

Exakte Temperierung bei der Bestimmung von Dampfdruckkurven

Dipl.-Ing. (FH) Eric A. Dudka, Dipl.-Ing. (FH) Martin A. Schindler, Georg-Simon-Ohm-Hochschule Nürnberg

*Dr. Michael Seipel, LAUDA Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG, Lauda-Königshofen
LAUDA DR. R. WOBSEER GMBH & CO. KG, 97912 Lauda-Königshofen*

Der Dampfdruck von Flüssigkeiten spielt in der Technik eine bedeutende Rolle. Mit Hilfe von Dampfdruckdaten lassen sich technische Prozesse und verfahrenstechnische Bauteile verbessern. Je genauer sich der Dampfdruck bestimmen lässt, desto besser lassen sich Prozesse optimieren und ein tieferes physikalisches Verständnis der Vorgänge erarbeiten. An der Fakultät für Angewandte Chemie der Georg-Simon-Ohm-Hochschule Nürnberg wurde ein Messaufbau entwickelt, der eine dynamische Messung der Dampfdrücke verschiedenster Flüssigkeiten erlaubt. Entscheidend für exakte Messwerte ist eine präzise Temperaturführung während der Messung.

Bedeutung des Dampfdrucks

Befindet sich eine Flüssigkeit in einem geschlossenen System, so stellt sich zwischen der Gasphase und der Flüssigkeit ein Gleichgewicht ein. Bei diesem Gleichgewicht treten zu jeder Zeit genauso viele Teilchen aus der flüssigen Phase in die Gasphase über, wie in die flüssige Phase eintreten. Den Partialdruck, den die als Dampf bezeichnete Gasphase über einer Flüssigkeit auf die Wandung eines Behälters ausübt, nennt man Dampfdruck. Dieser ist temperaturabhängig und steigt mit zunehmender Temperatur an. Den Zusammenhang zwischen Temperatur und Dampfdruck gibt die Dampfdruckkurve wieder. Die hierdurch bedingten physikalischen Effekte spielen in der Technik, in der Sicherheitstechnik und im Umweltschutz eine wichtige Rolle. Anhand des Dampfdrucks kann beispielsweise die Emission eines Stoffes in die Umwelt beurteilt werden. Je höher der Dampfdruck ist, desto höher ist dessen Flüchtigkeit und damit das Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt.

Realisierung des dynamischen Messverfahrens

Mitarbeiter der Fakultät für Angewandte Chemie der Georg-Simon-Ohm-Hochschule in Nürnberg haben ein spezielles Messverfahren entwickelt [1]. Die Besonderheit liegt in der dynamischen Bestimmungsmethode der Dampfdrücke. Bei konstanter Heizrate wird die Temperatur so langsam gesteigert, dass in der Messzelle zu keinem Zeitpunkt das thermodynamische Gleichgewicht verlassen wird. Die Messung erfolgt kontinuierlich und nicht erst nach Erreichen einer vorgegebenen konstanten Temperatur. Die Messmethode erlaubt die präzise Bestimmung von Dampfdrücken nieder- und hochviskoser Flüssigkeiten, wie etwa langkettiger Alkane, Öle oder Schmieröle. Der Temperaturbereich liegt zwischen -35 und 150 °C, der Druck wird zwischen 1 und

1000 mbar variiert. Der Druckbereich ist mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ vom Messwert bei einer Auflösung von 0,1 mbar zu bestimmen.

Zu Versuchsbeginn wird die Messzelle bis auf einen Druck von 10^{-6} mbar evakuiert und danach mit einer im Ultraschallbad entgasten Probe befüllt. Danach wird die Messzelle direkt im Temperierbad des Thermostaten versenkt und eine lineare Temperaturerhöhung mit einem Temperaturgradienten von 0,1 K pro Minute durchgeführt. Die Zeitspanne für eine Messung beträgt zwischen 8 und 24 Stunden. Ein Datenlogger zeichnet die Temperaturen in der Messzelle und im Bad, sowie den Dampfdruck auf (Abbildung 1 und 2).

