auslegung von Maschinen und Anlagen
- Verringerung von CO_2-Ausstoß
  ⇒ neue Technologien erforderlich

⇒ Genaue thermophysikalische Stoffdaten für reine Fluide und Fluidmischungen mit industrieller Bedeutung erforderlich

S. Herrmann (HS Zittau/Görlitz) Messungen von η und ρ an n-Butan und Isobutan 3

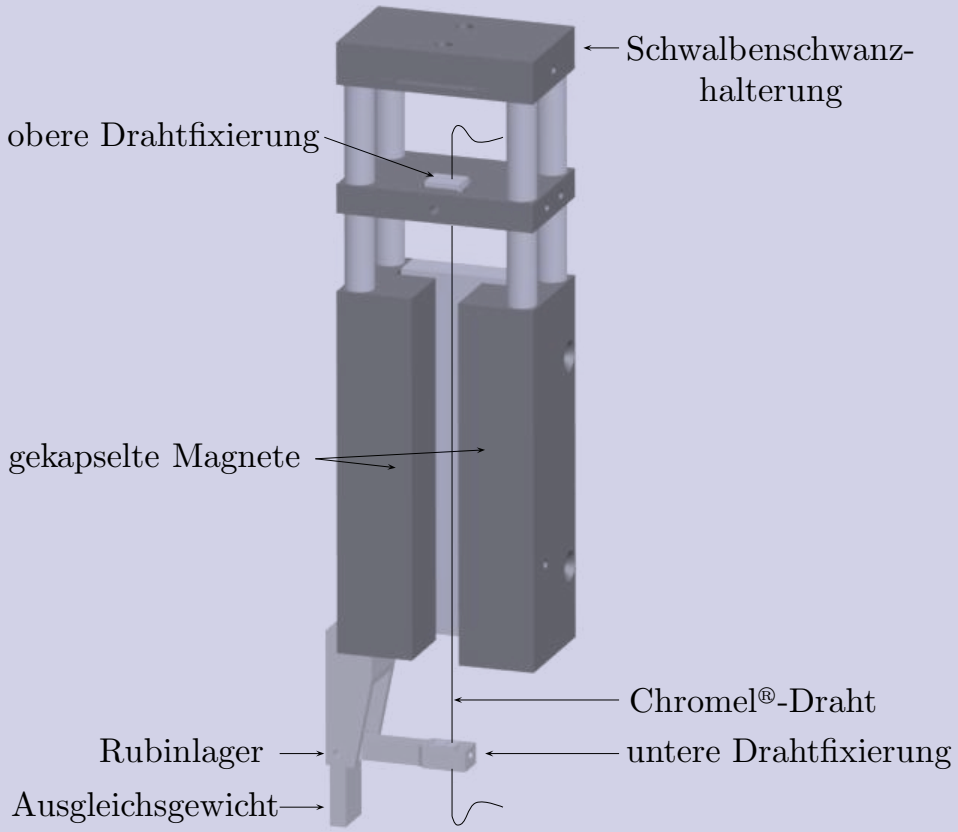
Ziele und Aufgabenstellung

- n-Butan und Isobutan – industriell und ökologisch relevante Fluide
- Neue präzise $\eta\rho pT$-Daten mit einer kombinierten Messanlage
- Messbereiche und geschätzte Unsicherheiten:

	Bereich	Unsicherheit
Druck	0...30 MPa	(0,02...0,05) % f.s.
Temperatur	253...498 K	(22...30) mK
Dichte	0,6...2000 kg/m^3	$\leq$ 0,1 %
Viskosität	6...150 μPas	0,3 %

- Generierung von präzisen $p\rho T$-Daten zur Verbesserung der Zustandsgleichungen
- Verbesserung der aktuellen Viskositätskorrelationen

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

Schwingdrahtviskosimeter

Arbeitsgleichungen

$$\eta = \frac{\rho \omega R^2}{\Omega}$$

$$\begin{aligned}
\Delta &= \frac{\Delta_0 + \frac{\rho}{\rho_D} k^*}{1 + \frac{\rho}{\rho_D} k} \\
k &= -1 + 2\,\mathrm{Im}(A) \\
k^* &= \mathrm{Re}(A) + \Delta\,\mathrm{Im}(A) \\
A &= (\mathrm{i} - \Delta)\left[1 + \frac{2 K_1\left(\sqrt{(\mathrm{i}-\Delta)\Omega}\right)}{\sqrt{(\mathrm{i}-\Delta)\Omega}\, K_0\left(\sqrt{(\mathrm{i}-\Delta)\Omega}\right)}\right]
\end{aligned}$$

