

Diplomarbeit

Aufbau einer Laborübung zur Dampf- Flüssig- Gleichgewichtsmessung (Vapour- Liquid- Equilibrium)

Vorgelegt von:

Ing. Gerhard Spruk, MAS, MSc

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom- Ingenieurs der Studienrichtung Verfahrenstechnik
erreicht an der Technischen Universität Graz

Betreuer:

Ao. Univ.- Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Huemer Hans
Dipl.-Ing. Dr. techn. Wallek Thomas
Dipl.-Ing. Martin Pflieger
Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik und Anlagentechnik



Graz, Mai 2009

***"Lernen ist wie Rudern gegen den Strom.
Hört man damit auf treibt man zurück."***

(Laozi, 6.Jhd v. Chr.)

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtliche und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
(date)

.....
(signature)

Danksagung

Als Erstes möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Freundin Martina sowie bei meinen Eltern und Geschwistern bedanken, die oft mit viel Geduld meine Launen während des Studiums ertragen haben. Für das Verständnis, die Liebe und die Unterstützung während der letzten Jahre ein riesengroßes Dankeschön!

Ein ganz besonderer Dank gilt all meinen Freunden, Studienkollegen und Studienkolleginnen die mir mit Rat und Tat zur Seite standen und immer ein offenes Ohr für mich hatten. Vielen, vielen Dank für Eure Freundschaft und Unterstützung!

Ein Dankeschön für die Betreuung meiner Diplomarbeit möchte ich Ao. Univ.- Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Huemer Hans, Dipl.-Ing. Dr. techn. Thomas Wallek und Dipl.-Ing. Martin Pfleger aussprechen. Danke für die Möglichkeit, die Diplomarbeit am Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik und Anlagentechnik zu verfassen, die vielen wertvollen Tipps, Ratschläge und Hinweise sowie für die aufmerksame Durchsicht der Diplomarbeit!

Mein Dank gilt überdies allen Mitarbeiterinnen, Mitarbeitern und „guten Geistern“ der Institute GLVT und TVTUT, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Aufbau einer Laborübung zur Dampf- Flüssigkeits- Gleichgewichtsmessung (VLE- Laborübung/ Vapour- Liquid- Equilibrium- Laborübung). In dieser Arbeit wurden folgende Teilschritte bzw. Teilaufgaben durchgeführt und beschrieben:

- Aufbau bzw. Montage der Versuchsanlage
- Aufbau und Auswahl der Analytik
- Auswahl eines geeigneten Stoffsystems
- Inbetriebnahme und Probetrieb der Anlage
- Versuchsdurchführung mit definierten Parametern
- Vergleich der Versuchsdaten mit Literaturdaten
- Fehlerabschätzung der Versuchsdaten
- Erstellen diverser Skripten und Anleitungen

Abstract

The objective of this thesis was to develop a laboratory exercise for a vapour- liquid- equilibrium measurement (VLE- Lab Exercise/ Vapor- Liquid- Equilibrium lab exercise). In this thesis the following sub-steps were executed and described:

- Assembling the test facility
- Assembling and selection of the right indicator
- Selection of an applicable type of substance
- Trial operation of the test facility
- Execution of the test with defined parameters
- Comparison of experimental data with literature data
- Error estimation of experimental data
- Writing various scripts and tutorials

Inhaltsverzeichnis

1. Problemstellung und Zielsetzung	1
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1. Phasengleichgewicht und Phasenregel.....	4
2.2. Phasendiagramme	7
3. Methoden der Phasengleichgewichtsmessung	10
3.1. Grundprinzipien	10
3.1.1. Dynamische Methoden	10
3.1.2. Statische Methoden	12
3.2. Apparative Messmethoden	13
3.2.1. Die REACH- Verordnung (EG) Nr. 1907/ 2006	13
3.2.2. Dynamische Methode	15
3.2.3. Statische Methode	17
3.2.4. Isoteniskop.....	20
3.2.5. Effusionsmethode: Dampfdruckwaage.....	22
3.2.6. Effusionsmethode durch Masseverlust	25
3.2.7. Gassättigungsmethode	28
3.2.8. Rotormethode	32
4. Die Apparatur VLE 602	36
4.1. Die Komponenten der VLE 602.....	36
4.2. Funktionsprinzip der VLE 602	39
4.2.1. Allgemeiner Messvorgang.....	39
4.2.2. Die Druckregelung	40
4.2.2.1. Funktionsprinzip	40
4.2.2.2. Feineinstellung von Druckschwankung	42
4.2.3. Die Probenahme	45
4.2.4. Messablaufbeschreibung	47
4.3. Lieferumfang der VLE 602.....	50
4.4. Benötigte Werkzeuge und Zubehör.....	54
4.5. Montage/ Demontageanleitung der VLE 602	55
4.5.1. Stativ/ Rührstab.....	55
4.5.2. Hauptglasteil	56
4.5.3. Quarztauchheizer.....	57

4.5.4. Zulaufgefäß, Glasrohr und Klammer	58
4.5.5. PT- 100 Temperaturfühler (Flüssigphase/ Dampfphase)	59
4.5.6. Probenahmeventile	60
4.5.7. Kühlwasserschläuche	62
4.5.8. Vakuumschlauch	63
4.5.9. Wasserstrahlpumpe	64
4.5.10. Stickstoffversorgung/ Manometer/ Steuerung	65
4.6. Bedienungsanleitung Uni- Top 3	66
4.6.1. Das Trend- Fenster	66
4.6.2. Der Service- Dialog	68
4.6.3. Das Logbuch	69
4.6.4. Das Messwertbild	70
4.7. Einschalten und Betrieb der Apparatur VLE 602	71
4.7.1. Sicherheitshinweise	71
4.7.2. Betrieb bei Umgebungsdruck	73
4.7.2.1. Inbetriebnahme	74
4.7.2.2. Probenahme	77
4.7.3. Betrieb bei Überdruck bzw. Unterdruck	79
4.7.3.1. Inbetriebnahme	80
4.7.3.2. Probenahme	83
4.8. Ausschalten der Anlage	85
5. Die Analytik	87
5.1.1. Auswahl, Funktionsweise und Anschlüsse	87
5.1.2. Kalibrierung des Dichtemessgerätes DMA 45	90
5.1.3. Ermittlung der Kalibrierkurven	92
5.1.3.1. Kalibrierkurve für Diplomarbeit	92
5.1.3.2. Probleme bei der Kalibrierkurvenerstellung	94
5.1.3.3. Kalibrierkurve für die Laborübung	95
6. Versuchsergebnisse	96
6.1. Versuchsvorbereitung	96
6.1.1. Kalibrierkurve für Versuchsauswertung	96
6.1.2. Abschätzung der Volumina	99
6.2. Auswertung der Versuche	101
6.2.1. Versuchsprotokolle	102
6.2.2. Versuchsauswertung	103

6.2.3. Fehlerabschätzung.....	111
6.2.3.1. Systematischer Fehler.....	111
6.2.3.2. Fehlerfortpflanzung Kalibrierkurve.....	115
6.2.3.3. Weitere Fehler	117
7. Zusammenfassung und Ausblick	119
8. Quellen- und Literaturverzeichnis.....	121
9. Anhang	122
9.1. Versuchsprotokolle	122
9.2. Diagramme Versuchsauswertung	128
9.3. Tabellen Fehlerabschätzung	147
9.4. Diagramme Fehlerabschätzung	154
9.5. Versuchsvorbereitung für den Labor- Übungsleiter	164
9.6. Laborskriptum zur VLE- Laborübung.....	165

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Kennzeichnung von dampfförmiger und flüssiger Phase	4
Abbildung 2.2: Zustandsdiagramm eines vollständig mischbaren binären Systems.....	8
Abbildung 2.3: Txy- Diagramm eines binären Gemisches	9
Abbildung 2.4: pxy- Diagramm eines binären Gemisches	9
Abbildung 3.1: Prinzip der Zirkulationsmethode	10
Abbildung 3.2: Prinzip der statischen Methode	12
Abbildung 3.1: Schema der dynamischen Dampfdruckapparatur	15
Abbildung 3.2: Schema der statischen Dampfdruckapparatur (U- Rohr- Manometer).....	17
Abbildung 3.3: Schema der statischen Dampfdruckapparatur (Druckaufnehmer)	18
Abbildung 3.4: Schema des Isoteniskop	21
Abbildung 3.5: Schema der Effusionsmethode: Dampfdruckwaage	22
Abbildung 3.6: Schema der Effusionsmethode durch Masseverlust	26
Abbildung 3.7: Schema der Gassättigungsmethode	29
Abbildung 3.8: Sättigungskammer mit nachgeschaltetem Kapillarröhrchen	30
Abbildung 3.9: Schema der Rotormethode	33
Abbildung 3.10: Hochgeschwindigkeitsrotor- Messkopf.....	33
Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der VLE 602	38
Abbildung 4.2: Fließbild der VLE 602.....	40
Abbildung 4.3: Trend- Fenster mit Druckschwankung um Sollwert.....	42
Abbildung 4.4: Bypassventil und Drosselventile (Vakuum und Überdruck)	43
Abbildung 4.5: Unsymmetrische Druckschwankungen	44
Abbildung 4.6: Öffnen und Schließen der Glasventilstempel mittels Kippschalter.....	45
Abbildung 4.7: Trend- Fenster ohne Steuerungsverbindung	47
Abbildung 4.8: Messwertbild- Fenster mit Heiz- und Druckeinstellung	48
Abbildung 4.9: Trend- Fenster mit Kurven	49
Abbildung 4.10: Stativ VLE 602.....	50
Abbildung 4.11: Hauptglasteil.....	50
Abbildung 4.12: Quarztauchheizer und PTFE- Manschette	51
Abbildung 4.13: Zulaufgefäß, Glasrohr und Klammer	51
Abbildung 4.14: PT-100 Temperaturfühler Flüssig- und Dampfphase (v.l.n.r).....	51
Abbildung 4.15: Baugruppe Probenahmeventile	52
Abbildung 4.16: Kühlwasserschläuche.....	52
Abbildung 4.17: Vakuumschlauch- Gastank	53
Abbildung 4.18: Vakuumpumpe, Wasserstrahlpumpe, Vakuum- Regelventil (v.l.n.r).....	53
Abbildung 4.19: Steuerung und PC mit Steuerung (v.l.n.r)	53
Abbildung 4.20: Stativ- Sicherheitsscheiben	55
Abbildung 4.21: Einsetzen des PTFE- Rührstabs	55
Abbildung 4.22: Montage des Hauptglasteil.....	56
Abbildung 4.23: Einbau des Geschwindigkeitsreglers	56
Abbildung 4.24: Montage/ Demontage des Quarztauchheizer.....	57
Abbildung 4.25: Montage von Zulaufgefäß, Glasrohr und Klammer	58
Abbildung 4.26: Einbau der Temperaturfühler	59
Abbildung 4.27: Einsetzen der Glasventilstempel	60

Abbildung 4.28: Montage der Baugruppe Probenahmeventile.....	61
Abbildung 4.29: Anschließen der Kühlwasserschläuche.....	62
Abbildung 4.30: Anschließen des Vakuumschlauches.....	63
Abbildung 4.31: Anschließen der Wasserstrahlpumpe	64
Abbildung 4.32: Anschließen der Stickstoffversorgung.....	65
Abbildung 4.33: Anschlüsse PC sowie Steuerung VLE 602	65
Abbildung 4.34: Trend- Fenster.....	66
Abbildung 4.35: Trend- Fenster und die Bedienung mit der Maus.....	67
Abbildung 4.36: Service- Dialog Fenster (Registerkarte Basics)	68
Abbildung 4.37: Service- Dialog Fenster (Registerkarte Settings)	69
Abbildung 4.38: Logbuch- Fenster	70
Abbildung 4.39: Messwertbild- Fenster	70
Abbildung 4.40: Schematischer Aufbau des Hauptglasteils der VLE 602.....	73
Abbildung 4.41: Öffnen und Schließen der Glasventilstempel mittels Kippschalter.....	74
Abbildung 4.42: Öffnen der Ventile Zulaufgefäß und Mischkammer.....	75
Abbildung 4.43: Ventilstellungen bei Umgebungsdruck	76
Abbildung 4.44: Probenahmeventile	77
Abbildung 4.45: Schematischer Aufbau des Hauptglasteils der VLE 602.....	79
Abbildung 4.46: Öffnen und Schließen der Glasventilstempel mittels Kippschalter.....	80
Abbildung 4.47: Öffnen der Ventile Zulaufgefäß und Mischkammer.....	81
Abbildung 4.48: Ventilstellungen für Überdruck und Unterdruck.....	82
Abbildung 4.49: Ventile für die Probenahme sowie Probenahmeröhrchen.....	84
Abbildung 4.50: Ventile für die Entleerung der Anlage.....	85
Abbildung 5.1: Biegeschwingerprinzip	88
Abbildung 5.2: Anschlüsse DMA 45	89
Abbildung 5.3: Thermostat K20 und Dichtemessgerät DMA 45 im Labor.....	90
Abbildung 5.4: Konstantspeicher am Gehäuse und Anzeigenwähler	90
Abbildung 5.5: Kalibrierkurve Methanol- Wasser (Massenbruch bezogen auf H ₂ O).....	93
Abbildung 5.6: Ausgasen der Mischung im DMA 45	94
Abbildung 6.1: Kalibrierkurve Methanol- Wasser (Massenbruch bezogen auf H ₂ O).....	96
Abbildung 6.2: Abweichung der Messwerte (Residuen).....	98
Abbildung 6.3: Txy- Diagramm bezogen auf MeOH (Versuch A).....	105
Abbildung 6.4: xy- Diagramm bezogen auf MeOH (Versuch A).....	106
Abbildung 6.5: Txy- Diagramm bezogen auf MeOH (alle Versuche)	107
Abbildung 6.6: xy- Diagramm bezogen auf MeOH (alle Versuche).....	108
Abbildung 6.7: xy- Diagramm bezogen auf MeOH (alle Versuche vs. Literaturdaten).....	108
Abbildung 6.8: Txy- Diagramm bezogen auf MeOH (alle Versuche vs. Literaturdaten).....	109
Abbildung 6.9: Txy- Diagramm bezogen auf MeOH (Versuch A vs. NRTL).....	110
Abbildung 6.10: Zulauf zu den Probenahmeröhrchen.....	111
Abbildung 6.11: Abweichungswerte der Flüssig- und der Dampfseite	113
Abbildung 6.12: Txy- Diagramm inkl. Fehlerabweichung vs. Literaturdaten	114

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Korrekturfaktor (Effusionsmethode durch Masseverlust)	27
Tabelle 4.2: Bedienmöglichkeiten des Trend- Fensters	67
Tabelle 4.3: Bedienmöglichkeiten des Service- Dialog- Fenster (Registerkarte Basics)	68
Tabelle 4.4: Bedienmöglichkeiten des Service- Dialog- Fenster (Registerkarte Settings)	69
Tabelle 5.1: Messwerte und Eichkonstante bei $T = 25^{\circ}\text{C}$	92
Tabelle 5.2: Mischungen für Kalibrierkurve der ersten 16 Mischungen	93
Tabelle 5.3: Reinstoffdaten für Wasser und Methanol bei $T = 25^{\circ}\text{C}$	95
Tabelle 5.4: Vorgabe Mischungen für Laborübung	95
Tabelle 6.1: Erklärung der Parameter aus Table Curve	97
Tabelle 6.2: Reinstoffdaten für Wasser und Methanol bei $T = 25^{\circ}\text{C}$	99
Tabelle 6.3: Abschätzung der Volumina bei der Vorlage von Wasser (H_2O)	99
Tabelle 6.4: Abschätzung der Volumina bei der Vorlage von Methanol (MeOH)	100
Tabelle 6.5: Neue Benennung vs. bisherige Nomenklatur	101
Tabelle 6.6: Versuchsprotokoll (Vorlage Wasser, Zugabe Methanol)	102
Tabelle 6.7: Versuchsprotokoll (Vorlage Methanol, Zugabe Wasser)	102
Tabelle 6.8: Massenanteile bezogen auf Wasser	103
Tabelle 6.9: Massenanteile bezogen auf Methanol	103
Tabelle 6.10: Molanteile bezogen auf Methanol	104
Tabelle 6.11: Molanteile und Fehler bezogen auf Methanol (Versuch A)	112
Tabelle 6.12: Gaußsche Fehlerfortpflanzung für die Kalibrierkurve	116
Tabelle 9.1: Methanolmengen (überschlägig) für die Laborübung	164

1. Problemstellung und Zielsetzung

Veränderung der Laborübung

Durch die Änderung des Studienplanes Verfahrenstechnik auf das neue Bachelor- und Master- System mussten in einigen Fächern die Lehrinhalte überarbeitet werden, da es sonst zu Überschneidungen im Lehrstoff gekommen wäre. So wurde die „alte“ Laborübung, in der der Stoffübergang an Blasen mit und ohne chemische Reaktion untersucht wurde und eher den Fächern Reaktionstechnik und Stoffübertragung als der chemischen Thermodynamik zuzuordnen ist, aus dem Lehrinhalt der Laborübung gestrichen, und stattdessen eine VLE- Laborübung entwickelt.

Für die thermischen Trennverfahren wie z.B. Rektifikation oder Absorption sind die **Dampf- Flüssig- Gleichgewichtsdaten** (VLE- Daten¹) besonders wichtig. Da die Zusammensetzung der im Gleichgewicht stehenden Phasen oft sehr unterschiedlich ist, kann diese Differenz zur Stofftrennung ausgenutzt werden. Für die Auslegung und Berechnung dieser Anlagen werden daher gute experimentelle VLE- Daten wie Druck, Temperatur und Zusammensetzung sowie Aussagen über die Lage von Mischungslücken und/ oder azeotropen Punkten benötigt.

Ziel dieser Diplomarbeit ist es, eine Laborübung zur Dampf- Flüssig- Gleichgewichtsmessung des Zweiphasensystems Methanol- Wasser aufzubauen.

Aufbau der VLE- Apparatur

Es wurde vom Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik und Anlagentechnik eine dynamische Phasengleichgewichtsapparatur VLE 602 der Firma i- Fischer Engineering GmbH angekauft und aufgebaut. Ein wichtiger Teilaspekt dieser Diplomarbeit war es, eine verständliche Montage und Demontageanleitung zu verfassen. Dies sollte, falls die Apparatur einmal an einen anderen Standort gebracht werden sollte, die Aufstellung der Apparatur vereinfachen. Näheres dazu wird im Kapitel 4 behandelt.

Auswahl des Stoffsystems und der Betriebsparameter

Für die zukünftige Laborübung wurden mögliche Betriebsparameter und Stoffsysteme diskutiert. Aufgrund der nachfolgenden Gründe wurde das binäre Stoffsystem Methanol- Wasser ausgewählt, das in der VLE- Apparatur beim Betriebszustand von $p = 1013,25$ mbar vermessen werden sollte.

¹ VLE → Vapour- Liquid- Equilibrium

Warum wurde das Stoffsystem Methanol- Wasser bei dem Betriebszustand $p = 1013,25$ mbar gewählt?

- Methanol ist im Chemiesektor ein wichtiger Rohstoff und wird vor allem für die Herstellung von Grundchemikalien wie Formaldehyd, Dimethylterephthalat, Methacrylsäuremethylester, Methylchlorid, Methylamin und Essigsäure verwendet.
- Die VLE- Apparatur (Dichtungen, Ventile, Verschlüsse) wird beim Einsatz von Methanol nicht beschädigt.
- Methanol ist günstig in der Beschaffung.
- Das Stoffsystem Methanol- Wasser ist relativ schnell und leicht zu vermessen.
- Es sind ausreichend und leicht zugängliche Literaturdaten für den Vergleich mit den eigenen Messdaten vorhanden.