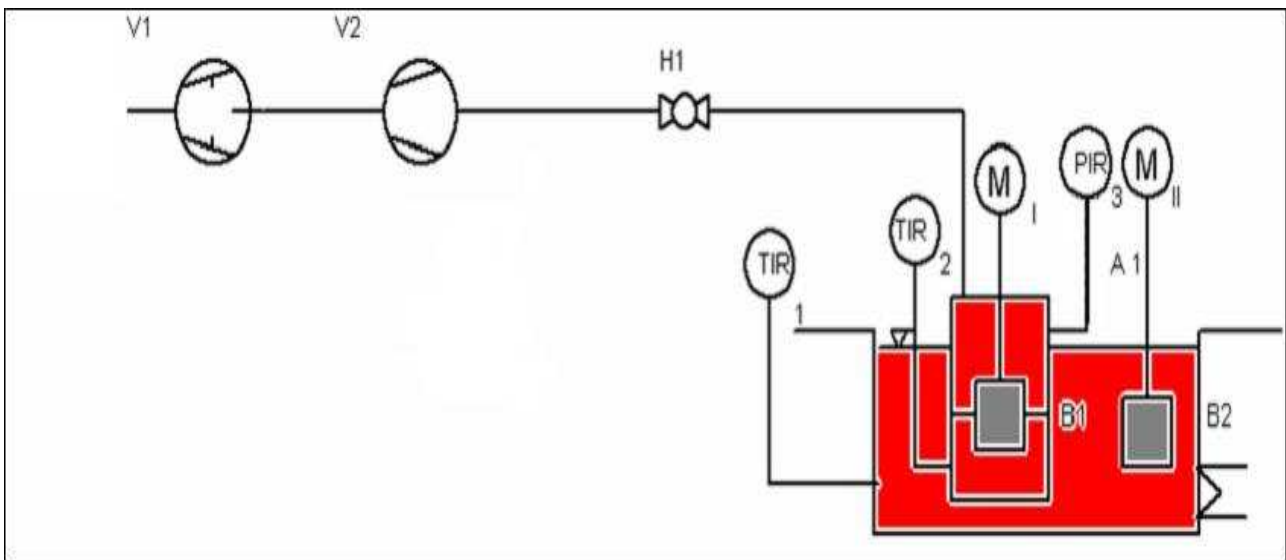


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Messanordnung. V1: 2-stufige Drehschiebervakuumpumpe, V2: Turbomolekularpumpe TPH 055, B1: Gleichgewichtszelle mit Blattrührwerk, B2: Kältethermostat, H1: Absperrventil, M I: Rührwerk, M II: Rührwerk.

Bei dieser experimentellen Vorgehensweise lässt sich eine Dampfdruckkurve in einem maximalen Temperaturintervall von -35 °C bis 150 °C bestimmen und die Messwertepaare (Temperatur, Druck) innerhalb von ca. 30 h in frei wählbaren Zeitabständen aufzeichnen. Dampfdruckkurven können dadurch mit einer sehr hohen Datendichte erfasst werden. Die Leckrate der „Gleichgewichtszelle“ ist sehr gering. Sie ist definiert als das Produkt aus Druckzunahme im Rezipienten in einer bestimmten Zeit und dem Volumen des Rezipienten. Diese Voraussetzung ermöglicht Messreihen auch über Zeiträume von mehr als 30 Stunden.



Abbildung 2: Messaufbau zur dynamischen Bestimmung von Dampfdrücken. Die Messzelle befindet sich im Temperierbad des Thermostaten. Weitere Komponenten sind: Druckaufnehmer, Rührwerke, Vakuumpumpenstand mit Drehschieber- und Turbopumpe.

Mit der vorgestellten Versuchsanordnung lassen sich Dampfdruckkurven wie etwa die von Ethanol (rote Linie Abbildung 3) einfach und präzise bestimmen. Zum Vergleich ist in Abbildung 3 die anhand von ChemCAD-Daten berechnete theoretische Dampfdruckkurve (in blau) dargestellt. Beide Kurven zeigen sehr gute Übereinstimmung. Die Kurven wurden mit logarithmierter Druckachse aufgetragen, um die Genauigkeit der Messung auch bei tiefen Temperaturen zu demonstrieren. Um Dampfdrücke im thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu erhalten, ist eine Temperaturstabilität des Thermostaten von mindestens $\pm 0,1$ K erforderlich.