K_0, K_1...modifizierte Bessel-Funktionen

Ein-Senkkörper-Dichtemessverfahren

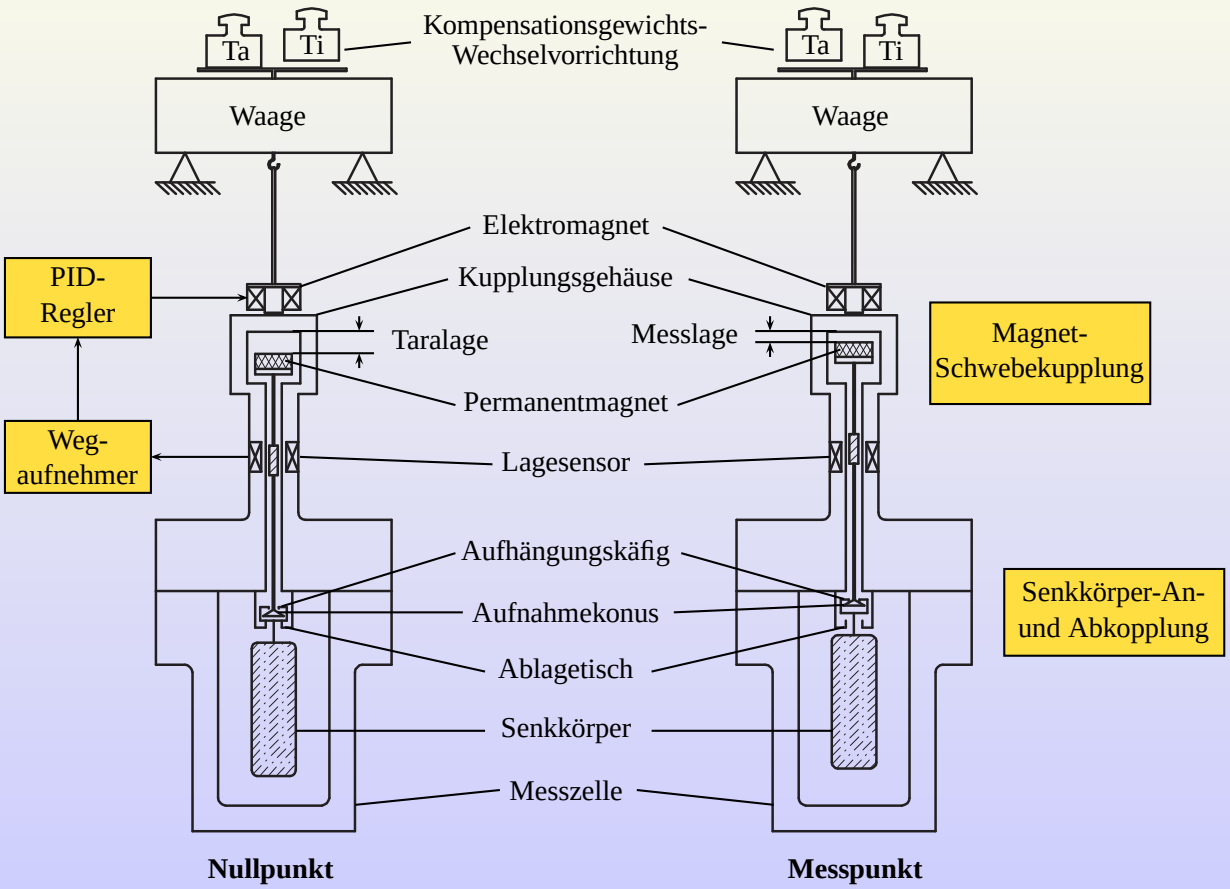
Messprinzip

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

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

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

Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage



Druck- und Temperaturmessung

Druckmessung

- Druck p in der Messzelle:

$$p = p_{\text{abs}} + \Delta p_{\text{diff}} + \Delta p_{\text{hyd}} \qquad \Delta p_{\text{hyd}} = \sum_i \rho_i(p, T)\, g\, \Delta h_i$$

- Vier Präzisions-Absolutdruckaufnehmer (Paroscientific) 0,69; 2,76; 13,8; 41,4 MPa
- Differenzdruckgeber (Rosemount)
- Hydrostatische Druckkorrektur

Temperaturmessung

- Pt100Ω- und Pt25Ω-Widerstandsthermometer: spektralrein, DKD-kalibriert
- Präzisions-Widerstands-Messbrücke (ASL F300)

Experimentelle Techniken | Druck- und Temperaturmessung

Druck- und Temperaturmessung

Druckmessung

- Druck p in der Messzelle:

$$p = p_{\text{abs}} + \Delta p_{\text{diff}} + \Delta p_{\text{hyd}} \qquad \Delta p_{\text{hyd}} = \sum_i \rho_i(p, T)\, g\, \Delta h_i$$

- Vier Präzisions-Absolutdruckaufnehmer (Paroscientific) 0,69; 2,76; 13,8; 41,4 MPa
- Differenzdruckgeber (Rosemount)
- Hydrostatische Druckkorrektur