Auswahl der Analytik

Um die zukünftig aus der Anlage erhaltenen Proben auswerten zu können mussten entsprechende analytische Apparaturen ausgewählt und aufgebaut werden. Es war relativ schnell klar, dass die Vermessung der Proben aus der VLE- Apparatur mittels Gaschromatograph, selbst beim relativ einfachen und bei dieser Diplomarbeit behandelten Zweistoffsystem Methanol- Wasser, große Kosten verursachen und außerdem zu viel Zeit in Anspruch nehmen würde. Die Lösung dieser Herausforderung war, mit einem Dichtemessgerät (DMA 45; Fa. Anton Paar), das mit einem entsprechenden Thermostaten (K20; Fa. Lauda) auf $T = 25^{\circ}\text{C}$ temperiert wird, eine entsprechende Kalibrierkurve zu erstellen. Aus dieser Kalibrierkurve können dann die erhaltenen Proben aus der VLE- Apparatur ausgewertet werden. Näheres dazu wird im Kapitel 5 behandelt.

Testen der Anlage

Die neue VLE 602- Apparatur soll am Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik und Anlagentechnik nicht nur zur Ermittlung von VLE- Daten für die neu entwickelte Laborübung, sondern auch zum Vermessen von technisch interessanten Systemen verwendet werden. Für viele derartige Systeme ist der Arbeitsbereich für Temperaturen von $20- 250^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von $0- 4$ bar, für das die VLE 602- Apparatur ausgelegt wurde, absolut ausreichend. Vor der Vermessung des für diese Diplomarbeit relevanten Stoffsystems Methanol- Wasser bei $p = 1013,25$ mbar wurde in einem „Probetrieb“ die Apparatur mit reinem Wasser auf Funktionstüchtigkeit sowohl bei Unterdruck als auch bei Überdruck getestet. Der „Probetrieb“ diente auch dazu, alle Funktionalitäten der Anlage kennen zu lernen.

Messung von Daten

Folgend wurden das in dieser Diplomarbeit behandelte Zweistoffsystem mit den vorher definierten Parametern ($p = 1013,25 \text{ mbar}$, $T = 25^\circ\text{C}$) mehrmals vermessen und mit Literaturdaten verglichen. Zusätzlich wurden die erhaltenen Daten einer Fehlerrechnung unterzogen um Aufschluss über die Genauigkeit der Apparatur und der eigenen Messwerte zu erhalten. Näheres dazu wird im Kapitel 6 behandelt.

Erstellen der Dokumentation und Skripten

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Diplomarbeit war, für zukünftige Betreuer der VLE- Laborübung eine entsprechende Dokumentation für den Betrieb der Anlage zu verfassen. Diese Diplomarbeit ist deshalb so aufgebaut und gestaltet, dass sie als Betriebshandbuch zur Anlage und Laborübung verwendet werden kann. Zusätzlich wurde noch ein entsprechendes Laborskriptum für die Studierenden verfasst, das im Anhang zu finden ist.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Phasengleichgewicht und Phasenregel

Ein System, das aus mehreren Phasen besteht, beispielsweise aus einem Flüssigkeitsgemisch und dem darüber befindlichen Dampfgemisch, ist eindeutig gekennzeichnet, wenn in jeder Phase der Druck, die Temperatur und die Zusammensetzung der einzelnen Teilchenarten und damit die intensiven Zustandsfunktionen bekannt sind. Jede der Phasen kann durch eine Fundamentalgleichung $U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$ eindeutig charakterisiert werden.

Dabei sind:

- U... Innere Energie [$\text{J} = \text{kg m}^2/\text{s}^2$]
- S... Entropie [J/K]
- V... Volumen [m^3]
- n_i ... Stoffmenge der Komponente i [mol]

Die Gleichgewichtsbedingungen sagen, dass Temperatur T [K], Druck p [bar] und die chemischen Potentiale μ [$\text{G} = \text{J/mol}$] jeder Teilchenart in allen Phasen gleich sind.

$$\begin{aligned} p^\alpha &= p^\beta = \dots p^\varphi \dots = p^\pi \\ T^\alpha &= T^\beta = \dots T^\varphi \dots = T^\pi \\ \mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta = \dots \mu_i^\varphi \dots = \mu_i^\pi \end{aligned} \quad (2.1)$$

mit $i = 1 \dots k$ (k ... Anzahl der Komponenten); π = Anzahl der Phasen

Die Gleichgewichtsbedingungen haben zur Folge, dass nicht alle intensiven Größen T , p , und die Molenbrüche in allen Phasen frei wählbar sind. Am Beispiel des flüssigen Wassers, das sich mit seinem Dampf im Gleichgewicht befindet, wird dieser Sachverhalt klar. Die Gleichgewichtsbedingungen für die beiden Phasen lauten, wenn die flüssige Phase durch einen Strich und die dampfförmige durch zwei Striche gekennzeichnet ist:

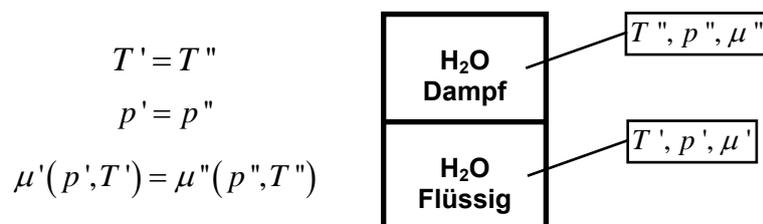


Abbildung 2.1: Kennzeichnung von dampfförmiger und flüssiger Phase

Setzt man $T' = T'' = T$ und $p' = p'' = p$, so erhält man die den drei obig angeführten Bedingungen gleichwertige Beziehung:

$$\mu'(p, T) = \mu''(p, T) \quad (2.2)$$

Man sieht, dass man von den beiden Variablen T, p nur eine frei wählen kann. Die Andere ist dann durch die Gleichung festgelegt. Zu jedem Wert der Temperatur gehört ein ganz bestimmter Druck $p = p(T)$ der als Dampfdruck bekannt ist.

Jede Flüssigkeit übt, abgesehen von ihrem hydrostatischen Druck, einen Druck auf ihre Umgebung aus. Dieser Druck wird als Dampfdruck bezeichnet. Der Dampfdruck einer Flüssigkeit wird durch das Bestreben der Flüssigkeitsteilchen, in den gasförmigen Zustand überzugehen hervorgerufen. Ist der Dampfdruck gleich dem Umgebungsdruck, so siedet die Flüssigkeit.

Es stellt sich die Frage, wie viele intensive Parameter in einem sich im Gleichgewicht befindlichen System frei wählbar sind, wenn das System aus P -Phasen und K -Komponenten besteht. Die frei wählbaren oder voneinander unabhängigen Variablen bezeichnet man als Freiheitsgrade. Das Ziel ist es somit, die Anzahl F der Freiheitsgrade eines Systems aus P -Phasen und K -Komponenten zu ermitteln.

Bei K -Komponenten hat man in jeder Phase die Temperatur, den Druck und $K - 1$ unabhängige Molenbrüche x_1, x_2, \dots, x_{k-1} als intensive Variablen. Somit ergibt sich an intensiven Variablen in einer Phase:

$$K - 1 + 2 \quad (2.3)$$

Geht man zur nächsten Phase über, so bleiben Druck und Temperatur unverändert. Die Molenbrüche haben andere Werte. Es kommen also weitere $K - 1$ Variablen hinzu, sodass sich intensive Variablen in zwei Phasen nach Formel 2.4 und allgemein in P -Phasen intensive Variablen nach Formel 2.5 ergeben.

$$2 \cdot (K - 1) + 2 \quad (2.4)$$

$$P \cdot (K - 1) + 2 \quad (2.5)$$

Die chemischen Potentiale aller Komponenten in allen Phasen sind ebenfalls gleich. Es ergeben sich bei zwei Phasen die insgesamt K -Bedingungen.

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 \quad (i = 1, 2, \dots, K) \quad (2.6)$$

Bei drei Phasen hat man $2K$ derartige Bedingungen und bei P -Phasen die nachfolgenden Gleichgewichtsbeziehungen.

$$(P-1) \cdot K \quad (2.7)$$

Die Zahl der Freiheitsgrade F ergibt sich aus der Gesamtzahl der Variablen vermindert um die Zahl der Gleichgewichtsbeziehungen.

$$F = P \cdot (K-1) + 2 - (P-1) \cdot K \quad (2.8)$$

Aus der obigen Gleichung folgt:

$$F = K + 2 - P \quad (2.9)$$

Gleichung 2.9 ist als Gibbssche Phasenregel (nach Josiah Willard Gibbs) bekannt. Sie wurde 1876 durch Gibbs gefunden und fand wenig später ihre experimentelle Bestätigung durch Bakhuis Roozeboom.

Anwendungsbeispiele:

Dampf- Flüssig System eines Zweistoffgemisches

$$P = 2, K = 2 \rightarrow F = 2$$

Das System ist vollständig bestimmt, wenn zwei Variablen gewählt werden. So kann z.B. durch Festlegung der Zusammensetzung und der Temperatur direkt der Druck bestimmt werden.

Reinstoff im Tripelpunkt

$$P = 3, K = 1 \rightarrow F = 0$$

Das System ist vollständig bestimmt. Es sind keine Variablen mehr frei wählbar. Somit sind alle thermodynamischen Größen wie z.B. Druck, Temperatur usw. bereits festgelegt.

2.2. Phasendiagramme

Die Gibbssche Phasenregel dient als Grundlage für das Studium des Gleichgewichtes von mehrphasigen Systemen. Phasengleichgewichte von binären und ternären Gemischen kann man besonders gut in Phasendiagrammen verfolgen. Solche Diagramme sind, vor allem wegen ihrer Anschaulichkeit von erheblicher praktischer Bedeutung in der Verfahrenstechnik, der Metallurgie und in der physikalischen Chemie. Zur genauen Berechnung von Phasengleichgewichten verwendet man heute aber fast ausschließlich computergestützte Rechenprogramme wie Aspen Tech® bzw. Aspen Hysis® oder Petro-Sim™, und verzichtet auf die früher übliche Auswertung mit Hilfe von Phasendiagrammen. Sie sind aber nach wie vor gut geeignet für einen Überblick über das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Phasen.

Es wäre allerdings ein hoffnungslos aufwändiges Unterfangen, wenn man die Eigenschaften von Gemischen allein mit Hilfe von graphischen Darstellungen studieren würde. Dazu müsste man wegen der vielen Stoffe und der sehr unterschiedlichen Stoffeigenschaften der am Phasengleichgewicht beteiligten Komponenten eine ungeheure Zahl an Phasendiagrammen mit von System zu System unterschiedlicher Gestalt entwerfen. Man wird sich daher der Phasendiagramme im Wesentlichen als anschauliches Hilfsmittel bedienen, ansonsten aber nach rationellen analytischen Methoden zur Berechnungen von Phasengleichgewichten suchen.

Phasendiagramme binärer Systeme

Als Beispiel für die Anwendung der Gibbsschen Phasenregel werden hier die Phasendiagramme binärer Systeme diskutiert. Bestehen diese nur aus einer Phase, so werden zur Beschreibung des Gleichgewichtszustandes nach der Phaseregeln aus Gleichung 2.9 drei voneinander unabhängige Variablen benötigt. Dies sind der Druck p , die Temperatur T und der Molenbruch einer Komponente $x_1 = x$. Jede andere thermodynamische Größe ist eine Funktion dieser Variablen. So ist das spezifische Volumen $v = v(T, p, x)$ in einem „vierdimensionalen Gibbsschen Phasenraum“ darstellbar. Für zweiphasige binäre Systeme benötigt man nur noch zwei voneinander unabhängige Variablen, die dritte ist durch die beiden anderen festgelegt.

In binären zweiphasigen Systemen existiert also für jede Phase ein Zusammenhang zwischen den drei intensiven Variablen $f(T, p, x) = 0$.

In der nachfolgenden Abbildung 2.2 ist dieser Zusammenhang dargestellt. Im dreidimensionalen Diagramm sieht man die Räume, in denen Phasenänderungen stattfinden. Sie sind jeweils geschnitten, die Schnittfläche hat eine Linsenform. Im oberen vorderen Raum (F) liegt der der feste Aggregatzustand vor, hinter diesem der flüssige (FL) und in der untersten Ebene der gasförmige (G) Zustand. Die Räume zwischen den einphasigen Zustandsräumen sind die Zweiphasenräume. Räume also, in denen die Phasen der Räume, die getrennt werden, zugleich auftreten. So treten also im Zweiphasenraum, der sich zwischen dem Flüssigkeitsraum und dem Gasraum befindet, zugleich die Phasen flüssig und gasförmig auf. Die Tripelpunkte befinden sich dort, wo alle drei Zweiphasenräume zusammenlaufen.

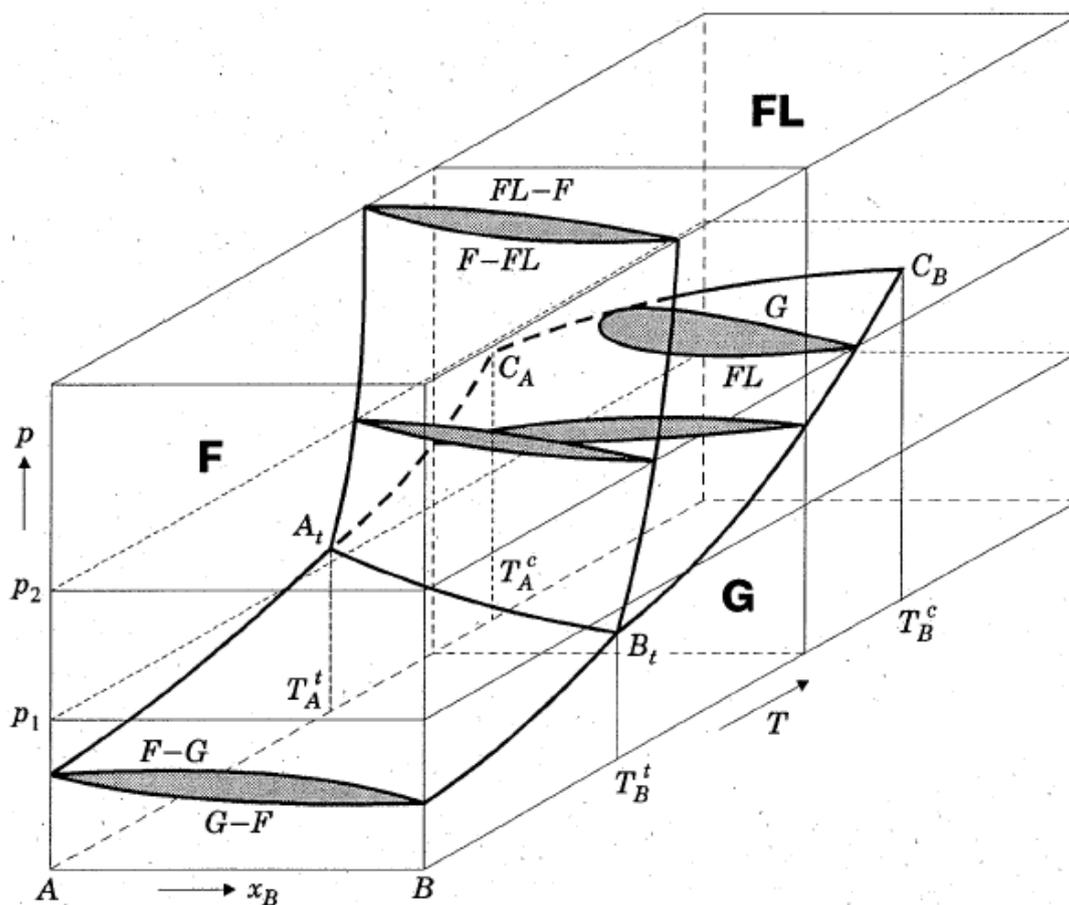


Abbildung 2.2: Zustandsdiagramm eines vollständig mischbaren binären Systems²

Zur anschaulichen Betrachtung werden Projektionen, so genannte „Schnitte“, des dreidimensionalen $pTxy$ - Diagramms erstellt und verwendet.

² Abbildung aus Skriptum Chemische Thermodynamik I, Ao. Univ.- Prof. Dipl. Ing. Dr. techn. Hans Huemer, Graz, Februar 2009

Wird der Druck $p = \text{konstant}$ gehalten, so erhält man als Schnitt das Txy- Diagramm das auch als Siedediagramm bekannt ist. Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch ein Txy- Diagramm.

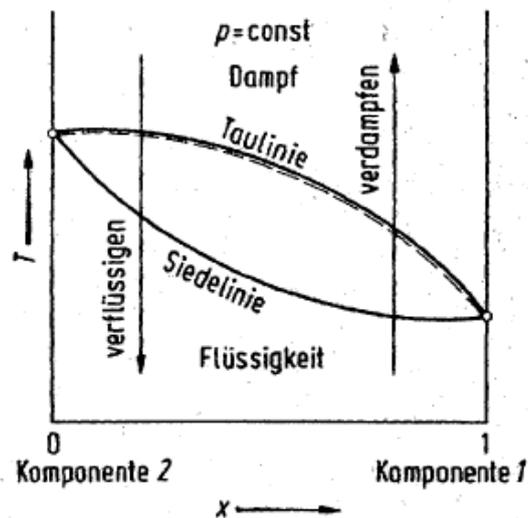


Abbildung 2.3: Txy- Diagramm eines binären Gemisches³

Wird die Temperatur $T = \text{konstant}$ gehalten, so erhält man als Schnitt das pxy- Diagramm das auch als Dampfdruckdiagramm bekannt ist. Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch ein pxy- Diagramm.

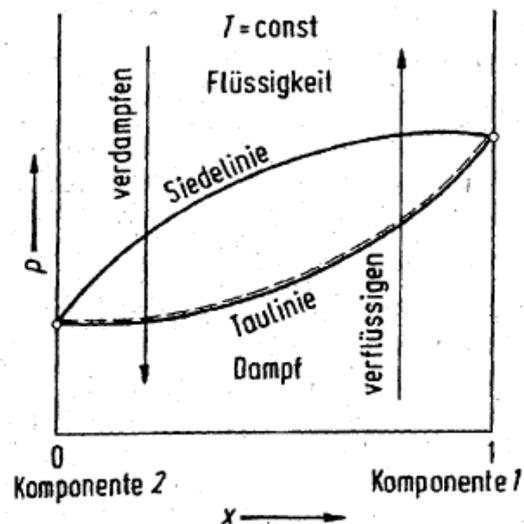


Abbildung 2.4: pxy- Diagramm eines binären Gemisches⁴

³Abbildung aus Skriptum Chemische Thermodynamik I, Ao. Univ.- Prof. Dipl. Ing. Dr. techn. Hans Huemer, Graz, Februar 2009

⁴Abbildung aus Skriptum Chemische Thermodynamik I, Ao. Univ.- Prof. Dipl. Ing. Dr. techn. Hans Huemer, Graz, Februar 2009

3. Methoden der Phasengleichgewichtsmessung

3.1. Grundprinzipien

Für fast alle industriell wichtigen Systeme müssen die Gleichgewichtsdaten experimentell ermittelt werden, da sie sich aus rein theoretischen Überlegungen (Raoult, Dalton) nicht exakt voraussagen lassen. Die direkte experimentelle Bestimmung des Dampf- Flüssigkeits-Gleichgewichts besteht darin, dass eine Probe des im tatsächlichen Gleichgewicht mit der Flüssigkeit einer bestimmten Zusammensetzung stehenden Dampfes abgeteilt, und die Zusammensetzung der beiden Phasen analytisch ermittelt wird. Im Wesentlichen kann bei der Bestimmung der Abhängigkeit des Sättigungsdruckes von der Temperatur von zwei unterschiedlichen Methoden ausgegangen werden. Diese zwei Grundprinzipien sind die dynamische und die statische Methode. Beide Methoden sind gleichwertig und ergeben bei richtiger Anwendung die gleichen Ergebnisse. Welche der beiden Grundprinzipien angewendet wird, darüber entscheidet das Druckgebiet, in dem gemessen werden soll, sowie die Menge des Stoffes der zur Verfügung steht.