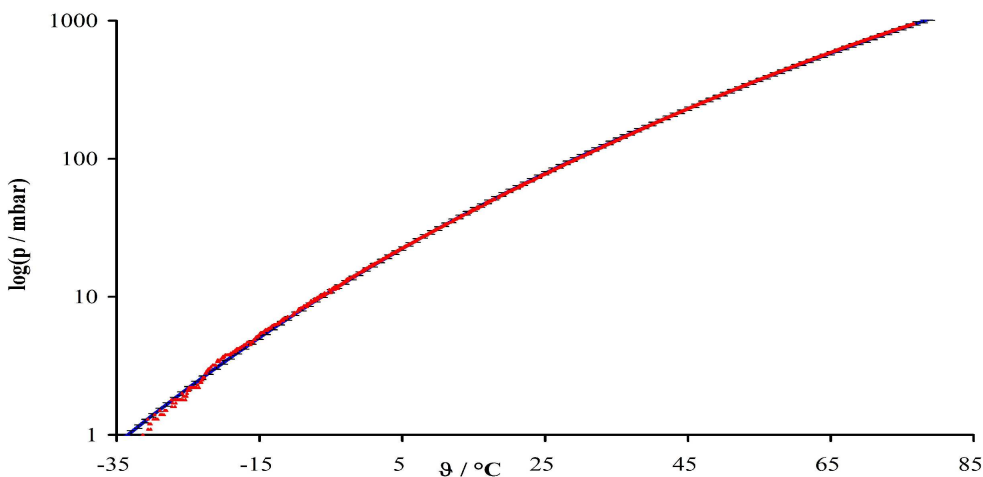


Abbildung 3: Dampfdruckkurve von Ethanol. Kombinierte Darstellung der Messwerte (rote Linie) und der berechneten Daten inklusive Fehlerbalken von $\pm 3\%$ (blaue Linie). Für die theoretischen Werte von Ethanol dienten Stoffdaten aus dem Handbook of Chemistry and Physics [2].

Präziser Thermostat als Herzstück des Messsystems

Eine exakte Temperaturführung ist Grundvoraussetzung für verlässliche Messwerte. Die Hochschule verwendet zur Temperierung der Messzelle einen LAUDA Proline RP 1845 C Kältethermostaten (Abbildung 4). Besonders für die vorgestellte Applikation bietet der Thermostat neben der effizienten Regelung und dem robusten Aufbau weitere Vorteile.



Abbildung 4: Kältethermostat LAUDA Proline RP 1845 C (links) mit abnehmbarer Command-Bedienkonsole (rechts)

Die Anwendung verlangt die Einstellung unterschiedlichster Temperatur-Zeit Profile. Bei der Gerätelinie Proline ist dies über einen Programmgeber realisierbar. Mit dem Programmgeber können nahezu beliebige Temperatur-Zeit Profile erstellt werden. Eine gewünschte Badtemperatur kann schnellstmöglich oder als definierte Rampe angefahren werden. Es stehen fünf Temperatur-Zeit-Programme zur freien Programmierung bereit. Die Eingabe erfolgt bei der Command Version des Thermostaten (wie in dieser Anwendung) über die abnehmbare Bedienkonsole. Durch eine Menüführung über den Grafik-LCD-Bildschirm sind schnelle Einstellungsänderung und Programmierungen leicht möglich.

Der komplexe Messaufbau erfordert es, dass viele Komponenten auf kleinem Raum angeordnet sind. Dies macht es häufig schwierig, die eingebauten und manchmal schwer zugänglichen Geräte zu bedienen. Die Command Version der Proline Gerätelinie bietet den Vorteil, dass die Bedieneinheit abnehmbar ist und als Fernbedienung (über bis zu 50 Meter Entfernung) benutzt werden kann.

Ein weiterer Vorzug des Thermostaten ist die großzügige Badabmessung, die viel Platz für interne Anwendungen direkt im Temperierbad bietet. Die Dimensionen der Badöffnung sind 300 x 200 mm, bei einer nutzbaren Badtiefe von 180 mm. Die effiziente Kühlung und die gute Isolierung des

Bades ermöglichen auch bei geöffnetem Bad die geforderten Temperaturen von bis zu -40 °C zu erreichen.

Der Betrieb von bis zu 24 Stunden macht es notwendig, dass Messungen auch über Nacht laufen. Um einen sicheren Betrieb zu garantieren, sind Sicherheitseinrichtungen für eventuelle Störfälle Grundvoraussetzung. Der Proline Thermostat bietet mit dem SelfCheck Assistenten ein geeignetes Feature um die Sicherheit bei unbeaufsichtigtem Betrieb zu gewährleisten. Das System überwacht mehr als 50 Geräteparameter und löst gegebenenfalls Alarmer und Warnungen aus und schaltet je nach Einstellung das Gerät ab, wie zum Beispiel bei Überlastung oder Blockieren der Pumpe. Auch bei zu niedrigem oder bei zu hohem Flüssigkeitsniveau (zum Beispiel durch temperaturbedingte Volumenausdehnung), sowie bei Überschreiten einer einstellbaren Höchsttemperatur, wird durch eine Abschaltung das Sicherheitsrisiko minimiert.