Temperaturmessung

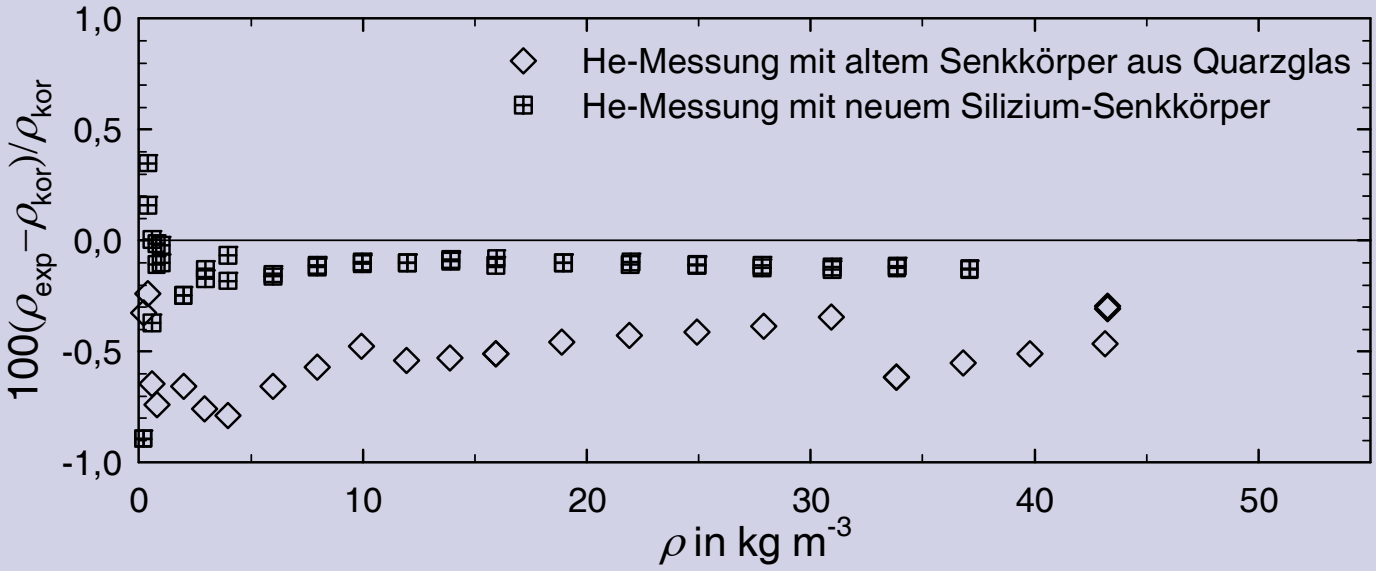
- Pt100Ω- und Pt25Ω-Widerstandsthermometer: spektralrein, DKD-kalibriert
- Präzisions-Widerstands-Messbrücke (ASL F300)

S. Herrmann (HS Zittau/Görlitz) | Messungen von η und ρ an n-Butan und Isobutan | 10

Kombinierte Messanlage

Apparative Verbesserungen

- Einbau eines dritten Viskosimeters mit Hebelhalterung zur unteren Drahtfixierung
- Neuer Senkkörper aus Silizium-Einkristall
  $\Rightarrow$ bei Kalibrierung nun Nutzung experimenteller Dichtedaten möglich



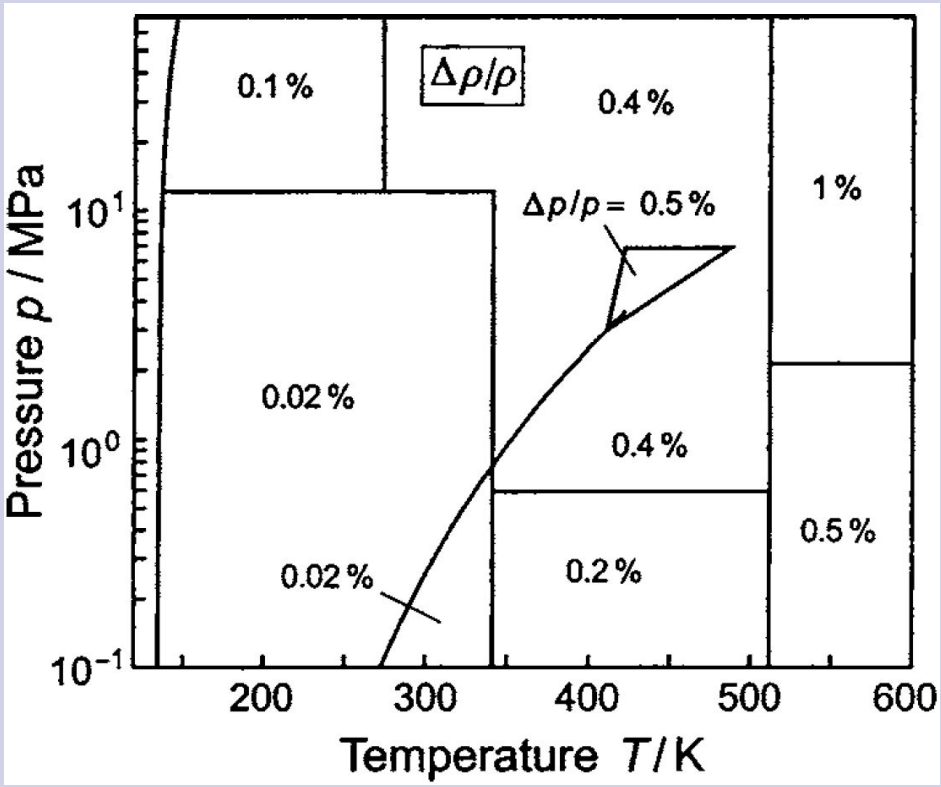
Messungen und Vergleiche

- Messprogramm:

	n-Butan	Isobutan
Isothermen	298,15; 323,15; 348,15; 373,15; 423,15; **428,15**; 448,15 K	298,15; 348,15; 373,15; 405,15; **410,15**; 423,15; 448,15; 473,15; 498,15 K
krit. Temp.	425,125 K	407,81 K
Max. Druck	90% p_s oder 30 MPa	

- Proben der Reinheit 4.0 (99,99 %) von GHC Gerling, Holz & Co.
- Kleine Korrektur der Viskositätswerte auf nominelle Temperaturen
- Reproduzierbarkeit der Viskositätswerte: 0,05 %
- Vergleich von:
  - exp. $p\rho T$-Daten mit aus Zustandsgleichungen berechneten Werten und mit exp. Daten aus der Literatur
  - exp. $\eta\rho T$-Daten mit Werten von Viskositätskorrelationen und exp. Daten aus dem Schrifttum

Referenzzustandsgleichung für n-Butan



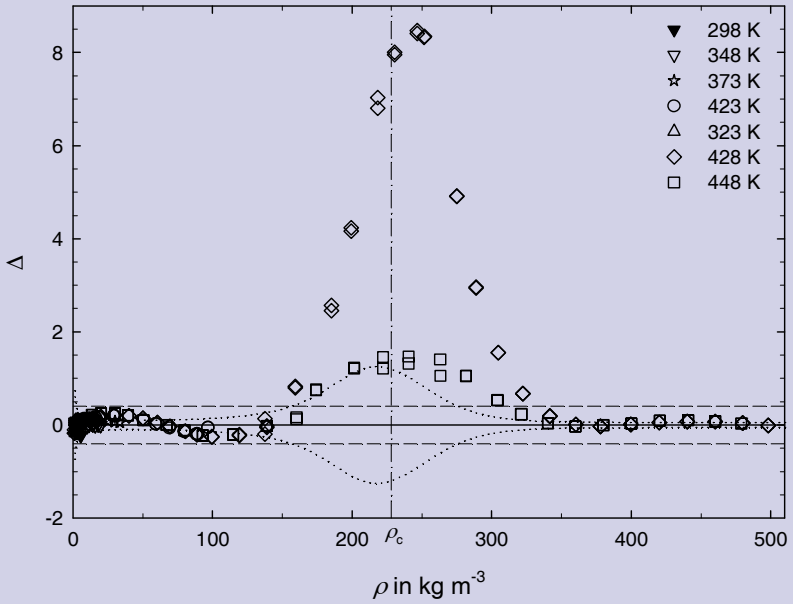
Entnommen: D. Bücker und W. Wagner: Reference Equations of State for the Thermodynamic Properties of Fluid Phase n-Butane and Isobutane. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 929-1019 (2006).

Geschätzte relative Unsicherheit der mit der Referenzzustandsgleichung von Bücker und Wagner (2006) berechneten Dichtedaten für n-Butan.

n-Butan – Experimentelle Dichtedaten

Vergleich von Daten auf Isothermen mit Werten der Referenz-ZGL[1]

- Abweichungen liegen meist innerhalb der Unsicherheit der ZGL
- Größere Abweichungen zur ZGL bis zu +8,5 % bei 428 K



$$\Delta = 100\,\frac{\rho_{\mathrm{exp}} - \rho_{\mathrm{ZGL}}}{\rho_{\mathrm{ZGL}}}$$

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

– – Unsicherheit der Referenz-ZGL

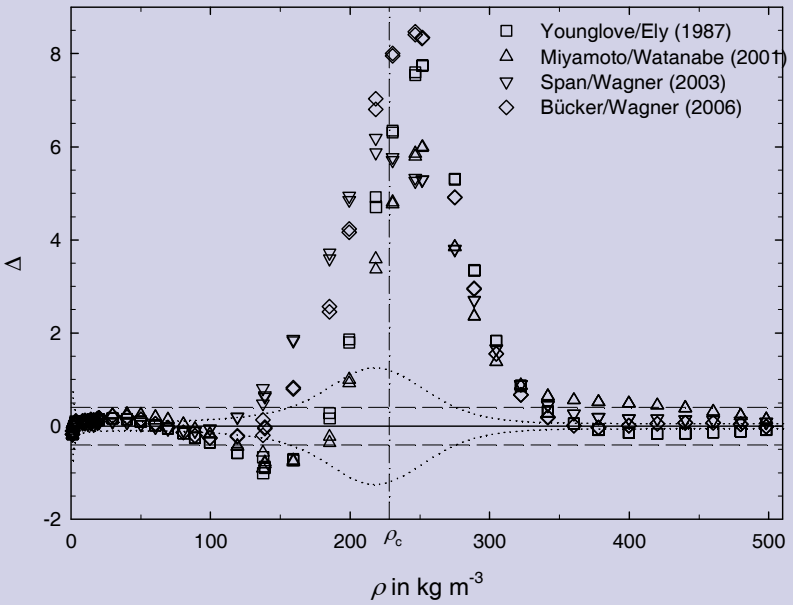
··· Unsicherheit der Dichtemessung bei 428 K