3.1.1. Dynamische Methoden

Es gibt eine Vielzahl von verschiedenen dynamischen Gleichgewichtsapparaturen. Bei diesen Methoden wird die Temperatur gemessen, bei der die flüssige und die gasförmige Phase bei konstantem Druck im Gleichgewicht stehen. Die Phasen werden dabei entweder ständig im Kreislauf geführt (Zirkulationsmethode) oder ständig zugeführt (Durchflussmethode).

Die Zirkulationsmethode

Die VLE 602- Apparatur arbeitet ebenfalls nach diesem Prinzip. Die Zirkulationsmethode ist am meisten verbreitet. Im Bereich mittlerer und niedriger Drücke erlaubt sie ein bequemes Arbeiten. Das Prinzip der Zirkulationsmethode ist im nachfolgenden Bild aufgezeichnet.

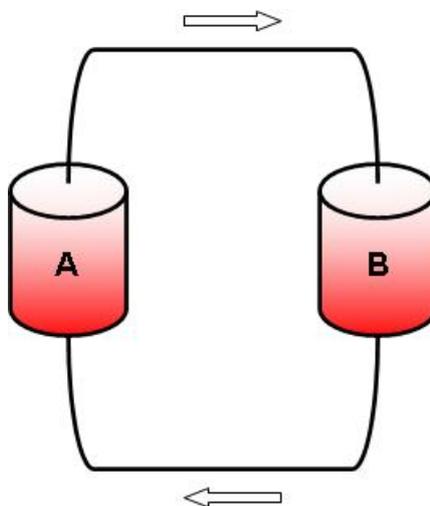


Abbildung 3.1: Prinzip der Zirkulationsmethode

Der Dampf oberhalb des siedenden Gemisches in Behälter A entweicht durch die Dampfleitung und kondensiert im Behälter B. Aus diesem kehrt das Kondensat durch die Rücklaufleitung in den Destillationsbehälter A zurück. Damit keine Flüssigkeit vom Behälter A in die Rücklaufleitung gelangt, ist in dieser meistens eine Überlaufvorrichtung oder ein Hahn eingebaut. Da im Dampf immer die Komponente mit der größeren Flüchtigkeit angereichert ist, ist das auch in dem in Behälter B befindlichen Kondensat der Fall. Über die Rücklaufleitung fließt das angereicherte Kondensat wieder zurück in den Behälter A, sodass in diesem die Konzentration dieser Komponente wieder ansteigt. Bei fortgesetzter Destillation stellt sich nach einer gewissen Zeit ein stationärer Zustand ein, d.h. dass sich die Zusammensetzung in beiden Behältern nicht mehr ändert. Von diesem stationären Zustand wird angenommen, dass er dem Phasengleichgewicht entspricht und somit die Zusammensetzung des Kondensates in der Vorlage identisch mit der Zusammensetzung der Dampfphase oberhalb des siedenden Gemisches im Behälter A ist. Eine Analyse der beiden Flüssigkeiten ergibt daher die Gleichgewichtszusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf.

Die nach der Zirkulationsmethode arbeitenden Apparaturen können noch weiter in zwei Gruppen unterteilt, die hier zur Information kurz angeführt, aber nicht weiter beschrieben werden. Dies sind:

- Apparaturen mit Zirkulation der Dampfphase
- Apparate mit Zirkulation der Dampf- und der Flüssigphase

Die Durchflussmethode

Die Durchflussmethode wurde entwickelt, da bei Zirkulationsapparaturen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse von Systemen entstehen, die im flüssigen Zustand begrenzt mischbar sind. Ein weiterer Grund war das Bestreben nach einer möglichst schnellen Bestimmung der Gleichgewichte.

Bei der Durchflussmethode wird im Gegensatz zur Zirkulationsmethode ständig frische Substanz konstanter Zusammensetzung in die Gleichgewichtskammer geführt. Die Substanz kann das Dampfgemisch, die flüssige Phase oder beide Phasen gleichzeitig sein. Zur näheren Erläuterung der Durchflussmethode(n) sei an dieser Stelle auf ⁵ verwiesen.

⁵ E. Hala; J. Pick; V. Fried; O. Vilim; Gleichgewicht Flüssigkeit Dampf; Akademie Verlag Berlin; 1960; S246 ff.

3.1.2. Statische Methoden

Bei diesen Methoden wird der Druck gemessen, der sich bei konstanter Temperatur oberhalb der Flüssigkeit einstellt. Es gibt auch hier wieder eine Vielzahl von verschiedenen statischen Gleichgewichtsapparaturen. Im Wesentlichen können diese aber wieder auf zwei Methoden bzw. Grundprinzipien zurückgeführt werden. Diese Methoden sind die Destillationsmethode und die statische Methode.

Destillationsmethode

Diese ist eine sehr alte und einfache Methode, wird aber wegen der erheblichen Nachteile heute praktisch nicht mehr angewandt. Die Methode beruht auf dem einfachen Abdestillieren einer geringen Menge von Destillat aus einem Siedebehälter, der eine große Menge an Flüssigkeit enthält. Die große Menge an Probenflüssigkeit ist notwendig, damit sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase bei der Probennahme nicht verändert. Für die Analyse darf nur eine sehr kleine Menge an Kondensat abgenommen werden. Erhebliche Fehler können auch durch die Kondensation des Dampfes an der Wandung des Siedebehälters am Beginn des Versuches verursacht werden.

Die statische Methode

Bei dieser Methode wird die Lösung in einem geschlossenen und evakuierten Behälter so eingebracht, dass ein gewisser Dampfraum zur Verfügung steht. Hierbei ist besonders wichtig, dass in der dosierten Lösung keine Fremdgase wie z.B. Luft gelöst sind, da diese die Messung deutlich verfälschen würden. Der Behälter wird thermostatisiert und die eingefüllte Lösung ständig gerührt bis sich das Dampf- Flüssigkeits- Gleichgewicht eingestellt hat. Anschließend werden Proben aus beiden Phasen zur Analyse entnommen. Der Dampfdruck wird mit einem geeigneten Druckaufnehmer gemessen.

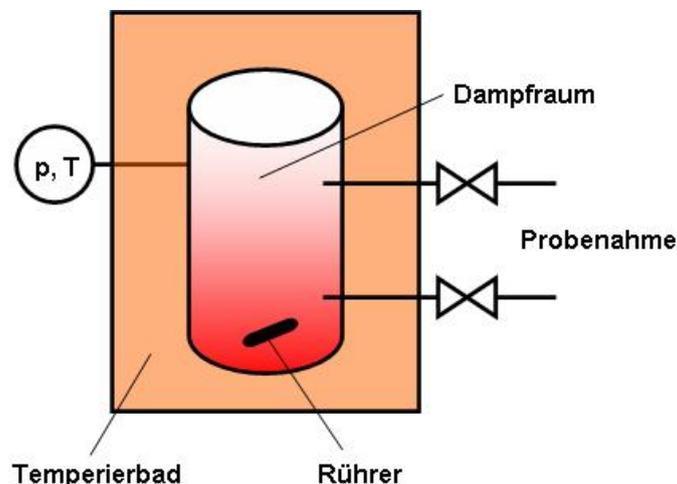


Abbildung 3.2: Prinzip der statischen Methode

Die Methode ist nur scheinbar einfach. Die Entnahme der gasförmigen Probe bereitet oft große Schwierigkeiten. Bei niedrigen Drücken ist z.B. die zur Analyse notwendige Dampfmenge von gleicher Größenordnung wie die Gesamtmenge der gasförmigen Phase im Gleichgewichtsgefäß selbst. Die Probenahme verursacht eine erhebliche Störung des Gleichgewichts. Die statische Methode wird deshalb bei mittleren und niedrigen Drücken nicht angewendet. Bei hohen Drücken, insbesondere wenn die Temperatur nahe am kritischen Punkt einer der Komponenten liegt, liefert sie genaue Ergebnisse. Unter diesen Bedingungen wird sie deshalb oft angewendet.

3.2. Apparative Messmethoden

3.2.1. Die REACH- Verordnung (EG) Nr. 1907/ 2006

Chemikalien sollen generell so hergestellt und angewendet werden, dass negative Auswirkungen auf Mensch und Umwelt möglichst gering bleiben. Für rund 95% der Chemikalien, die derzeit auf dem Markt sind, liegen keine ausreichenden Daten vor, um überhaupt Aussagen zu ihren Auswirkungen auf den Menschen und die Umwelt zu machen. Dies ist auch im hoch industrialisierten Europa nicht anders. Es fehlen Informationen über all die Stoffe, die uns in unserem Alltag begleiten. Aus diesem Grund wurde eine grundlegende Reform des europäischen Chemikalienrechts auf den Weg gebracht: REACH.⁶

REACH, das steht für Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals (Registrierung, Bewertung und Zulassung von Chemikalien). Mit dieser neuen Gesetzgebung wurde das Chemikalienrecht europaweit vereinheitlicht und vereinfacht.

Die REACH- Verordnung EG Nr. 1907/ 2006/ EG vom 18. Dezember 2006 verweist inhaltlich auf eine weitere Verordnung. Diese Verordnung ist die Verordnung (EG) Nr. 440/ 2008 vom 30. Mai. 2008 und dient zur Festlegung von Prüfmethode gemäß der REACH- Verordnung. In dieser Verordnung schlägt die EU- Kommission Methoden zur Bestimmung von physikalisch- chemischen Eigenschaften vor. **Darunter fallen auch Methoden zur Bestimmung des Dampfdruckes.**

Der Dampfdruck einer Substanz ist definiert als der Sättigungsdruck über einer festen oder flüssigen Substanz. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist der Dampfdruck einer reinen Substanz ausschließlich eine Funktion der Temperatur. Zur Bestimmung des Dampfdruckes werden von der EU- Kommission, nach der Verordnung (EG) Nr. 440/ 2008, sieben Methoden vorgeschlagen, die bei unterschiedlichen Dampfdruckbereichen eingesetzt werden können. Mit jeder Methode wird der Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen ermittelt.

⁶ vgl. http://www.reach-clp-helpdesk.de/de/Verordnung/REACH.html?_nnn=true, Datum: 07.03.2010

Den meisten der hier beschriebenen Methoden liegt die OECD- Richtlinie⁷ zugrunde. Die Grundprinzipien sind nach ⁸ und ⁹ angegeben.¹⁰

Die vorgeschlagenen Methoden sind:

- Dynamische Methode
- Statische Methode
- Isoteniskop
- Effusionsmethode: Dampfdruckwaage
- Effusionsmethode durch Massenverlust oder über eine Kühlfalle
- Rotormethode
- Gassättigungsmethode

Keine der obig angeführten Methoden ist für den gesamten Dampfdruck- Messbereich geeignet. Für die Messung der Dampfdrücke von $<10^{-4}$ bis 10^5 werden mehrere Methoden empfohlen. Näheres dazu wird in den nachfolgenden Unterkapiteln beschrieben.

Vor einer Messung ist es sinnvoll, Vorinformationen über die Struktur, die Schmelz- und Siedetemperatur der Prüfsubstanz zu haben. Wichtig zu bemerken ist, dass der Dampfdruck für gewöhnlich von Verunreinigungen beeinflusst wird. Der Einfluss hängt sehr stark von der Art der Verunreinigung ab. Bei Proben mit flüchtigen Verunreinigungen, die möglicherweise das Messergebnis beeinflussen, kann bzw. muss die Prüfsubstanz vorher gereinigt werden. Es kann auch von Nutzen sein den Dampfdruck für den Stoff der die Probe verunreinigt anzugeben. Bei einigen der in den nachfolgenden Unterkapiteln beschriebenen Methoden werden bei den Apparaturen Metallteile verwendet. Bei Prüfung von korrosiven Substanzen ist dies zu berücksichtigen.

⁷ OECD, Paris, 1981, Test Guideline 104, Decision of the Council C(81) 30 final.

⁸ Ambrose, D.B. Le Neindre, B. Vodar, (Hrsg.): Experimental Thermodynamics, Butterworths, London, 1975, Vol. II.

⁹ R. Weissberger (Hrsg.): Technique of organic Chemistry, Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed., Chapter IX, Interscience Publ. New York, 1959, vol. I, Part I.

¹⁰ vgl. Verordnung (EG) Nr. 440/ 2008 der Kommission vom 30 Mai. 2008.

3.2.2. Dynamische Methode

Die dynamische Methode ist diejenige Methode, die bei dieser Diplomarbeit zur Anwendung kam. Diese Methode wird hier zur Erläuterung der Messmethoden nur ganz allgemein erklärt. Im nachfolgenden Kapitel 4 „Die Apparatur VLE 602“ wird nochmals ganz speziell die dynamische Methode mit der verwendeten Apparatur VLE 602 erläutert.

Bei der dynamischen Methode wird die Siedetemperatur der Prüfsubstanz bei einem bestimmten vorgegebenen Druck gemessen. Der empfohlene Druckbereich liegt bei 10^3 bis 10^5 Pa. Die Methode ist zur Vermessung von niedrig schmelzenden Feststoffen und Flüssigkeiten geeignet. Außerdem kann die Normal- Siedetemperatur bis zu Temperaturen von 600 Kelvin bestimmt werden.

Die Apparatur

Im Allgemeinen besteht die Apparatur aus einem Siedegefäß mit Aufsatzkühler aus Glas oder Metall. Zusätzlich sind entsprechende Einrichtungen zum Messen der Temperatur sowie zum Regeln des Druckes eingebaut (siehe nachfolgende Abbildung).

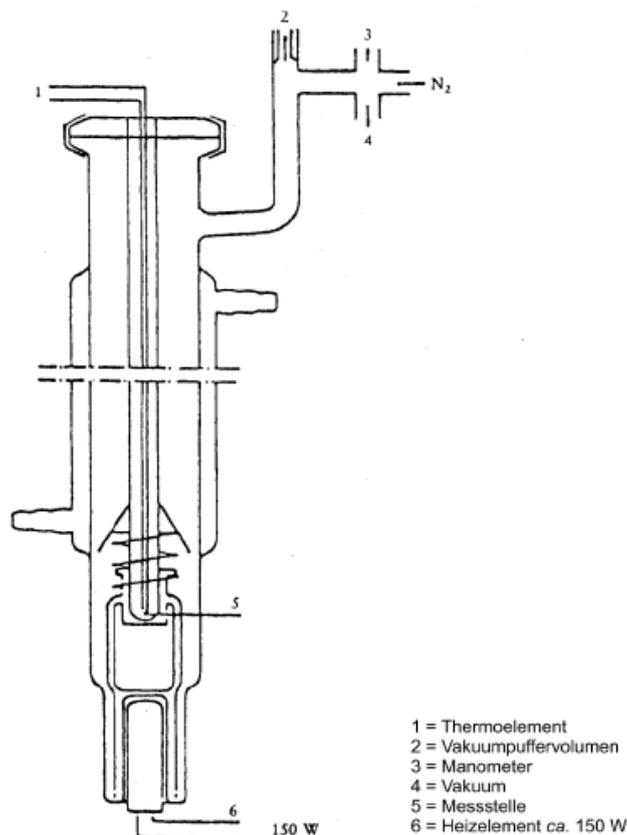


Abbildung 3.1: Schema der dynamischen Dampfdruckapparatur¹¹

¹¹ Abbildung aus der Verordnung (EG) Nr. 440/ 2008 der Kommission vom 30. Mai 2008

Die Apparatur besteht aus hitzebeständigem Glas. Das große, teilweise doppelwandige Rohr besteht aus einer Schliffverbindung, einem Kühler, einem Kühlkolben und einem Einlass. Im Siedebereich des Rohres ist der Glaszylinder mit Cottrell- Pumpe angebracht. Er besitzt innen eine aufglatte Oberfläche aus gesinterem Glas, um Siedeverzüge zu vermeiden. Ein Rundkolben, der als Puffervolumen dient, wird mittels einer Kapillare mit der Messapparatur verbunden.

Mit einem geeigneten Temperaturfühler (z.B. Widerstandsthermometer, Mantelthermoelement) wird die Temperatur gemessen. Der Temperaturfühler wird hierbei durch einen geeigneten Einlass (z.B. Kernschliffverbindung) in die Apparatur eingetaucht und reicht bis an die Messstelle. Für die Druckregel- und Messeinrichtung müssen entsprechende Verbindungen hergestellt werden.

Durch ein Heizelement (z.B. Heizpatrone) wird die Prüfsubstanz im Siedegefaß erhitzt. Es wird von unten in die Glasapparatur eingesetzt. Der erforderliche Heizstrom wird mit einem Thermoelement eingestellt und geregelt.

Das erforderliche Vakuum zwischen 10^2 Pa und etwa 10^5 Pa wird mit einer Vakuumpumpe erzeugt. Zur Druckregelung wird ein geeignetes Ventil zur Dossierung von Luft oder Stickstoff verwendet. Zur Druckmessung dient ein Manometer.

Messvorgang

Zur Bestimmung des Dampfdruckes der Probe misst man deren Siedetemperatur bei verschiedenen festgelegten Drücken zwischen ungefähr 10^3 und 10^5 Pa. Die Prüfsubstanz wird in das gereinigte und getrocknete Probengefaß gegeben. Nach dem Befüllen wird die Apparatur zugeflanscht und die Substanz entgast. Anschließend stellt man den niedrigsten gewünschten Druck ein und aktiviert die Heizung. Die Temperaturfühler schließt man an einen Schreiber an. Das Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn bei konstantem Druck eine konstante Siedetemperatur erreicht wird. Um Siedeverzüge zu vermeiden sind besondere Vorkehrungen zu treffen. Weiters muss es am Kühler zu einer vollständigen Kondensation kommen. Bei der Bestimmung des Dampfdruckes von niedrig schmelzenden Feststoffen sind Vorkehrungen zu treffen, um eine Blockierung des Kühlers zu vermeiden. Für schäumende Substanzen ist diese Methode der Messung nicht geeignet.

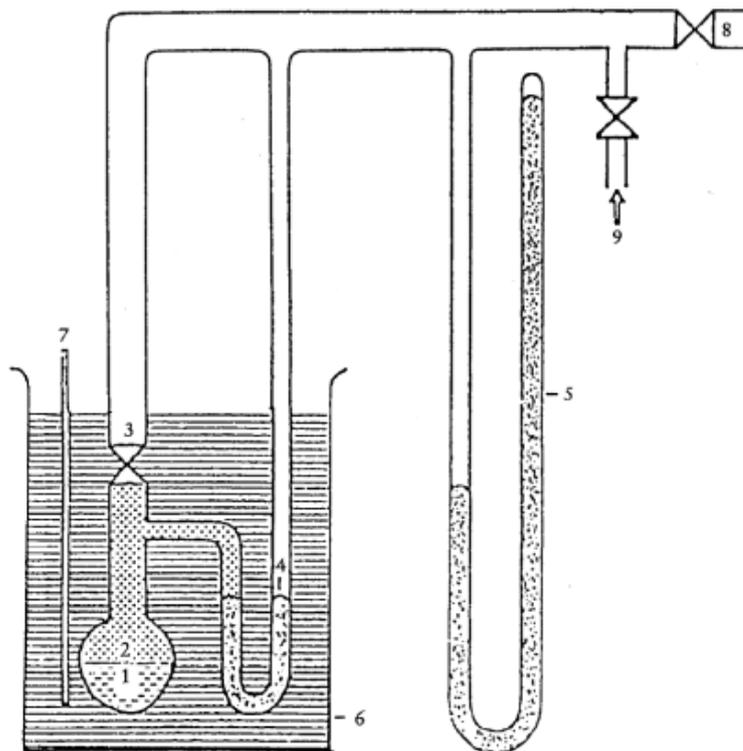
Nach der Registrierung des Gleichgewichtspunktes wird ein höherer Druck eingestellt. Man fährt auf diese Weise fort, bis ein Druck von 10^5 Pa erreicht ist (ca. 5- 10 Messungen). Zur Überprüfung müssen die Versuche bei abnehmendem Druck wiederholt werden.