Auch für zukünftige Aufgaben ist der Thermostat gerüstet. Derzeit wird die Temperatur im Temperierbad gemessen und die Temperierung dadurch gesteuert. Es ist jedoch beabsichtigt, die Temperierung zu optimieren, indem die Temperatur in der Zelle als Regelgröße benutzt wird, um noch genauere Messwerte zu erhalten. Dafür kann ein externer Temperaturfühler am Thermostaten angeschlossen und als Regelgröße für die Badtemperatur genutzt werden.

Theoretische Berechnung von Dampfdrücken

Zur Vorhersage von Dampfdrücken können diese zusätzlich zu den experimentellen Daten auch berechnet werden. Hierzu wird der kommerzielle Prozesssimulator ChemCAD [3] verwendet. Die Steuerung des Prozesssimulators wurde mit Hilfe von VBA (Visual Basic for Applications) realisiert. Über das entwickelte VBA Programm ist es nun möglich, Dampfdrücke von beliebigen Mischungen zu berechnen [4]. ChemCAD verfügt über eine umfangreiche Datenbank, in der eine Vielzahl von Stoffparametern (zum Beispiel Schmelz- und Siedepunkt, kritische Daten, Antoine-Parameter, binäre Wechselwirkungsparameter usw.) hinterlegt sind. Mit Hilfe dieser Daten ist es möglich, die Ergebnisse bei Reinstoffen zur Dampfdruckmessung zu verifizieren und die Apparatur zu optimieren. Als Reinstoffe werden solche mit einem hohen bzw. niedrigen Siedepunkt verwendet. Es werden auch Systeme vermessen, für die in der ChemCAD-Datenbank die nötigen Wechselwirkungsparameter - im vorliegenden Fall handelt es sich um die Wechselwirkungsparameter der sogenannten NRTL-Gleichung (Non Random Two Liquid-Gleichung [5]) - nicht hinterlegt sind. Mit Hilfe der gemessenen Daten können diese Wechselwirkungsparameter jedoch angepasst werden. Diese Anpassung erfolgt allerdings nur bei binären Gemischen, da ein großer Vorteil der verwendeten NRTL-Gleichung darin besteht, dass nur binäre Daten benötigt werden. Für ein komplexes System sind somit nur die jeweiligen binären Wechselwirkungsparameter (unabhängig von den restlichen Stoffen in dem Gemisch) des jeweiligen binären Systems erforderlich. Durch diese Eigenschaft der NRTL-Gleichung ist es möglich, große Datenbanken mit Wechselwirkungsparametern aufzubauen. Es ist grundsätzlich auch möglich, die Parameter für nicht in der

Datenbank verfügbare Stoffe zu berechnen, jedoch führen mit experimentellen Daten angepasste Parameter zu genaueren Simulationsergebnissen.

Der große Vorteil der Berechnungen liegt in der sehr schnellen Bereitstellung von Ergebnissen. Während eine Messung mindestens einen Tag benötigt, erfolgt die Berechnung einer Dampfdruckkurve in ca. 30 Sekunden. Auf diese Weise können sehr schnell Auswirkungen verschiedener Gemischzusammensetzungen auf den Dampfdruck berücksichtigt werden. Des Weiteren ist es auch möglich, die Dampfdrücke in Temperaturbereichen zu berechnen, die experimentell nicht mehr zugänglich sind.

Um eine einfache Bedienung zu gewährleisten und die Daten auszuwerten, sowie grafisch aufzuarbeiten, wurde eine Excel Benutzeroberfläche programmiert (Abbildung 5).