[1] ZGL... Zustandsgleichung

n-Butan – Experimentelle Dichtedaten

Vergleich bei 428 K mit Werten verschiedener ZGLen

- Positive Abweichungen zwischen 6 % und 8,5 % nahe ρ_c
  → Ursachen?



$$\Delta = 100\,\frac{\rho_{\mathrm{exp}} - \rho_{\mathrm{ZGL}}}{\rho_{\mathrm{ZGL}}}$$

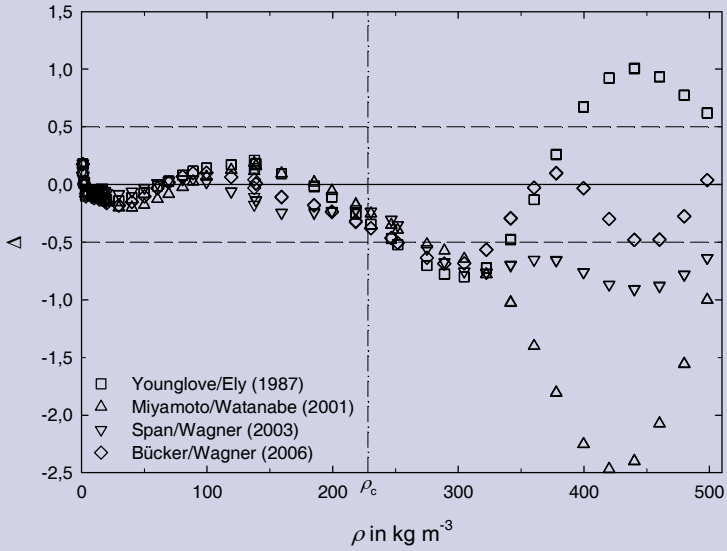
– – Unsicherheit der Referenz-ZGL

··· Unsicherheit der Dichtemessung bei 428 K

n-Butan – Experimentelle Druckdaten

Vergleich bei 428 K im Druck mit Werten verschiedener ZGLen

- Unsicherheit nahe des kritischen Punktes im Druck angegeben: 0,5 %
- Abweichungen für $\rho \leq 250$ kg m^{-3} innerhalb der Unsicherheit
- 0,5 % in der Nähe des kritischen Punktes vergleichsweise ungenau
  $\rightarrow$ N_2: 0,02 % nahe des kritischen Punktes



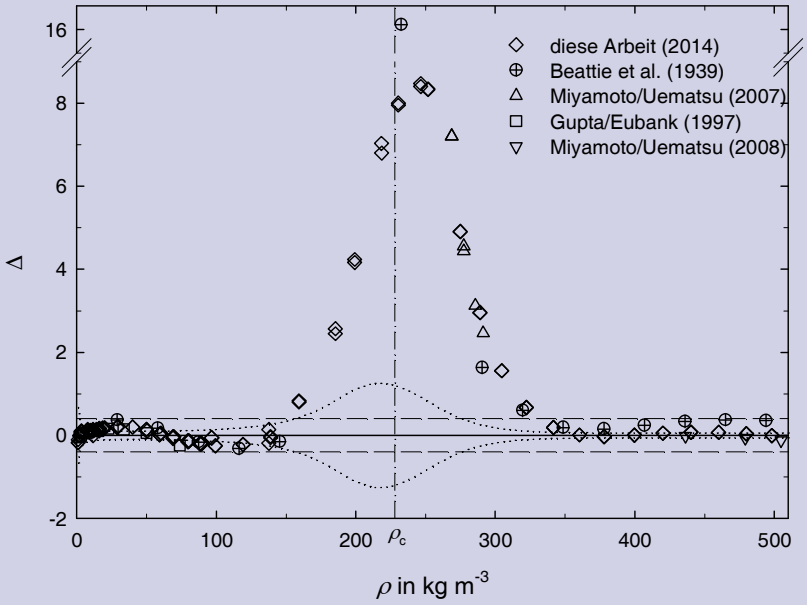
$$\Delta = 100\,\frac{p_{\mathrm{exp}} - p_{\mathrm{ZGL}}}{p_{\mathrm{ZGL}}}$$

– – Unsicherheit der Referenz-ZGL im Druck

n-Butan – Experimentelle Dichtedaten des Schrifttums

Vergleich bei (423. . . 428) K mit Werten für Referenz-ZGL

- Abweichungen bis +16 % nahe ρ_c
- Sehr gute Konsistenz von älteren und neuen experimentellen Daten des Schrifttums zu denen dieser Arbeit



$$\Delta = 100\,\frac{\rho_{\mathrm{exp}} - \rho_{\mathrm{ZGL}}}{\rho_{\mathrm{ZGL}}}$$