3.2.3. Statische Methode

Bei diesem Verfahren wird derjenige Dampfdruck gemessen, der sich im thermodynamischen Gleichgewicht im geschlossenen System bei einer gegebenen Temperatur über einer Substanz einstellt. Die Methode eignet sich für Ein- und Mehrkomponentensysteme (Feststoffe und Flüssigkeiten). Der empfohlene Druckbereich liegt bei 10 bis 10^5 Pa. Unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen bei 1 bis 10 Pa.

Die Apparatur

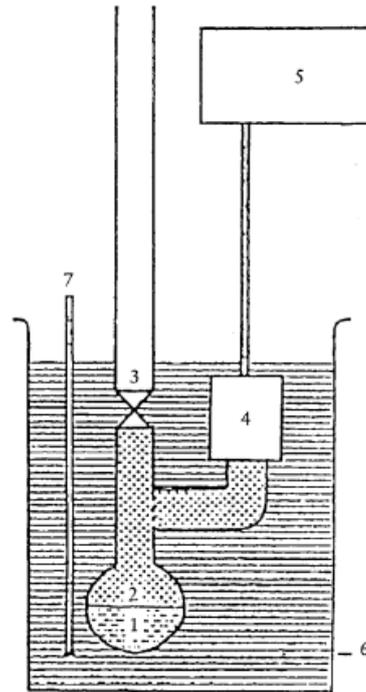
Die Apparatur besteht aus einem Behälter für die Probe das mit einem Heiz- und Kühlsystem zur Temperierung ausgestattet ist. Weiters ist eine Vorrichtung zur Messung der Temperatur vorhanden. Zusätzlich enthält die Apparatur Instrumente zur Einstellung und Messung des Drucks. Die in Anwendung kommenden Grundprinzipien sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.



- | | |
|----------------------------|------------------------------|
| 1. Prüfschmelze | 6. Temperierbad |
| 2. Dampfphase | 7. Temperaturmessvorrichtung |
| 3. Hochvakuum-Ventil | 8. zur Vakuumpumpe |
| 4. U-Rohr (Hilfsmanometer) | 9. Belüftung |
| 5. Manometer | |

Abbildung 3.2: Schema der statischen Dampfdruckapparatur (U-Rohr- Manometer)¹²

¹² Abbildung aus der Verordnung (EG) Nr. 440/ 2008 der Kommission vom 30. Mai 2008



- | | |
|----------------------|------------------------------|
| 1. Prüfsubstanz | 5. Anzeiger |
| 2. Dampfphase | 6. Temperierbad |
| 3. Hochvakuum-Ventil | 7. Temperaturmessvorrichtung |
| 4. Druckaufnehmer | |

Abbildung 3.3: Schema der statischen Dampfdruckapparatur (Druckaufnehmer)¹³

Bei der statischen Methode unter Verwendung eines U- Rohr- Manometers (siehe Abbildung 3.2) wird der Probenraum auf der einen Seite durch ein geeignetes Hochvakuumventil begrenzt. Auf der anderen Seite ist ein U- Rohr angebracht, das eine geeignete Manometerflüssigkeit enthält. Ein Abzweig des U- Rohres führt zur Vakuumpumpe, zur Stickstoffversorgung bzw. dem Belüftungsventil und zu einem Manometer. Bei der statischen Methode unter Verwendung eines Druckaufnehmers (siehe Abbildung 3.3) wird anstatt des U- Rohres ein Manometer mit Manometerflüssigkeit verwendet.

Der Probebehälter mit dem Ventil und dem U- Rohr (oder Druckmesser) wird zur Temperierung der Probe in ein Bad eingebracht. Das Bad ist dabei auf $\pm 0,2$ K zu temperieren. Die Temperaturmessungen werden an der Außenwand des Probengefäßes oder direkt im Gefäß vorgenommen. Die Apparatur wird mit Hilfe einer Vakuumpumpe mit einer vorgeschalteten Kühlfalle evakuiert.

¹³ Abbildung aus der Verordnung (EG) Nr. 440/ 2008 der Kommission vom 30. Mai 2008

Bei der statischen Methode unter Verwendung eines U- Rohr- Manometers misst man den Dampfdruck indirekt über eine Nullanzeige. Damit wird berücksichtigt, dass sich die Dichte der Flüssigkeit im U- Rohr durch größere Temperaturschwankungen ändert.

Je nach Druckbereich und chemischen Verhalten der Prüfsubstanz lassen sich folgende Manometerflüssigkeiten verwenden: Quecksilber, Silikonöle, Phthalate. Die Prüfsubstanz darf in der Manometerflüssigkeit nicht merklich lösen noch mit ihr reagieren. Quecksilber als Manometerflüssigkeit lässt sich im Bereich von normalem Luftdruck bis 10^2 Pa verwenden. Silikonöle und Phthalate können auch unter 10^2 Pa bis hinab zu 10 Pa verwendet werden. Heizbare Membrankapazitätsmanometer lassen sich sogar unter 10^{-1} Pa einsetzen. Es gibt auch noch weitere Manometer die unter 10^{-2} Pa verwendet werden können.

Messvorgang

Vor Beginn der Messung müssen alle Teile der Apparatur gründlich gereinigt und getrocknet werden. Bei der Methode unter Verwendung eines U- Rohr- Manometers wird das U- Rohr mit der gewählten Flüssigkeit befüllt. Bei erhöhter Temperatur muss die Flüssigkeit entgast werden bevor Ablesungen vorgenommen werden können.

Die Prüfsubstanz wird in die Apparatur gegeben und diese anschließend verschlossen. Danach wird die Prüfsubstanz auf eine zum Entgasen hinreichend tiefe Temperatur gebracht. Die Temperatur muss deshalb niedrig genug sein, um sicherzustellen, dass die Luft tatsächlich abgesaugt wird. Bei einem Mehrkomponentensystem ist darauf zu achten, dass die Zusammensetzung des Stoffes nicht verändert wird. Das Gleichgewicht kann, soweit erforderlich, schneller durch Rühren hergestellt werden.

Die Unterkühlung der Prüfsubstanz kann z.B. mit flüssigem Stickstoff oder einer Mischung aus Trockeneis und Ethanol vorgenommen werden (Achtung: Kondensation der Luft, Pumpenflüssigkeit). Bei Niedrigtemperaturmessungen kann ein an einen Ultrakryostaten angeschlossenes temperiertes Bad verwendet werden.

Die Luft wird bei geöffnetem Ventil über dem Probenbehälter mehrer Minuten lang abgesaugt. Anschließend wird das Ventil geschlossen und die Probe auf die niedrigste gewünschte Temperatur abgekühlt. Der Entgasungsvorgang ist bei Bedarf mehrere Male zu wiederholen.

Durch Erhitzen der Probe nimmt der Dampfdruck zu. Dadurch werden die beiden Niveaus der Flüssigkeiten im U- Rohr verändert. Zum Ausgleich wird Stickstoff oder Luft über ein Ventil in die Apparatur geleitet, bis die Niveaus der Manometerflüssigkeit erneut Gleichstand erreicht haben. Mit einem Präzisionsmanometer lässt sich der dafür erforderliche Druck bei Raumtemperatur ablesen. Dieser Druck entspricht dem Dampfdruck der Substanz bei dieser Messtemperatur. Die Methode unter Verwendung eines Druckaufnehmers ähnelt dem obig beschriebenen Verfahren. Der Dampfdruck wird hierbei aber direkt vom Manometer abgelesen.

Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes wird in genügend kleinen Intervallen (insgesamt 5 bis 10 Messpunkte) bis zum gewünschten Maximum bestimmt. Vorgenommene Ablesungen bei niedrigen Temperaturen sind zwecks Überprüfung zu wiederholen. Sollten die aus den wiederholten Ablesungen stammenden Werte nicht mit der bei steigender Temperatur erhaltenen Kurve übereinstimmen, so kann dies folgende Ursachen haben:

- Die Probe enthält noch Luft (z.B. bei besonders viskosen Stoffen)
- Niedrig siedende Substanzen, die im Verlauf des Aufheizens freigesetzt wurden, werden nach erneuter Kühlung abgesaugt.
- Die Kühltemperatur ist nicht niedrig genug. In diesem Fall sollte flüssiger Stickstoff als Kühlmittel eingesetzt werden.
- Im untersuchten Temperaturbereich durchläuft der Stoff eine chemische Reaktion (z.B. Zersetzung, Polymerisierung)

3.2.4. Isoteniskop

Diese genormte Methode beruht ebenfalls auf einem statischen Verfahren, eignet sich jedoch nicht für Mehrkomponentensysteme. Aus der ASTM- Methode D- 2879- 86 können weitere Informationen entnommen werden. Der empfohlene Druckbereich liegt bei 100 bis 10^5 Pa. Die Methode eignet sich für die Vermessung von Feststoffen und Flüssigkeiten.

Für eine vollständige Beschreibung dieser Methode wird nochmalig auf die ASTM- Methode D- 2879- 86 verwiesen¹⁴. Die nachfolgende Abbildung zeigt das Prinzip des Messgerätes.

¹⁴ ASTM D- 2879- 86, Standard test method for vapour pressure- temperature relationship and initial decomposition temperatur of liquids by isoteniscope.

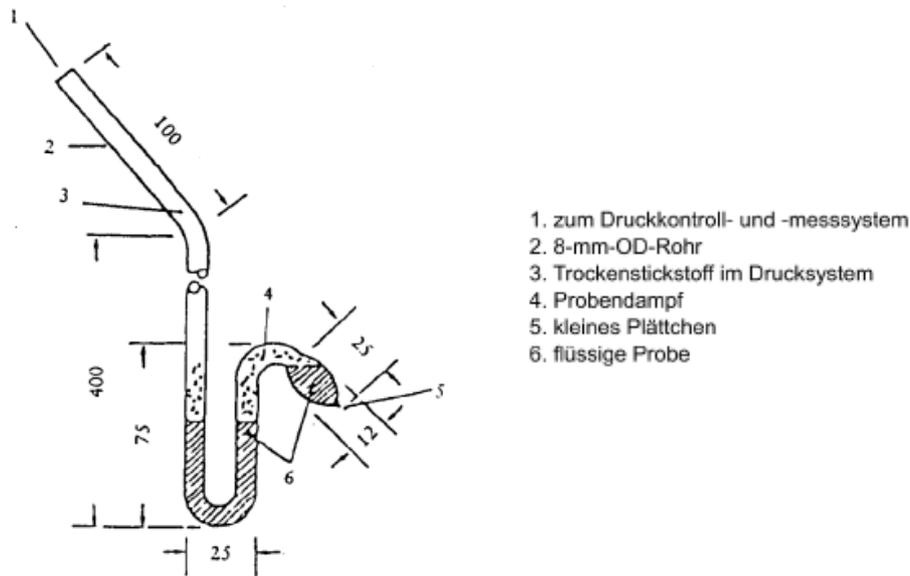


Abbildung 3.4: Schema des Isoteniskop¹⁵

Messvorgang

Zuerst wird eine Flüssigkeitsmenge, ausreichend, um den Boden und den kurzen Schenkel des Manometers zu füllen, in das Isoteniskop gefüllt. Anschließend wird dieses an ein Vakuumsystem angeschlossen, evakuiert und schließlich mit Stickstoff gefüllt. Um den restlichen Sauerstoff zu entfernen wird die Evakuierung und Reinigung des Systems zwei Mal wiederholt. Das befüllte Isoteniskop wird in eine horizontale Lage gebracht, so dass sich die Prüfsubstanz als dünne Schicht im Bodenteil und im Manometer (U-Rohr) verteilt. In weiterer Folge wird der Systemdruck auf 133 Pa reduziert und die Probe vorsichtig erwärmt, bis sie eben zu sieden beginnt. Dies dient zur Entfernung aufgelöster Gase. Das Isoteniskop wird anschließend in eine solche Lage gebracht, dass die Prüfsubstanz in den unteren Teil des U-Rohres und den kürzeren Schenkel des Manometers zurückfließt, so dass beide vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sind. Beim Entgasen wird der Druck konstant gehalten und die ausgezogenen Plättchen unter einer kleinen Flamme erhitzt, bis sich der Dampf der Prüfsubstanz ausreichend ausdehnt. Der Sinn liegt darin, dass ein Teil der Substanz aus dem oberen Teil des U-Rohres und dem Manometerschenkel in den Manometerteil des Isoteniskops verdrängt wird um einen mit Dampf gefüllten stickstofffreien Raum zu schaffen.

Das Isoteniskop wird danach in ein Bad mit konstanter Temperatur gegeben und der Druck des Stickstoffs an den Druck der Prüfsubstanz angeglichen. Im Manometerteil des Isoteniskops wird der Gleichstand beider Drücke angezeigt. Im Gleichgewichtszustand sind der Dampfdruck des Stickstoffs und der Dampfdruck der Prüfsubstanz gleich groß.

¹⁵ Abbildung aus der Verordnung (EG) Nr. 440/ 2008 der Kommission vom 30. Mai 2008

Für die Untersuchung von Feststoffen werden je nach Druck- und Temperaturbereich die im Kapitel 3.2.2 „Statische Methode“ beschriebenen Manometerflüssigkeiten benutzt. Die entgaste Manometerflüssigkeit wird in eine Ausbuchtung am langen Schenkel des Isoteniskops gefüllt. Der zu prüfende Feststoff wird anschließend in das Bodenteil eingebracht und bei erhöhter Temperatur entgast. Das Isoteniskop wird wieder geneigt, damit die Manometerflüssigkeit in das U-Rohr fließen kann. Zur Messung des Dampfdruckes in Abhängigkeit der Temperatur wird, wie unter 3.2.2 „Statische Methode“ beschrieben, vorgegangen.

3.2.5. Effusionsmethode: Dampfdruckwaage

Es wird hierbei die Substanzmenge unter Vakuumbedingungen bestimmt, die eine Messzelle pro Zeiteinheit durch eine Öffnung bekannter Größe so verlässt, so dass eine Rückkehr der Substanz in die Messzelle vernachlässigt werden kann. Dies kann z.B. durch Messung des Impulses eines Dampfstrahls auf eine empfindliche Waage oder durch Bestimmung des Gewichtsverlustes geschehen. Der empfohlene Druckbereich liegt bei 10^{-3} bis 1 Pa. Die Methode eignet sich für die Vermessung von Feststoffen und Flüssigkeiten.

Die Apparatur

In der Literatur werden verschiedene Ausführungen der Apparatur beschrieben¹⁶. Das allgemeine Funktionsprinzip wird anhand der Apparatur in der nachfolgenden Abbildung beschrieben.

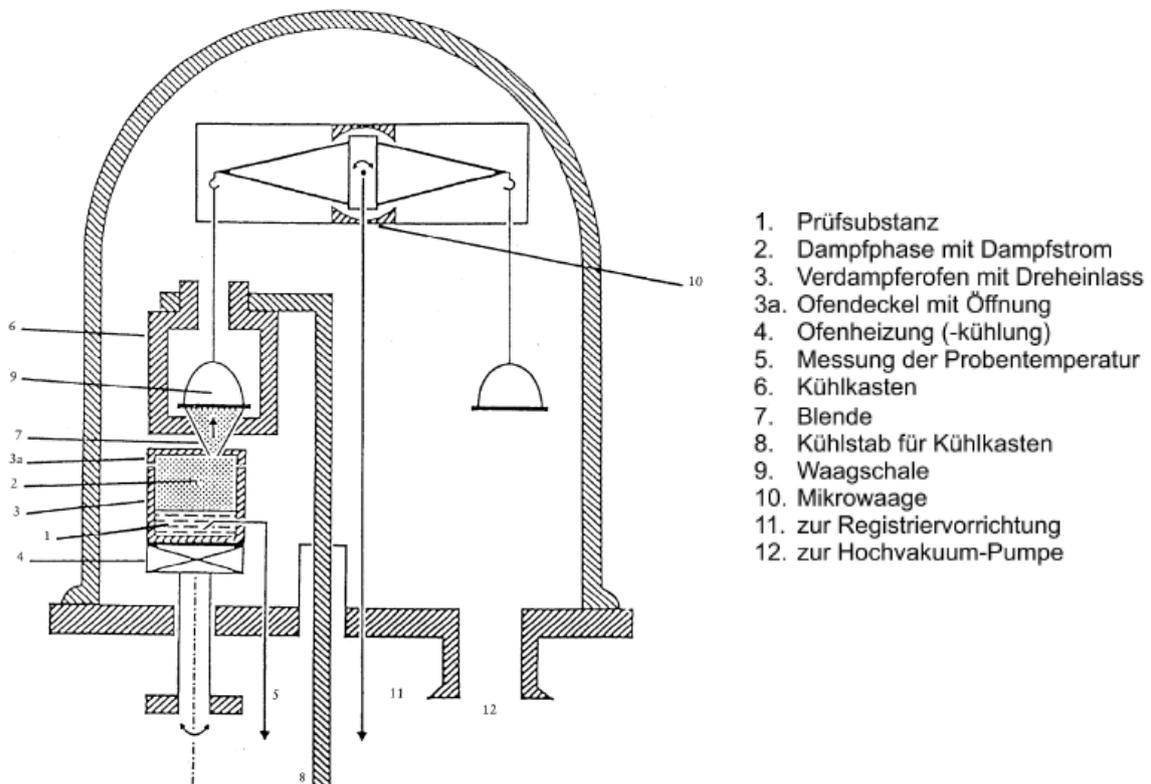


Abbildung 3.5: Schema der Effusionsmethode: Dampfdruckwaage¹⁷

¹⁶ OECD, Paris, 1981, Test Guideline 104, Decision of the Council C(81) 30 final.

¹⁷ Abbildung aus der Verordnung (EG) Nr. 440/ 2008 der Kommission vom 30. Mai 2008

Die Hauptbestandteile der Apparatur sind ein Hochvakuum- Behälter aus Edelstahl oder Glas, Equipment zur Erzeugung und Messung eines Vakuums sowie eingebaute Bauteile zur Messung des Dampfdruckes auf einer Waage. Die Apparatur schließt folgende Einbauten ein:

- Verdampferofen mit Flansch und Dreheinlass

Es handelt sich beim Verdampferofen um ein zylindrisches Gefäß aus z.B. Kupfer oder einer chemisch resistenten Legierung mit guter Wärmeleitfähigkeit. Ebenso möglich ist ein Glasgefäß mit Kupferummantelung. Der Ofen hat einen Durchmesser von etwa 3 bis 5 cm und eine Höhe von 2 bis 5 cm. Für den Dampfstrom sind zwischen einer und drei Öffnungen unterschiedlicher Größe vorhanden. Über eine darunter angeordnete Heizplatte oder eine um die Außenwand geführte Heizspirale wird der Ofen erhitzt. Die Wärmeableitung in der Grundplatte wird verhindert indem der Heizkörper über ein Metall mit niedriger Wärmeleitfähigkeit (Nickel- Silber- oder Chrom- Nickel- Stahl) mit der Grundplatte verbunden wird. Bei der Verwendung eines Ofens mit mehreren Öffnungen wird z.B. ein Nickel- Silber- Rohr verwendet, das mit einem Dreheinlass verbunden ist. Eine solche Anordnung bietet den Vorteil, dass ein Kupferstab eingeschoben werden kann, wodurch eine Kühlung von außen mit Hilfe eines Kühlbades möglich ist.