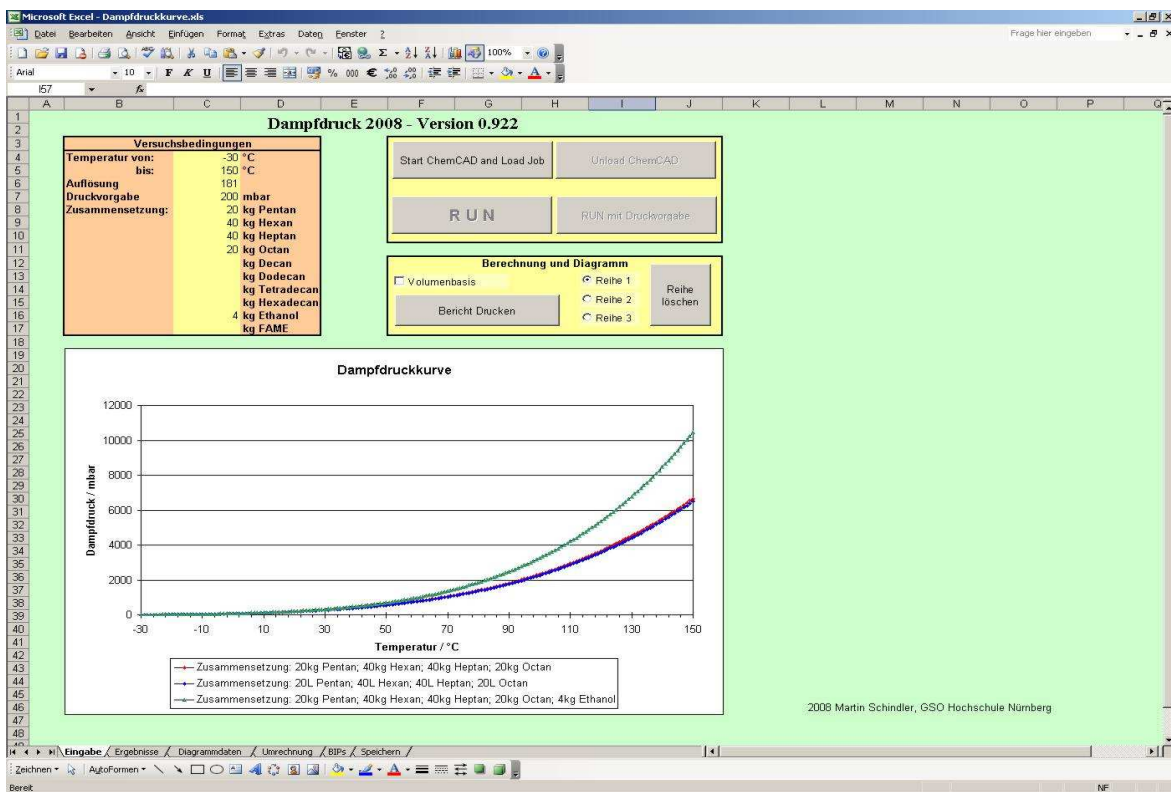


Abbildung 5: Screenshot der Excel-Benutzeroberfläche für die Berechnung von Dampfdrücken

Zusammenfassung

Exakt ermittelte Dampfdruckkurven helfen dabei, technische Prozesse besser zu verstehen und diese zu optimieren. Das an der Georg-Simon-Ohm-Hochschule entwickelte Messverfahren ermöglicht die dynamische Bestimmung von Dampfdrücken verschiedenster Flüssigkeiten. Um genaue experimentelle Daten zu erhalten, ist eine genaue Temperaturführung von großer Bedeutung. Diese wird durch einen hochpräzisen Thermostaten realisiert.

Anhand der gewonnen experimentellen Daten können Wechselwirkungsparameter von binären Gemischen im Prozesssimulator ChemCAD optimiert werden. Durch die Kombination von

experimentell bestimmten Dampfdruckdaten von binären Gemischen und der anschließenden Berechnung des Dampfdrucks von Vielstoffgemischen lassen sich Synergieeffekte erzielen. Mit Hilfe des Prozesssimulators können Dampfdruckdaten von Gemischen mit einer beliebigen Anzahl von Einzelkomponenten und variablen Zusammensetzungen in kürzester Zeit berechnet werden. Damit ergänzen sich die rechnerischen mit den im Experiment gewonnenen Dampfdruckdaten und machen Aussagen und Vorausberechnungen verlässlicher. Die Möglichkeiten des Prozesssimulators lassen sich jedoch auch ausbauen, indem mit Hilfe der präzise bestimmten Dampfdruckdaten die interne Datenbank des Prozesssimulators um Stoffgemische beliebig erweitert werden kann.

Literatur:

- [1] Eric A. Dudka, Messung thermodynamischer Kenngrößen von Modellkraftstoffen, Georg-Simon-Ohm Hochschule Nürnberg, Confidential: Physikalische Chemie, Prof. Dr. K.-H. Jacob, Firma Bosch Abteilung DS/ERA2
- [2] David R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 82nd Edition, CRC Press, Boca Raton London New York Washington D.C.
- [3] ChemCAD 6.0, Chemstations Deutschland GmbH, Augustastr. 12, 46483 Wesel
- [4] Martin A. Schindler, Berechnung thermodynamischer Kenngrößen von Modellkraftstoffen, Georg-Simon-Ohm Hochschule Nürnberg, Confidential: Physikalische Chemie, Prof. Dr. K.-H. Jacob, Firma Bosch Abteilung DS/ERA 2
- [5] John M. Prausnitz; H. Renon; AIChE Journal 14 (1968), 135 – 144, "Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures"

"Mit freundlicher Genehmigung der Hoppenstedt Publishing GmbH."