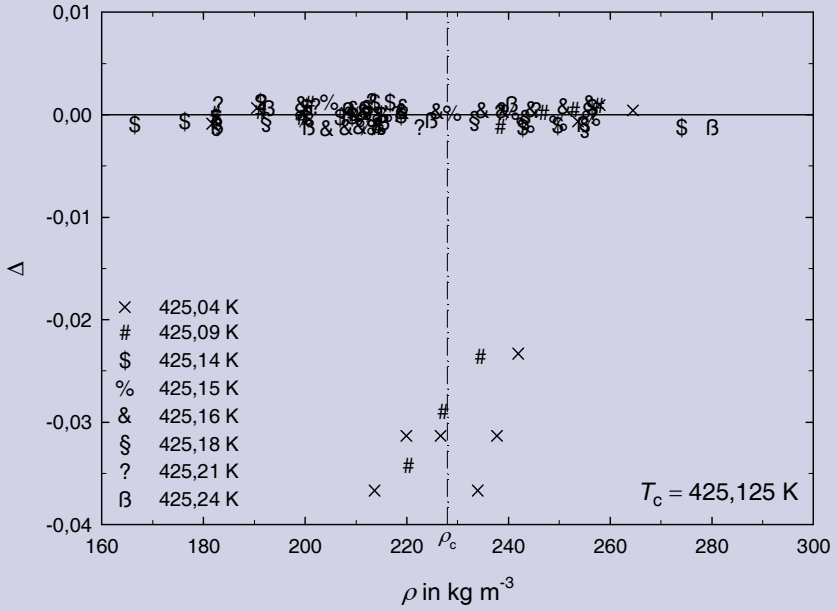
– – Unsicherheit der Referenz-ZGL

· · · Unsicherheit der Dichtemessung bei 428 K

n-Butan – Zustandsgleichung im nahe kritischen Gebiet

Vergleich im Druck mit der Referenz-ZGL

- Vergleich für Isothermen ±0,1 K um die kritische Temperatur von Beattie *et al.*[2]



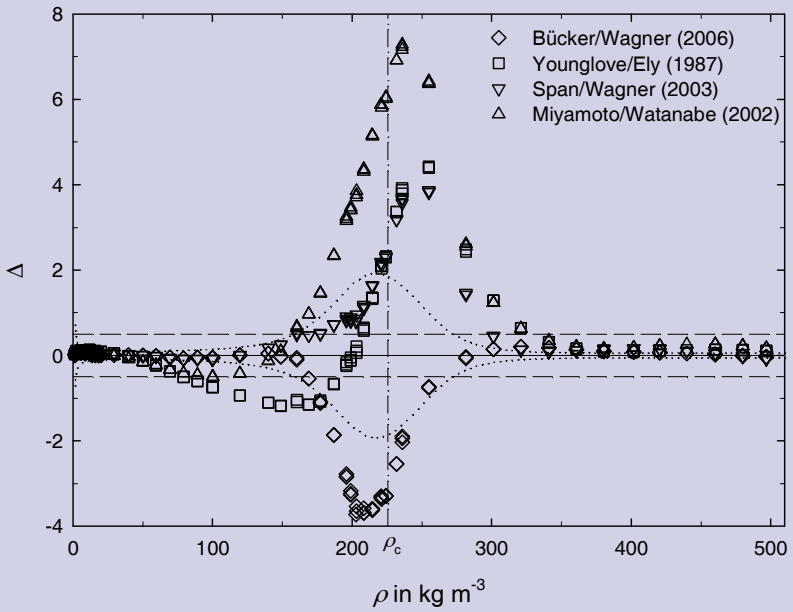
$$\Delta = 100\,\frac{p_{\mathrm{exp}} - p_{\mathrm{ZGL}}}{p_{\mathrm{ZGL}}}$$

2 Beattie, J. A.; Simard, G. L.; Su, G.-J.: *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 24–26 (1939).

Isobutan – Experimentelle Dichtedaten

Vergleich bei 410 K mit Werten verschiedener ZGLen

- Abweichungen zwischen −3,7 % und +7,3 % nahe ρ_c
- Ursachen analog n-Butan



$$\Delta = 100\,\frac{\rho_{\mathrm{exp}} - \rho_{\mathrm{ZGL}}}{\rho_{\mathrm{ZGL}}}$$