- Ofendeckel

Der Ofendeckel kann z.B. aus Kupfer mit drei Öffnungen unterschiedlichen Durchmessers versehen werden, die um 90° versetzt werden. So lassen sich mehrerer Dampfdrücke innerhalb eines Gesamtmessbereichs erfassen. Die Öffnungen haben einen Durchmesser zwischen 0,30 und 4,5 mm. Die großen Öffnungen werden für einen niedrigen, die kleinen für einen hohen Dampfdruck verwendet. Durch Drehen des Ofens lässt sich die gewünschte Öffnung oder eine Zwischenstellung im Dampfstrom (Ofenöffnung- Blende- Waagschale) einstellen, wodurch ein Molekularstrahl durch die Öffnung auf die Waagschale freigegeben oder abgeblendet werden kann. Die Temperaturmessung der Prüfsubstanz erfolgt an einer geeigneten Stelle mit einem Thermoelement oder einem Widerstandsthermometer.

- Waage und Waagschale

Die Waage wird oberhalb des Kühlbehälters angebracht. Geeignete Waagen sind z.B. eine hochempfindliche zweiarmige Mikrowaage oder ein hochempfindliches Drehspulensinstrument. Oberhalb der Blende befindet sich eine Waagschale, die einen Durchmesser von etwa 30 mm hat. Ein geeignetes Material dafür ist vergoldetes Aluminium.

- Kühlbehälter

Die Waagschale ist von einem zylindrischen Kühlbehälter aus Messing oder Kupfer ummantelt. Je nach Art der Waage ist dieser mit Öffnungen für den Waagebalken und mit einer Öffnung für den Eintritt des Molekularstrahles versehen. Damit wird eine vollständige Kondensation des Dampfes auf der Waagschale gewährleistet. Zur Wärmeableitung dient, wie schon oben beschrieben, z.B. ein mit dem Kühlbehälter verbundener Kupferstab der mit einem Rohr aus Chrom- Nickel- Stahl wärmeisoliert durch die Grundplatte geführt ist. Der Kupferstab taucht in ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewargefäß unter der Grundplatte ein oder wird von flüssigem Stickstoff durchflutet. Der Kühlbehälter wird dadurch bei einer Temperatur von ca. -120°C gehalten. Die Waagschale wird ausschließlich durch Strahlung gekühlt was für den empfohlenen Druckbereich ausreicht. Die Kühlung sollte etwa 1 Stunde vor der Messung begonnen werden.

- Anschlüsse und Vakuum

In der Grundplatte sind elektrische Anschlüsse für Thermoelemente und Heizspulen angebracht. Im Behälter wird das Vakuum mit Hilfe einer Vorvakuum- oder einer Hochvakuumpumpe erzeugt. Die Druckmessung erfolgt mit einem geeigneten Ionisationsmanometer.

Messvorgang

Der Behälter wird mit der Prüfsubstanz befüllt und mit dem Deckel verschlossen. Anschließend wird die Blende mit dem Kühlkasten über den Ofen geschoben. In weiterer Folge wird die Apparatur geschlossen und die Vakuumpumpen eingeschaltet. Der Enddruck vor Beginn der Messung sollte ungefähr 10^{-4} Pa betragen. Ab 10^{-2} Pa beginnt man mit dem Kühlen des Kühlkastens. Wird das erforderliche Vakuum erreicht beginnt man mit der Kalibrierungsreihe bei der niedrigsten gewünschten Temperatur. Nun wird die entsprechende Öffnung am Deckel eingestellt. Der Dampfstrahl passiert die direkt darüber befindliche Blende und trifft auf die gekühlte Waagschale. Wichtig ist, dass die Waagschale groß genug ist, damit der gesamte über die Blende geführte Strahl auf sie auftritt. Der Impuls des Dampfstrahls übt eine Kraft auf die Waagschale aus und die Moleküle kondensieren auf der gekühlten Oberfläche. Durch den Impuls und die Kondensation wird ein Signal auf dem Registriergerät erzeugt. Die Auswertung der Signale ergibt zwei Informationen:

1. Der Dampfdruck wird bei der hier beschriebenen Methode direkt aus dem Impuls auf die Waagschale bestimmt. Bei der Auswertung der Ablesung müssen allerdings geometrische Faktoren wie die Ofenöffnung und der Winkel des Molekularstromes berücksichtigt werden.

2. Es ist gleichzeitig eine Messung der Kondensatmasse möglich, aus der die Verdampfungsgeschwindigkeit berechnet werden kann. Der Dampfdruck lässt sich nach der Hertz-Formel¹⁸ auch aus der Verdampfungsgeschwindigkeit und dem Molekulargewicht berechnen.

$$p = G \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T \cdot 10^{-3}}{M}} \quad (3.1)$$

Darin bedeuten:

G... Verdampfungsgeschwindigkeit ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$)

M... Molekulargewicht (g mol^{-1})

T... Temperatur (K)

R... Universelle molare Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

p... Dampfdruck (Pa)

Wird das erforderliche Vakuum erreicht, beginnt man die Messreihe mit der niedrigsten gewünschten Temperatur. Im weiteren Verlauf der Messungen steigert man die Temperatur in kleinen Intervallen, bis der höchste gewünschte Temperaturwert erreicht ist. Danach wird die Probe wieder abgekühlt und man kann gegebenenfalls eine zweite Dampfdruckkurve aufzeichnen. Werden die Resultate im zweiten Durchgang nicht bestätigt, ist dies unter Umständen darauf zurückzuführen, dass sich die Substanz im untersuchten Temperaturbereich zersetzt.

3.2.6. Effusionsmethode durch Masseverlust

Unter Hochvakuumbedingungen wird die Masse der Prüfsubstanz, die eine Knudsen-Zelle¹⁹ in Form von Dampf durch eine Mikroöffnung verlässt, bestimmt. Die Ermittlung der ausgeströmten Dampfmasse erfolgt entweder durch Bestimmung des Masseverlusts der Zelle oder durch Kondensation des Dampfes bei niedrigen Temperaturen und chromatographische Bestimmung der verdampften Substanzmenge. Der Dampfdruck wird durch die Hertz-Knudsen-Formel (3.2) berechnet. Der empfohlene Druckbereich liegt bei 10^{-3} bis 1 Pa. Die Methode ist für Feststoffe und Flüssigkeiten geeignet.

¹⁸ Ambrose, D.B. Le Neindre, B. Vodar, (Hrsg.): Experimental Thermodynamics, Butterworths, London, 1975, Vol. II.

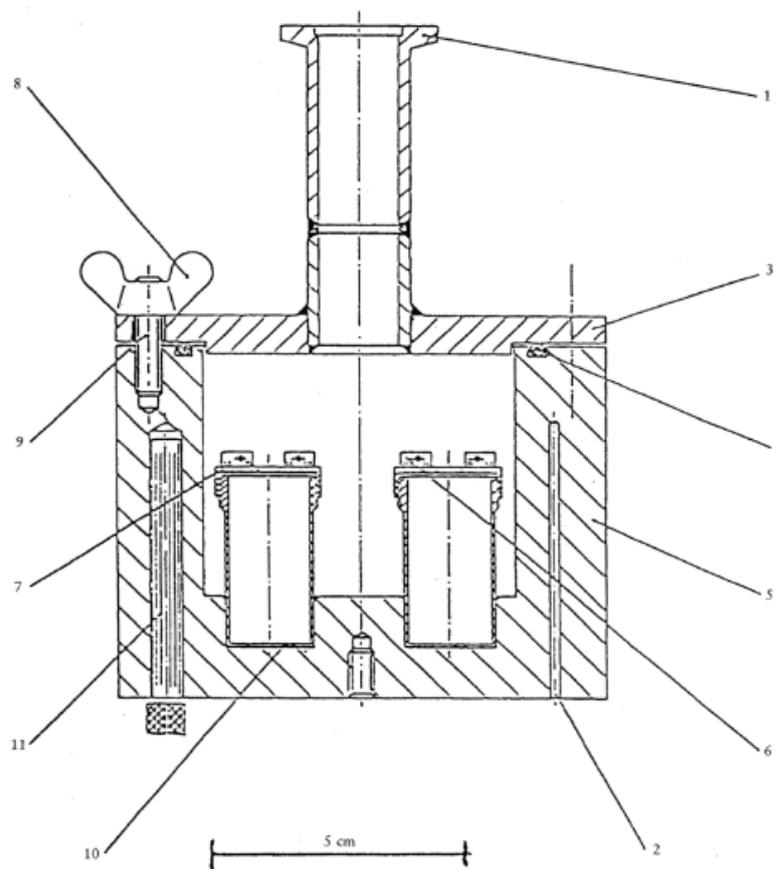
¹⁹ Knudsen, M.: Ann. Phys. Lpz., 1909, vol. 29, 1979; 1911, vol. 34, 593.

Die Apparatur

Die Apparatur besteht aus folgenden Hauptbestandteilen:

- Temperier- und evakuierbarer Behälter, in dem die Effusionszellen untergebracht sind.
- Hochvakuumpumpe mit Vakuummessgerät.
- Kühlfalle mit verflüssigtem Stickstoff oder Trockeneis.

In der nachfolgenden Abbildung ist als Beispiel ein elektrisch beheizter Aluminiumbehälter mit 4 Effusionszellen (Effusionszellvolumen: 8 cm^3) aus Edelstahl dargestellt. Die Edelstahlblende (ca. 0,3 mm dick) hat eine Effusionsöffnung von 0,2 bis 1,0 mm Durchmesser und wird mit der Effusionszelle über einen Deckel mit Gewinde verbunden.



- 1 Vakuumanschluss
- 2 Bohrungen für das Platin-Widerstandsthermometer oder die Temperaturmessung und -steuerung (2)
- 3 Deckel des Vakuumbehälters
- 4 O-Ring
- 5 Aluminium-Vakuumbehälter
- 6 Vorrichtung zur Montage und Demontage der Effusionszellen
- 7 Gewindedeckel
- 8 Flügelmutter (6)
- 9 Schraubenbolzen (6)
- 10 Effusionszellen aus Edelstahl
- 11 Heizpatronen (6)

Abbildung 3.6: Schema der Effusionsmethode durch Masseverlust²⁰

²⁰ Abbildung aus der Verordnung (EG) Nr. 440/ 2008 der Kommission vom 30. Mai 2008

Messvorgang

Referenz- und Prüfsubstanz werden in jede Effusionszelle gefüllt, die Metallblende mit Hilfe des Gewindedeckels gesichert und jede Zelle auf 0,1 mg genau gewogen. Die Zelle wird anschließend in die temperierte Apparatur gegeben, die schließlich bis auf weniger als ein Zehntel des erwarteten Druckes evakuiert wird. Die Apparatur wird in definierten Zeitabständen zwischen 5 und 30 Stunden belüftet und der Masseverlust der Effusionszelle durch Wiegen bestimmt.

Durch flüchtige Verunreinigungen können die Ergebnisse beeinflusst werden. Um diese Beeinflussung zu kontrollieren wird die Zelle in definierten Abständen gewogen. Dadurch wird geprüft, ob die Verdampfungsgeschwindigkeit über mindestens zwei Zeitabstände konstant bleibt.

Der Dampfdruck p in der Effusionszelle wird mit der folgenden Formel errechnet.

$$p = \frac{m}{K \cdot A \cdot t} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}{M}} \quad (3.2)$$

Darin bedeuten:

p ... Dampfdruck (Pa)

m ... Masse der Substanz, die im Verlauf der Zeit t aus der Zelle ausströmt (kg)

t ... Zeit (s)

A ... Fläche des Loches (m^2)

R ... Universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T ... Temperatur (K)

M ... Molekulargewicht (kg mol^{-1})

Der Korrekturfaktor K hängt vom Verhältnis Länge/ Radius der zylindrischen Öffnung ab:

Verhältnis	0,1	0,2	0,6	1,0	2,0
K	0,952	0,909	0,771	0,672	0,514

Tabelle 3.1: Korrekturfaktor (Effusionsmethode durch Masseverlust)²¹

²¹ Tabelle aus der Verordnung (EG) Nr. 440/ 2008 der Kommission vom 30. Mai 2008

Die obige Gleichung kann dann wie folgt geschrieben werden:

$$p = E \cdot \frac{m}{t} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3.3)$$

Dabei ist $E = \frac{1}{K \cdot A} \cdot \sqrt{2 \cdot \pi \cdot R}$ die Konstante der Effusionszelle.

Die Konstante E der Effusionszelle lässt sich mit Hilfe der folgenden Gleichung mittels Referenzsubstanzen bestimmen^{22,23}.

$$E = \frac{p(r) \cdot t}{m} \cdot \sqrt{\frac{M(r)}{T}} \quad (3.4)$$

Dabei sind:

$p(r)$... Dampfdruck der Referenzsubstanz (Pa)

$M(r)$... Molekulargewicht der Referenzsubstanz (kg mol^{-1})

3.2.7. Gassättigungsmethode

Ein Strom eines Inertgases wird so über die Prüfsubstanz geleitet, dass es sich mit deren Dampf sättigt. Eine bekannte Menge an Trägergas transportiert dabei die Substanzmenge, die sich entweder durch Sammeln in einer geeigneten Fall oder durch ein Online-Analyseverfahren messen lässt. Die Messung wird dann zur Berechnung des Dampfdruckes bei einer bestimmten Temperatur verwendet. Der empfohlene Druckbereich liegt bei 10^{-4} bis 1 Pa und unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen bei 1 bis 10 Pa. Die Methode ist für Feststoffe und Flüssigkeiten geeignet.

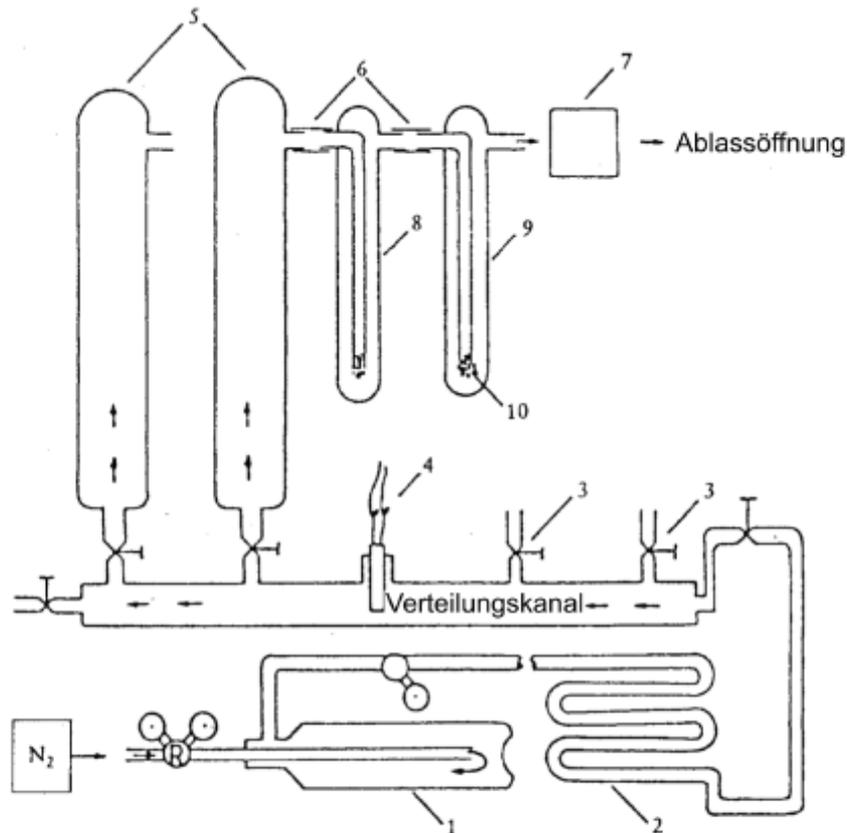
Die Apparatur

Eine für diesen Versuch verwendete Apparatur besteht aus einer Reihe von in der nachfolgenden Abbildung dargestellten und beschriebenen Bestandteilen²⁴.

²² Ambrose, D.B. Le Neindre, B. Vodar, (Hrsg.): Experimental Thermodynamics, Butterworths, London, 1975, Vol. II.

²³ Ambrosc, D.; Lawrenson, I. J.; Sprake, C.H.S. J. Chem. Thermodynamics 1975, vol. 7, 1173.

²⁴ OECD, Paris, 1981, Test Guideline 104, Decision of the Council C(83) 30 final.



1. Durchflussregler
2. Wärmeaustauscher
3. Nadelventile
4. Sensor zur Messung der relativen Feuchtigkeit
5. Sättigungssäulen
6. PTFE-Dichtungen
7. Durchflussmesser
8. Adsorptionsfalle
9. Ölfalle
10. gesinterter Blasenmesser

Abbildung 3.7: Schema der Gassättigungsmethode²⁵

- Trägergas

Die Prüfsubstanz darf mit dem Trägergas nicht chemisch reagieren. Gewöhnlich ist Stickstoff als Trägergas geeignet. Manchmal ist die Verwendung anderer Gase erforderlich²⁶. Wichtig dabei ist, dass das verwendete Gas trocken ist. Zur Überprüfung ist in der Apparatur ein Sensor zur Messung der relativen Feuchte eingebaut.

- Durchflusskontrolle

Zur Kontrolle des Gasstromes ist ein geeignetes Regelsystem notwendig, um einen konstanten und wahlweise einstellbaren Gasfluss durch die Sättigungssäule zu erreichen.

²⁵ Abbildung aus der Verordnung (EG) Nr. 440/ 2008 der Kommission vom 30. Mai 2008

²⁶ B.F. Rordorf; *Thermochimica Acta*, 1985, vol. 85, 435.

- Kühlfallen zum Dampfniederschlag

Die Wahl der Kühlfallen hängt wesentlich von den Eigenschaften der Prüfsubstanz und der verwendeten Analysemethode ab. Die Dämpfe sollen quantitativ so abgeschieden werden, dass eine anschließende Analyse möglich ist. Für manche Prüfsubstanzen bieten sich Flüssigkeiten wie Hexan oder Ethylenglykol für die Befüllung der Kühlfallen an. Es können auch feste Absorber zur Anwendung kommen. Als Alternative zur Dampfabscheidung mit anschließender Analyse können auch Online- Analysemethoden eingesetzt werden um die Substanzmenge quantitativ zu bestimmen. Weiters ist es möglich den Dampfdruck aus dem Masseverlust der eingesetzten Prüfsubstanz und dem bekannten Trägergasvolumen zu bestimmen.

- Wärmetauscher

Für die Messung bei verschiedenen Temperaturen kann es notwendig sein, dass ein Wärmetauscher zur Temperierung des Trägergases in die Anordnung eingebaut wird.

- Sättigungssäule

Die Prüfsubstanz wird aus einer Lösung auf ein geeignetes inertes Trägermaterial aufgebracht. Anschließend kommt das beschichtete Trägermaterial in die Sättigungssäule. Die Sättigungssäule ist so dimensioniert und deren Gasflussgeschwindigkeit so eingestellt, dass eine vollständige Sättigung des Trägergases sichergestellt ist. Die Sättigungssäule muss thermostatisiert werden. Für Messungen bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur müssen die Apparateile zwischen der Sättigungssäule und den Kühlfallen beheizt werden, um eine Kondensation der Prüfsubstanz zu vermeiden.

Um den durch Diffusion erfolgenden Massetransport zu reduzieren, kann im Anschluss an die Sättigungssäule ein Kapillarröhrchen angebracht werden (siehe Abbildung).

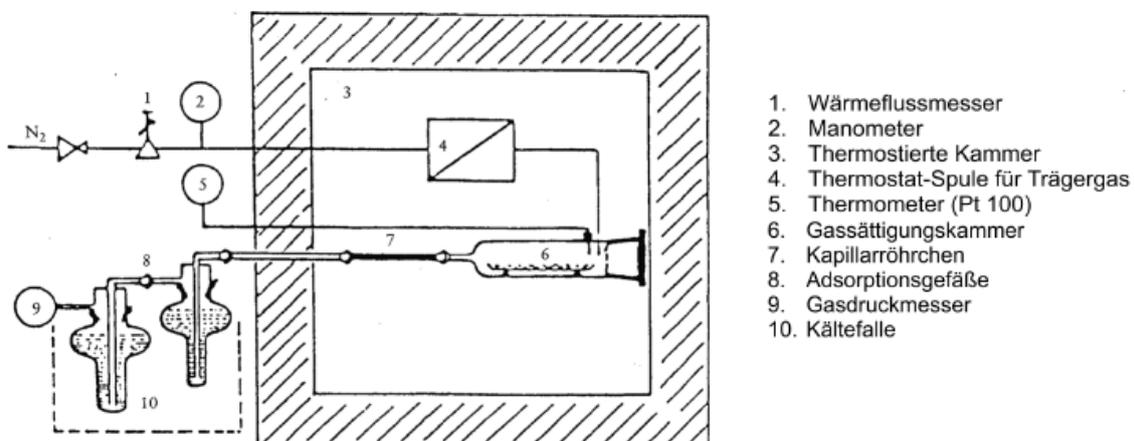


Abbildung 3.8: Sättigungskammer mit nachgeschaltetem Kapillarröhrchen²⁷

²⁷ Abbildung aus der Verordnung (EG) Nr. 440/ 2008 der Kommission vom 30. Mai 2008

Messvorgang

- Vorbereitung der Sättigungssäule

Die zu untersuchende Substanz wird in einem sehr flüchtigen Lösungsmittel gelöst und gibt sie einer ausreichenden Menge an Trägermaterial zu. Wichtig dabei ist, dass eine genügende Menge an Prüfsubstanz hinzugefügt wird, um die Sättigung für die gesamte Dauer des Versuches zu gewährleisten. Das Lösungsmittel wird an der Luft oder im Rotationsverdampfer vollständig verdampft und das sorgfältig durchmischte Material in die Sättigungssäule gefüllt. Nach dem Aufheizen der Probe im temperaturkontrollierten Bad wird trockener Stickstoff oder ein anderes geeignetes Trägergas durch die Apparatur geleitet.

- Messung

Der Ausgang der Säule wird mit den Adsorptionsfallen oder dem Online-Detektor verbunden und notiert die Zeit. Während der Messung muss die Durchflussgeschwindigkeit in regelmäßigen Abständen kontrolliert werden. Auch der Druck am Ausgang der Sättigungssäule muss gemessen werden. Dies geschieht entweder durch Zwischenschalten eines Manometers zwischen Säule und Adsorptionsfallen oder durch Bestimmung des Druckabfalls längs der Adsorptionsfallenordnung als Funktion der Durchflussgeschwindigkeit.

Durch Vorversuche oder Schätzungen wird die erforderliche Zeit zur Abscheidung bestimmt. Weiters sind Vorversuche zur Bestimmung der maximalen Durchflussgeschwindigkeit durchzuführen, bei der das Trägergas vollständig von dem Dampf der Prüfsubstanz gesättigt wird, bevor der Dampfdruck bei einer gegebenen Temperatur berechnet wird. Das Trägergas wird zu diesem Zweck so langsam in die Sättigungssäule eingeleitet, dass sich für eine noch geringere Durchflussgeschwindigkeit kein größerer berechneter Dampfdruck ergibt.

Die verwendete Analysemethode hängt von der Art der Prüfsubstanz ab (z.B. Gaschromatographie oder Gravimetrie).

- Bestimmung des Dampfdruckes

Der Dampfdruck berechnet sich aus der Dampfdichte W/V mit Hilfe folgender Gleichung:

$$p = \frac{W}{V} \cdot \frac{R \cdot T}{M} \quad (3.5)$$

Dabei bedeuten:

p ... Dampfdruck (Pa)

W ... verdampfte Prüfsubstanz (g)

V ... Volumen des gesättigten Gases (m^3)

R ... Universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T ... Temperatur (K)

M ... Molargewicht der Prüfsubstanz (g mol^{-1})

Wegen der herrschenden Druck- und Temperaturdifferenzen zwischen dem Durchflussmesser und den mit Thermostaten beheizten Sättigungssäulen müssen die gemessenen Volumina entsprechend umgerechnet werden. Ist der Durchflussmesser den Adsorptionsfallen nachgeschaltet, so muss mit entsprechenden Korrekturen dem möglicherweise verdampften Inhalt der Fallen Rechnung getragen werden.

3.2.8. Rotormethode^{28,29,30}

Das eigentliche Messelement bei der Rotormethode ist eine kleine Stahlkugel, die sich mit hoher Geschwindigkeit in einem Magnetfeld dreht. Abgeleitet wird der Gasdruck von der druckabhängigen zeitlichen Abnahme der Rotationsgeschwindigkeit der Stahlkugel. Der empfohlene Druckbereich liegt bei 10^{-4} bis 0,5 Pa. Die Methode ist für Feststoffe und Flüssigkeiten geeignet.

Die Apparatur

Eine schematische Darstellung der Versuchsanordnung ist in Abbildung 3.9 enthalten. Dieses Verfahren lässt sich mit einem Rotorviskositätsmessgerät, wie es in der nachfolgenden Abbildung 3.10 dargestellt ist, durchführen.

²⁸ G. Messer, P. Röhl, G. Grosse und W. Juschin. *Vac. Sci. Technol.*, (A), 1987, vol. 5 (4), 2440.

²⁹ G. Comsa, J.K. Fremery und B. Lindenau, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1980, vol. 17 (2), 642.

³⁰ J.K. Fremery, *J. Vac. Sci. Technol.*, (A), 1985, vol. 3 (3), 1715.

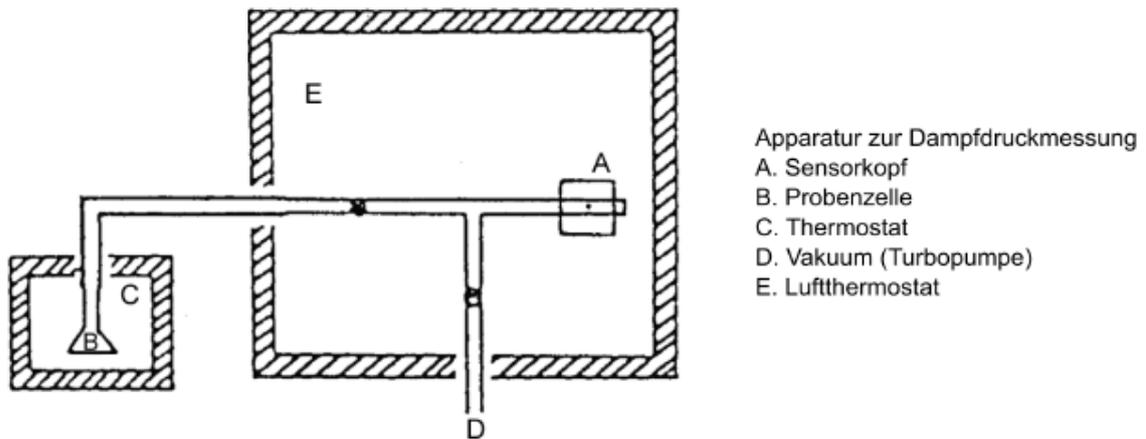
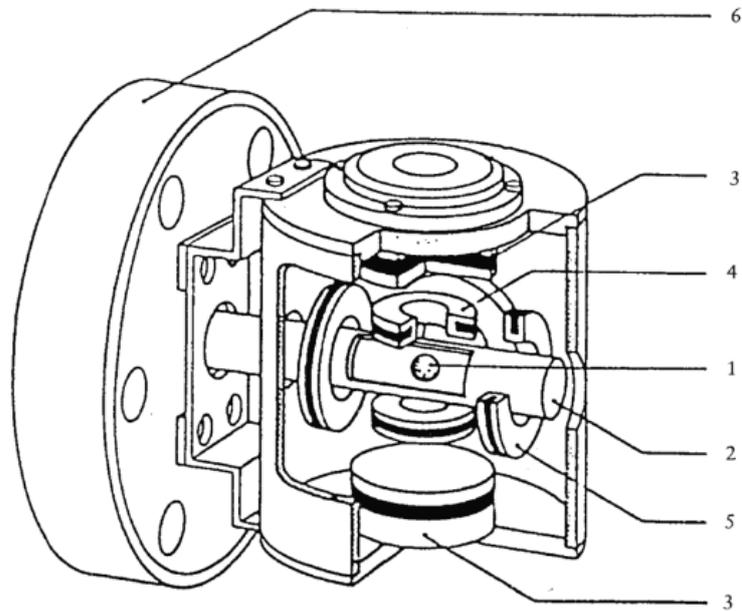


Abbildung 3.9: Schema der Rotormethode³¹



1. Kugel
2. Evakuiertes Verlängerungsrohr von 6
3. Permanentmagneten (2)
4. Spulen (2) zur vertikalen Stabilisierung
5. Erregerspulen (4)
6. Flanschverbindung

Abbildung 3.10: Hochgeschwindigkeitsrotor- Messkopf³²

³¹ Abbildung aus der Verordnung (EG) Nr. 440/ 2008 der Kommission vom 30. Mai 2008

³² Abbildung aus der Verordnung (EG) Nr. 440/ 2008 der Kommission vom 30. Mai 2008

Der typische Versuchsaufbau besteht aus einem in einem thermostatisierten Behälter angeordneten Sensorkopf der auf $0,1^\circ\text{C}$ temperiert ist. Das Probengefäß befindet sich ebenfalls in einem thermostatisierten Behälter der wiederum auf $0,1^\circ\text{C}$ temperiert ist. Alle anderen Teile der Versuchsanordnung werden auf einer höheren Temperatur gehalten, um eine Kondensation zu vermeiden. Außerdem ist eine Hochvakuumpumpe über Hochvakuumventile an das System angeschlossen.

Der Sensorkopf besteht aus einer in einem Rohr angeordneten Stahlkugel mit einem Durchmesser von 4 bis 5 mm, die in einem Magnetfeld stabilisiert wird. Die Stabilisierung erfolgt normalerweise mit einer Kombination aus Permanentmagneten und Steuerspulen. Die Kugel wird über durch Spulen erzeugte Drehfelder zum Rotieren gebracht. Mit Hilfe von Aufnahmespulen, die stets die vorhandene laterale Magnetisierung der Kugel messen, lässt sich deren Drehgeschwindigkeit bestimmen.

Messvorgang

Die Kugel wird auf eine vorgegebene Drehgeschwindigkeit $v(0)$, im Allgemeinen etwa 400 U/s, gebracht. Danach wird die Energiezufuhr gestoppt und es kommt auf Grund der Gasreibung zu einer Abbremsung.

Der Rückgang der Drehgeschwindigkeit wird in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die durch das Magnetfeld erzeugte Reibung ist im Vergleich zur Gasreibung vernachlässigbar klein. Damit kann der Gasdruck p wie folgt angegeben werden.

$$p = \frac{\pi \cdot \bar{c} \cdot r \cdot \rho}{\sigma \cdot 10 \cdot t} \cdot \ln \frac{v(t)}{v(0)} \quad (3.6)$$

Dabei bedeuten:

- \bar{c} ... durchschnittliche Geschwindigkeit der Gasmoleküle
- r ... Radius der Kugel
- ρ ... Massendichte der Kugel
- σ ... Koeffizient der tangentialen Momentübertragung ($\sigma = 1$ für Kugel mit idealer Sphäre)
- t ... Zeit
- $v(t)$... Drehgeschwindigkeit nach der Zeit t
- $v(0)$... Anfangsdrehgeschwindigkeit

Die Gleichung kann auch wie folgt geschrieben werden, wobei t_n, t_{n-1} die für eine bestimmte Anzahl N von Umdrehungen erforderlichen Zeiten sind. Die Zeitintervalle t_n und t_{n-1} folgen aufeinander und $t_n > t_{n-1}$.

$$p = \frac{\pi \cdot \bar{c} \cdot r \cdot p}{\sigma \cdot 10} \cdot \frac{t_n - t_{n-1}}{t_n \cdot t_{n-1}} \quad (3.7)$$

Die durchschnittliche Geschwindigkeit des Gasmoleküls \bar{c} wird durch folgende Gleichung angegeben.

$$\bar{c} = \left(\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

Dabei bedeuten:

T... Temperatur

R... Universelle molare Gaskonstante

M... Molekulargewicht

4. Die Apparatur VLE 602

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Prinzipien der Messmethoden erklärt. Dieses Kapitel befasst sich speziell mit der in dieser Diplomarbeit verwendeten Dampfdruckapparatur VLE 602 der Firma Fischer (i-Fischer Engineering GmbH, Waldbüttelbrunn (Deutschland)). Die Apparatur VLE 602 kann nach dem Messprinzip in die dynamische Methode und hier weiter als Zirkulationsapparatur mit Umlauf der Dampf- und der Flüssigphase eingeteilt werden.

Die VLE 602 dient zur Vermessung von Flüssigkeiten (Reinstoffe, Mischungen). Die Apparatur kann laut Herstellerangaben für Temperaturen von 0- 250°C und Drücke von 0 bis 4 bar absolut verwendet werden. Realistisch gesehen dürfte der Unterdruckbereich aber bei 100 mbar absolut bei Verwendung einer Vakuumpumpe sein. Bei der VLE- Apparatur am Institut wurde anstatt einer Vakuumpumpe eine Wasserstrahlpumpe verbaut. Mit dieser sind Unterdrücke von max. 350 mbar absolut möglich, da das Leistungsvermögen der Pumpe nicht größer ist.

Laut Herstellerangaben kann die Apparatur für Volumina ab 35 ml betrieben werden. Bei der Untersuchung des in dieser Diplomarbeit behandelten Zweistoffsystems Methanol- Wasser hat sich herausgestellt, dass die Apparatur für dieses System am besten funktioniert, wenn das **Flüssigkeitsvolumen** zwischen **75 ml** und **130 ml** liegt.

4.1. Die Komponenten der VLE 602

Die vom Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik und Anlagentechnik bestellte Apparatur besteht im Wesentlichen aus folgenden Komponenten (siehe Abbildung 4.1):

- **Stativ:**
Das Stativ besteht aus Aluminiumprofilen und dient zum Anbauen aller Glasteile der Apparatur VLE 602. Zum Schutz der mit dieser Apparatur arbeitenden Personen und als „Wärmedämmung“ bzw. Schutz gegen Zugluft sind Plexiglasscheiben auf dem Stativ angebracht. Am Stativ ist hinter einer Blende mit Absolutmanometer ein Druckbehälter mit Überdruckventil eingebaut der für einen konstanten Druck während eines Versuchslaufes sorgt.
- **Zulaufgefäß:**
Das Zulaufgefäß dient zur Dosierung der zu messenden Mischung bzw. der Dosierung einer Komponente in die Mischkammer des Hauptglasteils und wird an das Hauptglasteil angebaut.

- Hauptglasteil:
Das Hauptglasteil ist der Hauptbestandteil der VLE- Apparatur. Es besteht im Wesentlichen aus folgenden Komponenten:
 - Mischkammer (Aufnahme des zu vermessenden Reinstoffes oder einer Mischung)
 - Quarztauchheizer (Wärmezufuhr)
 - Kondensatoren (Kühler für die Dampf- und Flüssigseite)
 - Probenahmeventile (Probenahme an der Dampf- und Flüssigseite)
 - Temperaturfühler (PT 100 für Dampf- und Flüssigphase)
 - Phasentrenner (Cottrell- Pumpe)
 - Anschlüsse für Kühlwasser und Druckluft bzw. Vakuum.
- Druck- bzw. Vakuumversorgung und Druckregelung:
Für den Druckaufbau in der Anlage wird Stickstoff verwendet. Der Eingangsdruck in die Anlage wird über eine Druckregelarmatur begrenzt. Die Verwendung von Stickstoff hat den Sinn, dass es während der Messungen zu keiner chemischen Reaktion mit dem zu vermessenden Stoffsystem kommt. Für den Vakuumaufbau wird eine Wasserstrahlpumpe verwendet. Für die Druckregelung in der Anlage sind zwei elektrisch gesteuerte Magnetventile, zwei Drosselventile, ein Bypassventil sowie Druck- und Druckregelsensoren vorgesehen. Die genau Funktionsweise der Druckregelung wird im Kapitel 4.2.2 ausführlich erklärt.
- Wasserkühlung:
Zur Kühlung der Dampf- und Flüssigseite sind, wie oben beschrieben, Kondensatoren und entsprechende Anschlüsse am Hauptglasteil angebracht. Das Wasser zur Kühlung wird aus der im Labor vorhandenen Wasserleitung bezogen.
- Steuerung bzw. Steuereinheit (PC, Steuerung und Bedienprogramm):
Für den Betrieb der Anlage steht eine Steuerung zur Verfügung. Die Steuerung kann mit einem PC, auf dem ein entsprechendes Bedienprogramm (Uni- Top 3) installiert ist, zu einer Steuereinheit (PC, Steuerung, Bedienprogramm) ausgebaut werden. Über die Steuerung bzw. die Steuereinheit kann die Apparatur VLE 602 in- und außer Betrieb gesetzt sowie der Druck und die Heizleistung eingestellt werden. Die Steuerung bzw. das Bedienprogramm am PC zeigen zudem die Messwerte aus der Anlage wie Druck und Temperatur an. Mit der Steuerung werden die Probenahmeventile geöffnet und geschlossen. Näheres dazu wird in den nachfolgenden Kapiteln behandelt.

Die nachfolgende Abbildung zeigt ein Schema der Phasengleichgewichtsapparatur VLE 602. Die angegebenen Nummern in der Abbildung beziehen sich auf die Beschreibung 4.2.1 „Allgemeiner Messvorgang“.

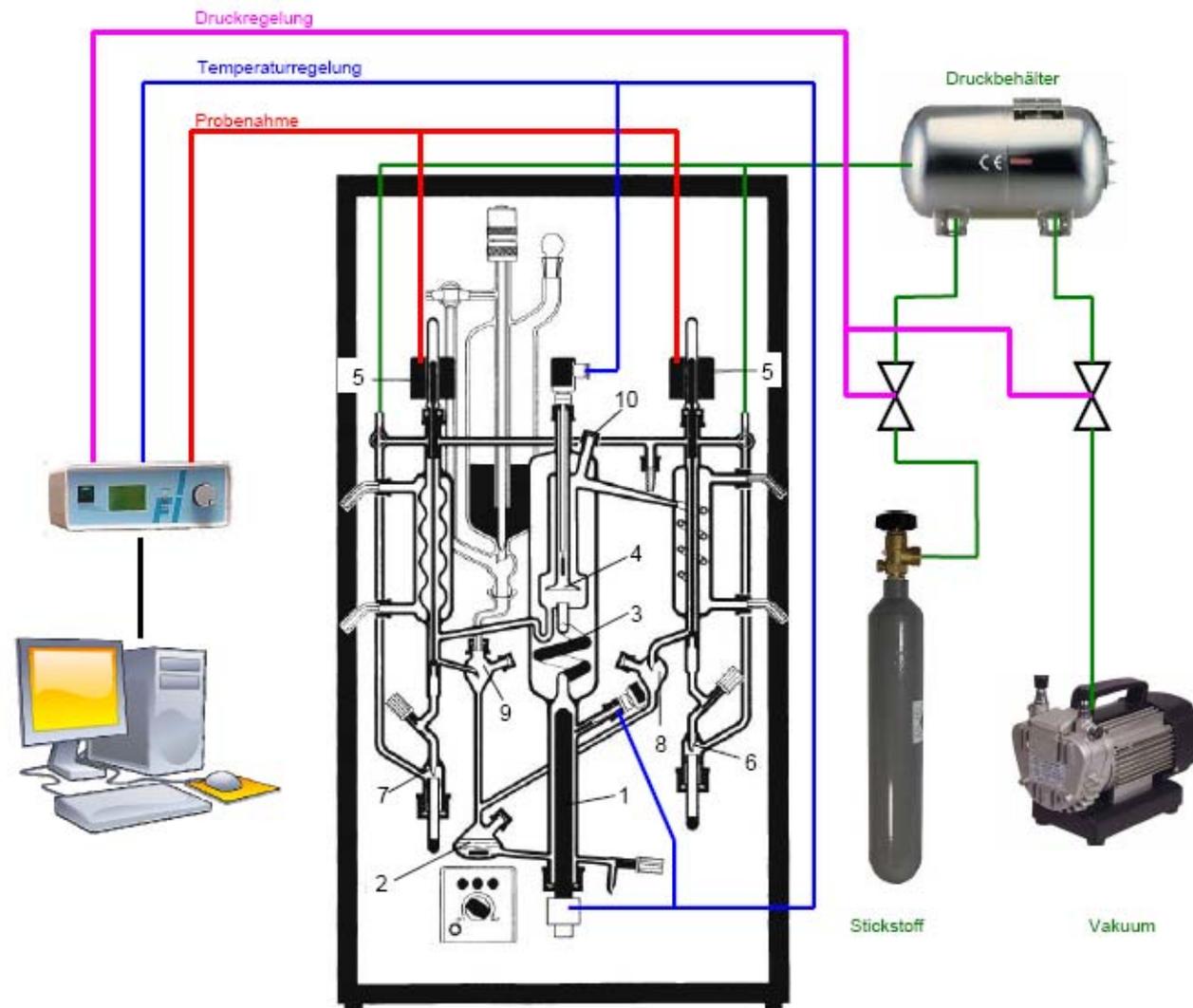


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der VLE 602

4.2. Funktionsprinzip der VLE 602

4.2.1. Allgemeiner Messvorgang

Die in den Klammern angegebenen Nummern beziehen sich auf die Abbildung 4.1.