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

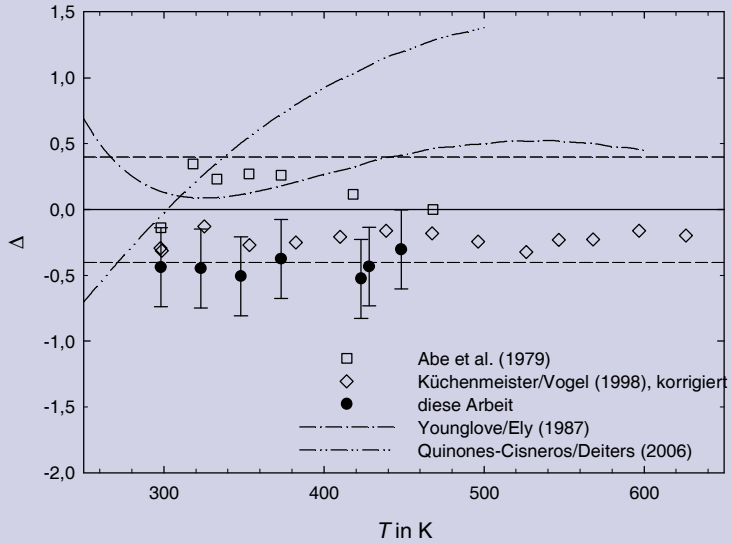
– – Unsicherheit der Referenz-ZGL

··· Unsicherheit der Dichtemessung bei 410 K

n-Butan – Viskosität im Limit von Nulldichte η_0

Abweichungen von $\eta_0(T)$-Daten zur Korrelation nach Vogel *et al.*[3]

- Abweichungen: $-(0{,}3$ bis $0{,}55)$ %; Fehlerbalken: $\pm 0{,}3$ %
- Kalibrierung mit Ar: $-0{,}2$ % für korrigierte Daten (2014) von Küchenmeister und Vogel[4]



$$\Delta = 100\,\frac{\eta_{0,\mathrm{exp/kor}} - \eta_{0,\mathrm{kor}}}{\eta_{0,\mathrm{kor}}}$$

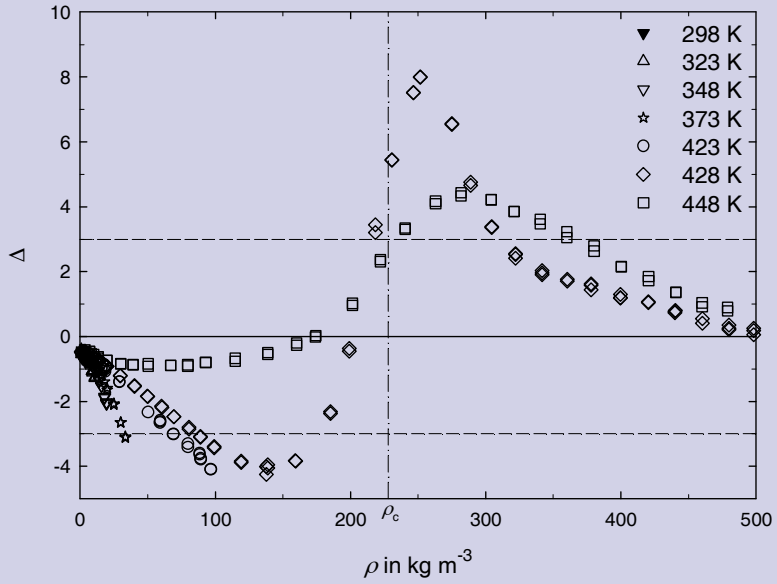
– – Unsicherheit der Korrelation

[3] Vogel, E.; Küchenmeister, C.; Bich, E.: *High Temp.-High Pressures* **31**, 173-186 (1999).
[4] Küchenmeister, C.; Vogel, E.: *Int. J. Thermophys.* **19**, 1085–1097 (1998).

n-Butan – Viskosität

Vergleich neuer experimenteller Daten zu η_{kor} von Vogel *et al.*[5]

- Abweichungen zwischen $-4{,}3$ % und $+8{,}0$ % bei 428 K
- $\eta_{\mathrm{kor}} = \mathrm{f}(T_{\mathrm{exp}}, \rho_{\mathrm{kor}})$ mit $\rho_{\mathrm{kor}} = \mathrm{f}(p_{\mathrm{exp}}, T_{\mathrm{exp}})$ von Younglove und Ely[6]



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

$\rho_c = 228{,}0$ kg m^{-3}

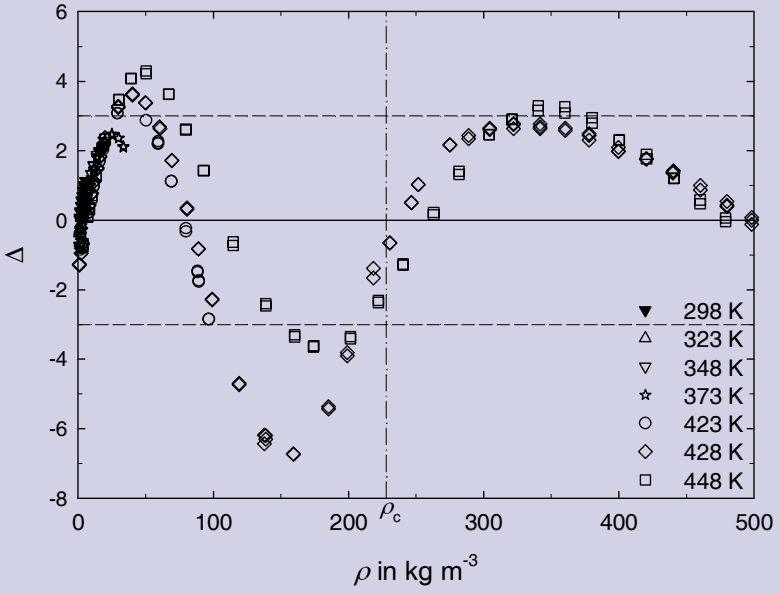
– – Unsicherheit der Korrelation

[5] Vogel, E.; Küchenmeister, C.; Bich, E.: *High Temp.-High Pressures* **31**, 173-186 (1999).
[6] Younglove, B. A.; Ely, J. F.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 577–798 (1987).