Im Siedegefäß wird das vorgelegte Gemisch mit Hilfe eines elektrischen Tauchheizkörpers (1) aus Quarzglas, der konzentrisch in einem Durchlauferhitzer angeordnet ist, zum Sieden gebracht. Der erzeugte Dampf steigt auf und reißt Flüssigkeit mit.

Vor Eintritt in die Trennkammer passiert das Dampf- Flüssigkeits- Gemisch eine verlängerte Kontaktstrecke (3), die Cottrell- Pumpe genannt wird, und einen intensiven, parallel geführten Phasenaustausch gewährleistet, so dass sich das Gleichgewicht einstellen kann.

Nun gelangen die beiden Phasen in die Trennkammer (4). Die Konstruktion der Trennkammer verhindert sicher ein Mitreißen von Flüssigkeitspartikel in die Dampfphase und verhindert somit eine Rückvermischung der Phasen. Hier findet auch die Messung der Gleichgewichtstemperatur statt.

Über tastengesteuerte Magnetventile (5) kann die Probenentnahme der mit dem Kühler vollständig kondensierten Dampf- (6) und Flüssigphase (7) in vakuum- und druckfeste Wechsellagerungen erfolgen. Beide Proben können auch direkt mittels gasdichter Spritze aus den Zirkulationsströmen (8, 9) entnommen werden. Das ist besonders bei nachfolgender gaschromatographischer Auswertung zweckmäßig. Durch Überläufe gelangen die getrennten Ströme der Phasen in eine mit magnetischer Rührung ausgestatteten Mischkammer (2) und von dort wieder zurück in das Siedegefäß. Der Druck in der Gleichgewichtsapparatur wird mit Hilfe eines inerten Gases (z.B. Stickstoff) und eines Druckreglers auf den gewünschten Wert eingestellt.

4.2.2. Die Druckregelung

4.2.2.1. Funktionsprinzip

Im nachfolgenden Fließbild ist ersichtlich wie die Druckregelung der Apparatur VLE 602 funktioniert.

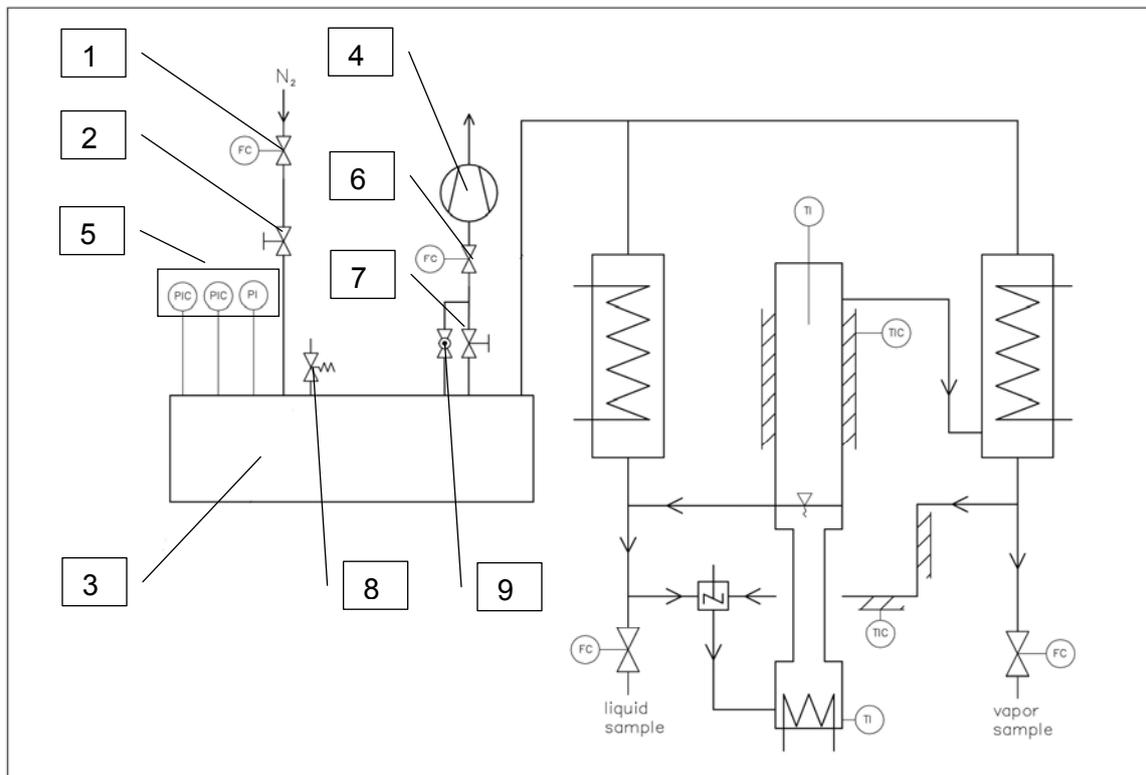


Abbildung 4.2: Fließbild der VLE 602³³

Überdruck

Nach dem Start der Anlage über die Steuerung bzw. das Bedienprogramm beginnt die Druckregelung zu arbeiten. Der Stickstoff N₂ gelangt über eine Druckregelarmatur, ein elektrisch betätigtes Druck- Magnetventil (1) und ein Drosselventil [Nadelventil] (2) in den Druckbehälter (3). Das Druck- Magnetventil (1) ist beim Betrieb im Überdruck ständig geöffnet. Gleichzeitig läuft die Vakuum- bzw. Wasserstrahlpumpe (4), die aber noch kein Medium aus dem Druckbehälter absaugt. Nun baut sich der Überdruck im Druckbehälter auf. Im Druckbehälter sind Drucksensoren bzw. Druckregelsensoren für Überdruck und Vakuum (5) eingebaut, die die Druckmesswerte aus dem Druckbehälter an die Steuerung weitergeben.

³³ Abbildung aus der Bedienungsanleitung der Fa. i- Fischer Engineering GmbH, Waldbüttelbrunn (Deutschland); Jahr 2009

Der Druck im Druckbehälter steigt bis zu einem von der Steuerung bzw. dem Bedienprogramm vorgegebenen Einstelldruck an. Wird der Einstelldruck erreicht, so wird die Vakuumleitung über das elektrisch betätigte Vakuum- Magnetventil (6) frei geschaltet. Das Vakuum fließt dabei vorher ebenfalls über ein Drosselventil [Nadelventil] (7). Das Vakuum wird über das Vakuum- Magnetventil (6) so lange geöffnet, bis der Einstelldruck unterschritten wird. Danach wird das Vakuum- Magnetventil (6) wieder geschlossen und der Druck baut sich wieder auf bis der Einstelldruck überschritten wird. Danach öffnet das Vakuum- Magnetventil (6) wieder, usw.

Zur Sicherheit gegen zu hohe Überdrücke (4 bar absolut) ist ein Überdruckventil (8) in den Druckbehälter eingebaut.

Unterdruck

Nach dem Start der Anlage über die Steuerung bzw. das Bedienprogramm beginnt die Druckregelung zu arbeiten. Der Druckbehälter wird über die Vakuum- bzw. Wasserstrahlpumpe (4), ein elektrisch betätigtes Vakuum- Magnetventil (6) und ein Drosselventil [Nadelventil] (7) evakuiert. Zur schnelleren Evakuierung kann das Drosselventil [Nadelventil] (7) mit Hilfe eines Bypassventils (9) übergangen werden. Das Vakuum- Magnetventil (6) ist beim Betrieb im Unterdruck ständig geöffnet. Gleichzeitig wird die Stickstoffversorgung eingeschaltet, die aber noch kein Medium in den Druckbehälter lässt. Nun wird der Unterdruck im Druckbehälter erzeugt. Im Druckbehälter sind Drucksensoren bzw. Druckregelsensoren für Überdruck und Vakuum (5) eingebaut, die die Druckmesswerte aus dem Druckbehälter an die Steuerung weitergeben. Der Druck im Druckbehälter sinkt bis zu einem von der Steuerung bzw. dem Bedienprogramm vorgegebenen Einstelldruck ab. Wird der Einstelldruck erreicht, so wird die Stickstoffleitung die über eine Druckregelarmatur, ein elektrisch betätigtes Druck- Magnetventil (1) und ein Drosselventil [Nadelventil] (2) bis zum Druckbehälter führt eingeschaltet. Der Stickstoff wird über das Druck- Magnetventil (1) und das Drosselventil [Nadelventil] (2) so lange in den Druckbehälter gelassen, bis der Einstelldruck überschritten wird. Danach wird die Stickstoffversorgung über das Druck- Magnetventil (1) wieder geschlossen und der Druck sinkt wieder ab, bis der Einstelldruck unterschritten wird. Danach öffnet das Druck- Magnetventil (1) wieder, usw.

Das Bypassventil (9) darf nur für die schnelle Evakuierung des Druckbehälters geöffnet werden. Bei einem Versuchslauf muss das Bypassventil (9) geschlossen sein.

4.2.2.2. Feineinstellung von Druckschwankung

Während des Betriebes bzw. eines Versuchslaufes muss die Druckabnahme pro Zeit bzw. Druckzunahme pro Zeit kontrolliert und bei Bedarf eingestellt werden. Die Kontrolle der Druckabnahme pro Zeit bzw. Druckzunahme pro Zeit erfolgt am leichtesten mit Hilfe der Steuerung bzw. des Bedienprogramms (Uni- Top 3) am PC³⁴. Dazu wird das Trend- Fenster im Bedienprogramm Uni- Top 3 verwendet. Hier ist ersichtlich wie groß die Schwankungen des Druckes um den eingestellten Sollwert der Apparatur sind (siehe Abbildung 4.3).

Die Druckschwankungen sollten so klein wie möglich sein, da ansonst das Phasengleichgewicht zu sehr gestört wird. Es ist darauf zu achten, dass die Druckschwankungen nicht symmetrisch über oder unter dem eingestellten Sollwert liegen.

Während der Versuchsläufe für die Diplomarbeit hat sich herausgestellt, dass die Druckschwankungen nicht unter einen Wert von $\pm 2,5$ mbar eingeregelt werden können. Deshalb sind alle erhaltenen Messwerte mit einem Druck von $p = 1013,25 \pm 2,5$ mbar zu betrachten.

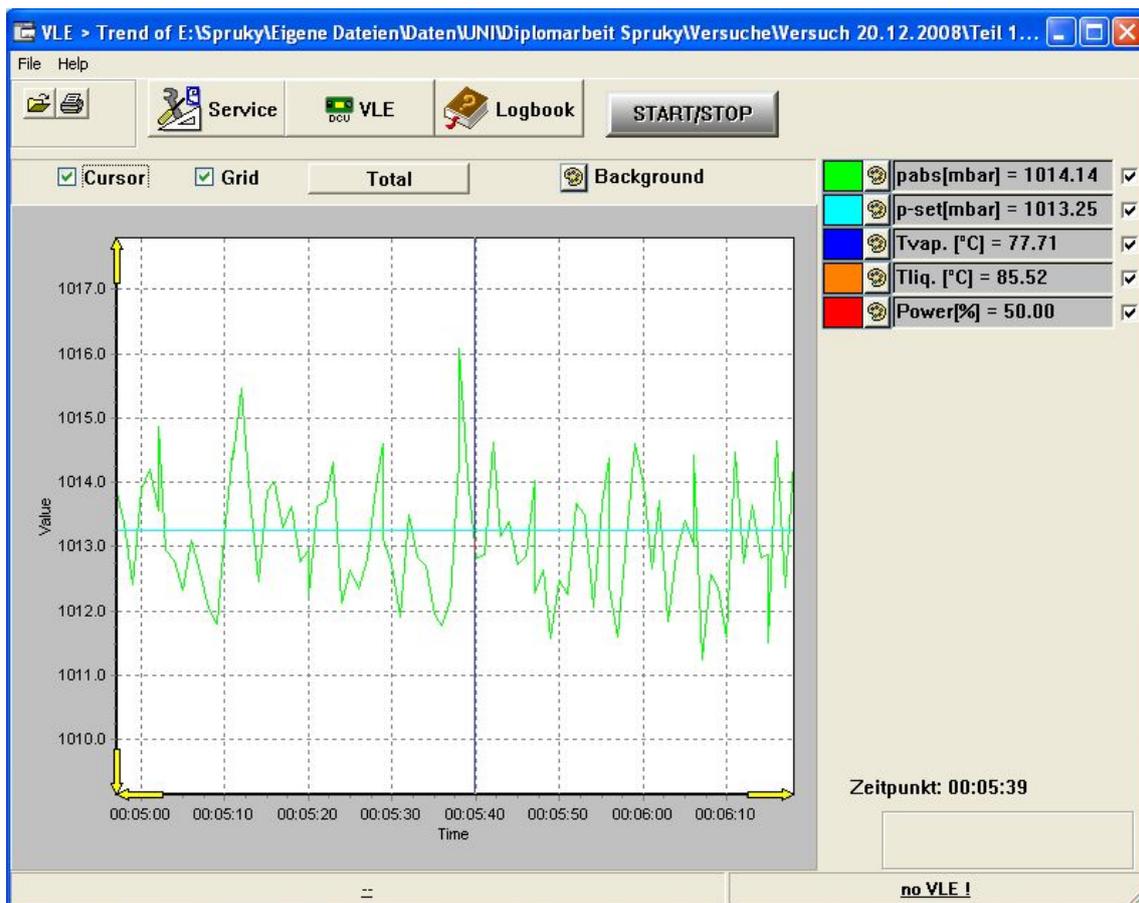


Abbildung 4.3: Trend- Fenster mit Druckschwankung um Sollwert

³⁴ Eine genaue Beschreibung des Bedienprogramms Uni- Top 3 ist im Kapitel 4.6 zu finden.

Die Feineinstellung der Druckschwankung erfolgt durch Drosselventile die an der rechten oberen Außenseite der Dampfdruckapparatur VLE 602 angebracht sind. (siehe Abbildung 4.4).

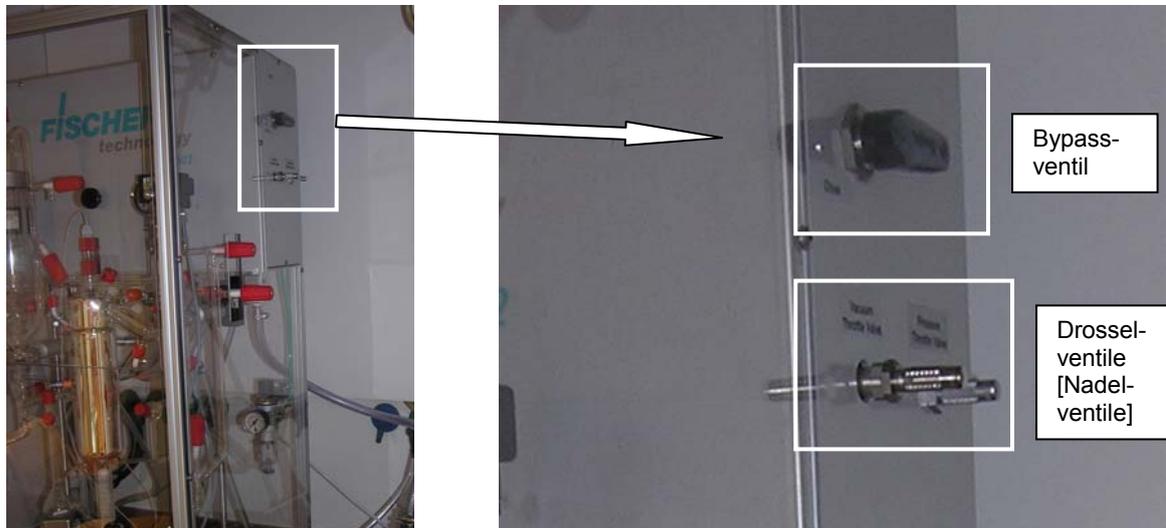


Abbildung 4.4: Bypassventil und Drosselventile (Vakuum und Überdruck)

Einstellung der Ventile für Vakuumbetrieb

Beide Drosselventile werden für den Betrieb unter Vakuum verwendet. Anfangs sind sie geschlossen. Das Drosselventil für das Vakuum muss langsam geöffnet werden um den gewünschten Sollwert zu erreichen und es wird anschließend zur Feineinstellung verwendet (optimale Druckregelung). Das Drosselventil für Stickstoff kann vorsichtig geöffnet werden, wenn der aktuelle Wert den eingestellten Sollwert unterschreitet. Sollte der Fall eintreten, dass die Druckschwankungen nicht symmetrisch unter dem eingestellten Sollwert (siehe Abbildung 4.5 → grüne Linie) liegen, so muss der Stickstoff- Vordruck (Stickstoffversorgung) erhöht oder der Vakuumabzug an der Wasserstrahlpumpe gedrosselt werden. Bei einer nicht symmetrischen Überschreitung (siehe Abbildung 4.5 → rote Linie) des eingestellten Sollwertes muss der Stickstoff- Vordruck (Stickstoffversorgung) erniedrigt werden oder der Vakuumabzug an der Wasserstrahlpumpe erhöht werden. Welche der beiden Varianten die zielführender ist, ist im Bedarfsfall zu untersuchen.

Einstellung der Ventile für Überdruck

Beide Drosselventile werden für den Betrieb bei Überdruck verwendet. Anfangs sind sie geschlossen. Das Drosselventil für Stickstoff muss langsam geöffnet werden um den gewünschten Druck anzufahren. Noch vor Erreichen des Sollwertes sollte das Vakuumdrosselventil teilweise geöffnet werden um das Überschwingen des Druckes bei Erreichen des Sollwertes zu reduzieren.

Sollte der Fall eintreten, dass die Druckschwankungen nicht symmetrisch unter dem eingestellten Solldruck (siehe Abbildung 4.5 → grüne Linie) liegen, so muss der Stickstoff- Vordruck (Stickstoffversorgung) erhöht oder der Vakuumabzug an der Wasserstrahlpumpe gedrosselt werden. Bei einer nicht symmetrischen Überschreitung (siehe Abbildung 4.5 → rote Linie) des eingestellten Solldrucks muss der Stickstoff- Vordruck (Stickstoffversorgung) erniedrigt werden oder der Vakuumabzug an der Wasserstrahlpumpe erhöht werden. Die bessere Variante ist im Bedarfsfall zu untersuchen.