n-Butan – Viskosität

Vergleich neuer experimenteller Daten zu $\eta_{kor}(p_{exp}, T_{exp})$ von Quiñones-Cisneros und Deiters[7]

- Abweichungen zwischen −6,7 % und +3,6 % bei 428 K



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

$\rho_c = 228{,}0$ kg m^{-3}

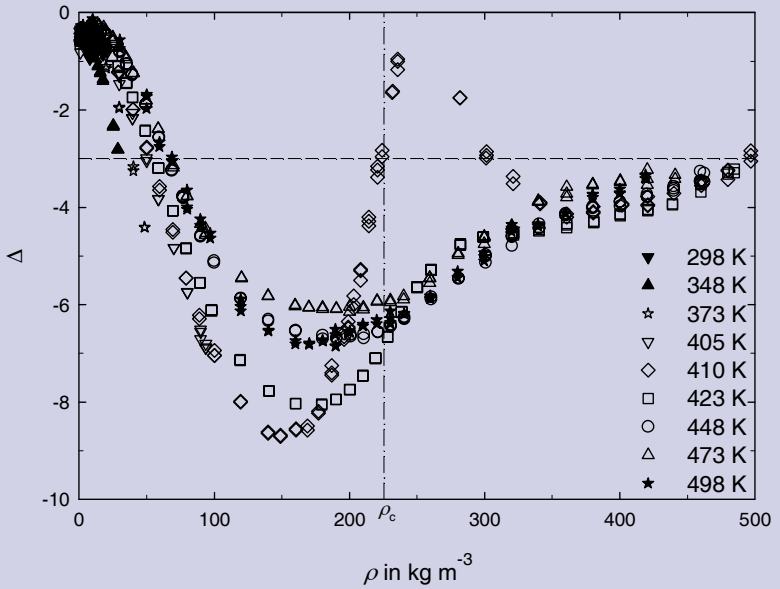
– – Unsicherheit der Korrelation von Vogel *et al.*

7 Quiñones-Cisneros, S. E.; Deiters, U. K.: *J. Phys. Chem.* **B 110**, 12820–12834 (2006).

Isobutan – Viskosität

Vergleich neuer experimenteller Daten zu η_{kor} von Vogel *et al.* [8]

- Negative Abweichungen zwischen 8,7 % und 1,0 % bei 410 K
- $\eta_{kor} = f(T_{exp}, \rho_{kor})$ mit $\rho_{kor} = f(p_{exp}, T_{exp})$ von Younglove und Ely [9]



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

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

– – Unsicherheit der Korrelation

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

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

Zusammenfassung und Ausblick

- Neue präzise Viskositäts- und Dichtedaten für n-Butan und Isobutan für viele Isothermen sowie für das nahe kritische Gebiet verfügbar
- Verbesserung der aktuellen Referenzzustandsgleichungen von Bücker und Wagner durch neue Dichtedaten
- Verbesserung der unzureichend genauen Viskositätskorrelationen von Vogel *et al.* durch neue Viskositätsdaten
- Nutzung veralteter Zustandsgleichungen in aktuellen Viskositätskorrelationen

- Generierung neuer Viskositätskorrelationen für n-Butan und Isobutan unter Nutzung des Strukturoptimierungsverfahrens, entwickelt von Setzmann und Wagner (1989) an der Ruhr-Universität Bochum
- Modellierung des nahe kritischen Gebietes für n-Butan und Isobutan

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung und Ausblick

- Neue präzise Viskositäts- und Dichtedaten für n-Butan und Isobutan für viele Isothermen sowie für das nahe kritische Gebiet verfügbar
- Verbesserung der aktuellen Referenzzustandsgleichungen von Bücker und Wagner durch neue Dichtedaten
- Verbesserung der unzureichend genauen Viskositätskorrelationen von Vogel *et al.* durch neue Viskositätsdaten
- Nutzung veralteter Zustandsgleichungen in aktuellen Viskositätskorrelationen

- Generierung neuer Viskositätskorrelationen für n-Butan und Isobutan unter Nutzung des Strukturoptimierungsverfahrens, entwickelt von Setzmann und Wagner (1989) an der Ruhr-Universität Bochum
- Modellierung des nahe kritischen Gebietes für n-Butan und Isobutan

S. Herrmann (HS Zittau/Görlitz) Messungen von η und ρ an n-Butan und Isobutan 25