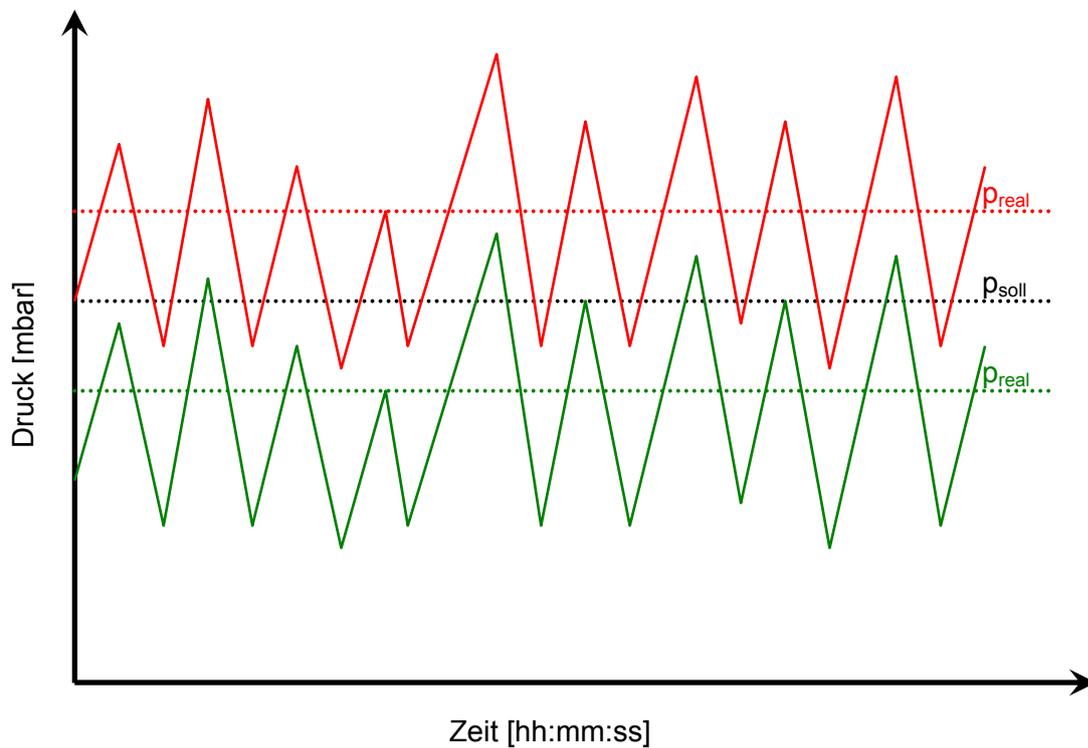


Abbildung 4.5: Unsymmetrische Druckschwankungen

4.2.3. Die Probenahme

Im Kapitel 4.2.1 „Allgemeiner Messvorgang“ wurde bereits erwähnt, dass die Probenahme entweder über tastengesteuerte Magnetventile, die mit dem aus dem Kühler vollständig kondensierten Dampf- und die Flüssigphase in vakuum- und druckfeste Wechselvorlagen (Probenahmeröhrchen) erfolgt oder, dass beide Proben direkt mittels gasdichter Spritze aus den Zirkulationsströmen entnommen werden können. Für die Diplomarbeit sowie für die entwickelte Laborübung wurde die Probenahmevariante über die tastengesteuerten Magnetventile gewählt.

Funktionsweise

In die beiden Kühler (Dampf- und Flüssigseite) wurden Glasventilstempel mit integriertem Eisenkern eingebaut (siehe Montageanleitung). Über die von der Steuerung angeregten Magnetventile können diese geöffnet und geschlossen werden.

Vorgehensweise bei der Probenahme

Damit die Probenahmeventile geöffnet und geschlossen werden können, muss die Steuerung der Apparatur VLE 602 mit dem Netzschalter eingeschaltet sein. Mit dem Kippschalter an der Frontseite der Steuerung (siehe Abbildung 4.6) können die Glasventilstempel geöffnet und geschlossen werden. Der Kippschalter hat drei mögliche Schaltstellungen:

- Kippschalter in Mittelstellung (Grundstellung) → Glasventilstempel beidseitig geschlossen
- Kippschalter wird nach oben gedrückt → Glasventilstempel der Dampfseite wird geöffnet
- Kippschalter wird nach unten gedrückt → Glasventilstempel der Flüssigseite wird geöffnet

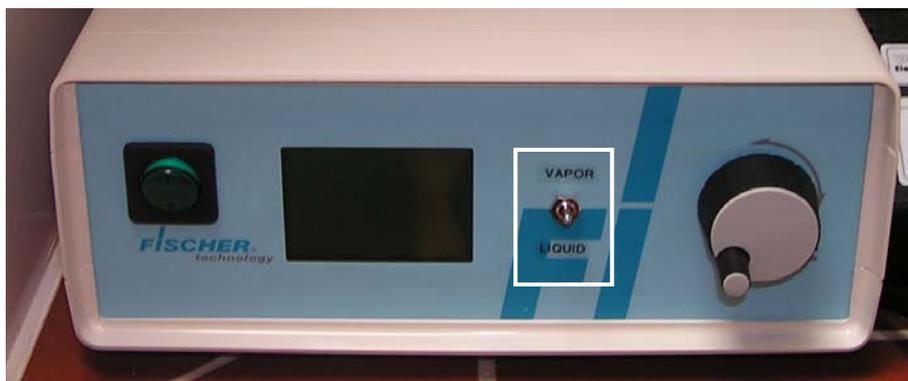


Abbildung 4.6: Öffnen und Schließen der Glasventilstempel mittels Kippschalter

Es fällt auf, dass es für die Probenahme drei Schaltstellung (inkl. Grundstellung) gibt, wobei ja ein gleichzeitiges Ziehen der Probe in der Dampf- und Flüssigphase zielführender wäre, um ein Verschieben des Phasengleichgewichtes während der Probenahme zu verhindern.

Der Grund, warum die Probenahme für die Dampf- und Flüssigphase getrennt voneinander entnommen wird, liegt darin dass während einer bestimmten Zeiteinheit die Menge an kondensierter Dampfphase viel geringer ist als der Rücklauf der Flüssigphase. Würden beide Ventile gleichzeitig geöffnet werden, so wäre das eingesetzte Probenahmeröhrchen auf der Flüssigseite schon längst voll, während auf der Gasseite erst ein paar Tröpfchen in das Röhrchen gelangt wären.

Für die Probenahme müssen nun also die Glasventilstempel (Probenahmeventile) durch Betätigen des Kippschalters an der Frontseite der Steuerung VLE 602 nacheinander geöffnet werden. **Wichtig dabei ist es, dass zuerst die Probe auf der Dampfseite gezogen wird, da ansonsten das Phasengleichgewicht zu sehr gestört wird.** Die Ventile sollten max. 1 Sekunde geöffnet werden da, vor allem auf der Flüssigseite, die Probenahmemenge zu groß wird. Die Probenahmemenge für die Vermessung in der nachfolgenden Analytik sollte ca. 3-5 ml betragen. Dies ist dann der Fall wenn das eingesetzte Probenahmeröhrchen ca. zu $\frac{3}{4}$ gefüllt ist. Reicht die Probenahmemenge nach dem erstmaligen Öffnen und Schließen der Glasventilstempel nicht aus, so muss der Vorgang der Ventilöffnung (ca. 1 Sekunde) so lange wiederholt werden, bis die erforderliche Probenahmemenge erreicht ist.

4.2.4. Messablaufbeschreibung

Die folgende Anleitung beschreibt, wie der Messablauf mit Hilfe des Bedienprogramms „Uni-Top 3“ funktioniert und wie die erhaltenen Daten und Aufzeichnungen verwendet werden müssen. Die Bedienungsanleitung des Programms Uni-Top 3 ist im Kapitel 4.6 zu finden. **Die Anleitung ist speziell für das in dieser Diplomarbeit behandelte Zweiphasensystem Methanol- Wasser ausgelegt.** Bei der Vermessung eines anderen Stoffsystems müssen möglicherweise andere Parameter eingestellt werden. Zusätzlich zu dieser Beschreibung müssen, je nach Bedarf, die Kapitel 4.7.2 „Betrieb bei Umgebungsdruck“ bzw. 4.7.3 „Betrieb bei Überdruck bzw. Unterdruck“ beachtet werden.

Vor Inbetriebnahme der VLE 602- Apparatur

Vor der Inbetriebnahme muss der Personal Computer hochgefahren und der Netzschalter der Steuerung der Dampfdruckapparatur VLE 602 eingeschaltet sein. Danach muss das Programm „Uni-Top 3“ gestartet werden. Das Trend- Fenster erscheint. Nach kurzer Initialisierungszeit sollte im Trend- Fenster im rechten unteren Eck „VLE online“ stehen. Falls dies nicht der Fall sein sollte muss das RS 232 Schnittstellenkabel, das die Verbindung von der Steuerung zum PC darstellt, auf korrekten Sitz überprüft werden. Danach muss das Programm „Uni-Top 3“ neu gestartet werden bzw. der PC nochmals neu gestartet werden.

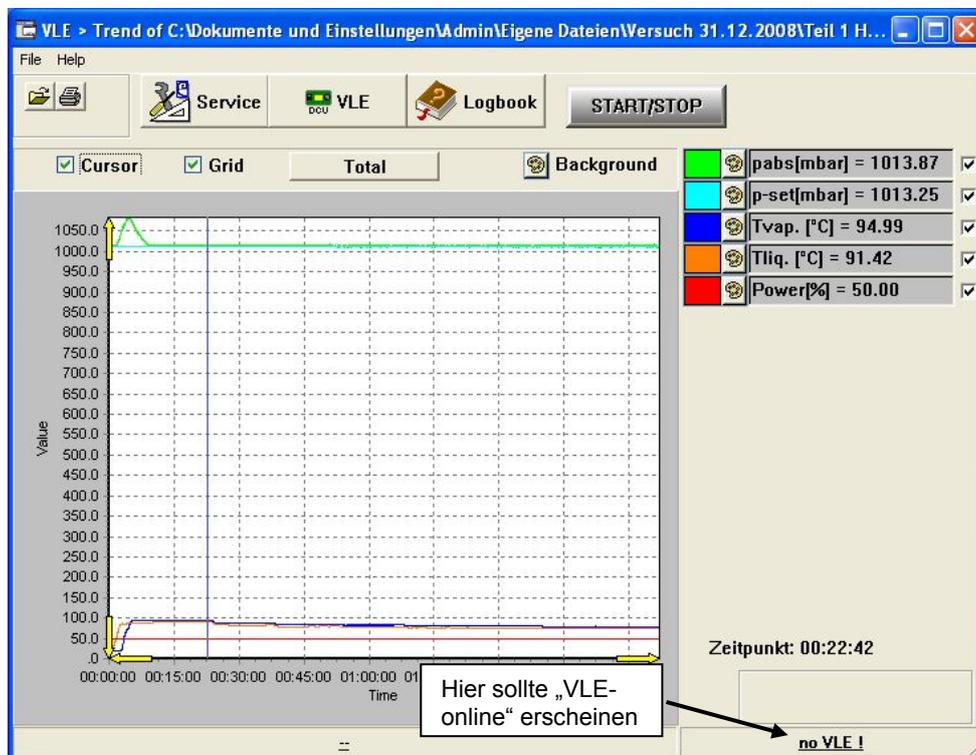


Abbildung 4.7: Trend- Fenster ohne Steuerungsverbindung

Anschließend muss in das Messwertbild durch Klicken auf das Icon  gewechselt werden. Für die Heizleistung „PHeater“ muss der Wert „50“ (%) und für den Solldruck p der Wert „1013,25“ (mbar) in die weiß unterlegten Fenster eingegeben werden. Die schwarz unterlegten Fenster zeigen die aktuellen und von den Drucksensoren gemessenen Werte für Temperatur und Druck an.

Bei der Eingabe des Druckes ist zu beachten, dass die Kommastelle als Punkt eingegeben werden muss. Die Solldruckeinstellung p kann leider nur eine Kommastelle anzeigen. Deshalb wird der Druckwert „aufgerundet“ und es erscheint 1013.3 (mbar) im Messwertbildfenster.

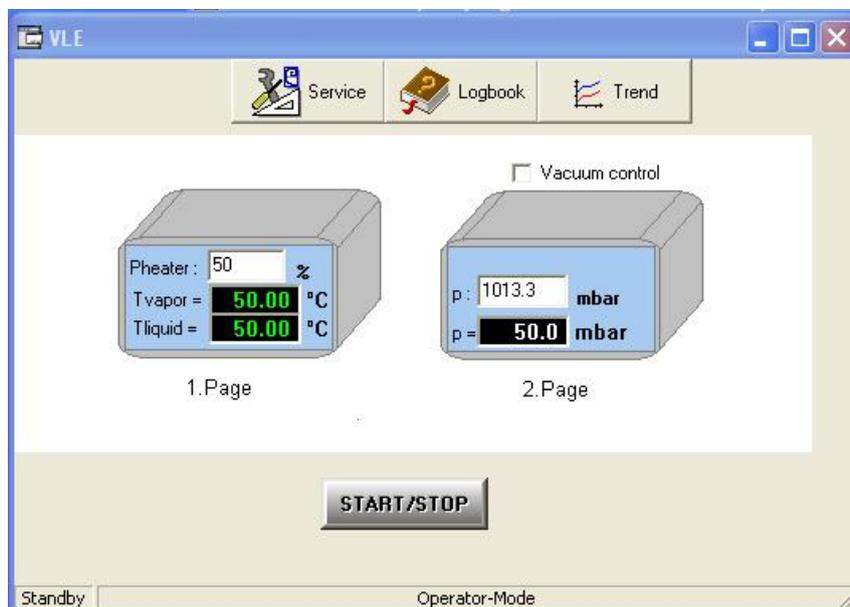


Abbildung 4.8: Messwertbild- Fenster mit Heiz- und Druckeinstellung

Danach sollte wieder in das Trend- Fenster durch Klicken auf das Icon  gewechselt werden. Vor Beginn des Versuchslaufes muss die Dampfdruckapparatur noch in Betrieb genommen werden. Dafür müssen die nachfolgenden Kapitel 4.7.2 bzw. 4.7.3 beachtet werden.

Während des Versuchslaufes

Wurde der Versuchslauf mit dem Icon  gestartet beginnt das Programm „Uni-Top3“ mit der **graphischen** Aufzeichnung der Daten des Versuches. Durch Anklicken der Häkchen auf der rechten Seite des Trend- Fensters können die verschiedenen „Kurven“ je nach Bedarf ein- bzw. ausgeblendet werden.

Relevant für die spätere Versuchsauswertung ist aber hauptsächlich die Dampftemperatur T_{vap} , die die Phasengleichgewichtstemperatur des Systems darstellt. Die Einstellzeit für das Phasengleichgewicht muss für jede Mischung ermittelt werden. Die Dampftemperatur T_{vap} muss innerhalb von 15- 30 Minuten konstant bleibt, d.h. die Dampftemperatur darf sich innerhalb dieser Zeit nur um $0,1^{\circ}\text{C}$ verändern. Kontrolliert wird dies indem man mit der Cursorlinie, durch links und rechts bewegen mit der Computermaus, den betrachteten Zeitraum abfährt. Sollte die Cursorlinie nicht im Trend- Fenster erscheinen so muss das Cursor- Icon angehackt werden. Ist die Dampftemperatur T_{vap} im betrachteten Zeitraum „konstant“ so kann diese abgelesen und händisch notiert werden. Am Besten erstellt man dafür gleich eine entsprechende Tabelle im Programm Excel oder einem ähnlichen Computerprogramm.

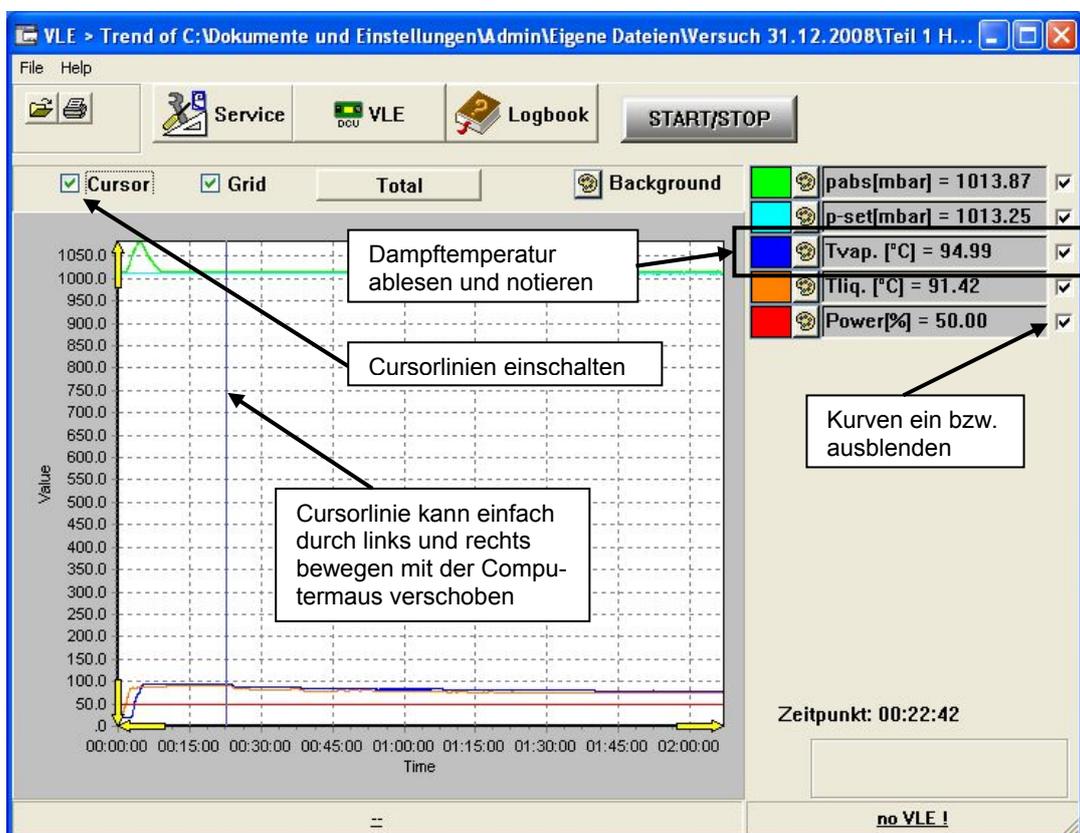


Abbildung 4.9: Trend- Fenster mit Kurven

Wurde die Temperatur T_{vap} notiert so kann mit der Probenahme begonnen werden um mit Hilfe der Analytik die Konzentrationen für die Dampf- und die Flüssigseite zu bestimmen. Wurden die Proben gezogen, so kann ein neuer Phasengleichgewichtspunkt vermessen werden.

4.3. Lieferumfang der VLE 602

In diesem Kapitel sind die von der Fa. i- Fischer gelieferten Teile angeführt. Die Auflistung dient auch zur Orientierung für die nachfolgende Montageanleitung.

Stativ zum Anbau der Komponenten



Abbildung 4.10: Stativ VLE 602

Hauptglasteil



Abbildung 4.11: Hauptglasteil

Quarztauchheizer (inkl. PTFE- Manschette)



Abbildung 4.12: Quarztauchheizer und PTFE- Manschette

Zulaufgefäß, Glasrohr und Klammer



Abbildung 4.13: Zulaufgefäß, Glasrohr und Klammer

PT-100 Temperaturfühler (Flüssigphase/ Dampfphase)



Abbildung 4.14: PT-100 Temperaturfühler Flüssig- und Dampfphase (v.l.n.r)

Baugruppe Probenahmeventile

Folgende Komponenten müssen bei der Baugruppe- Probenahmeventile vorhanden sein:

1. Glasventilstempel (+ Kunststoffdistanzstücke)
2. Klemmschellen mit Schrauben und Dichtungen (KF15- Verbindungen)
3. Überwürfe mit Dichtungen (+ Kunststoffdistanzstücke)
4. Magnetspulen

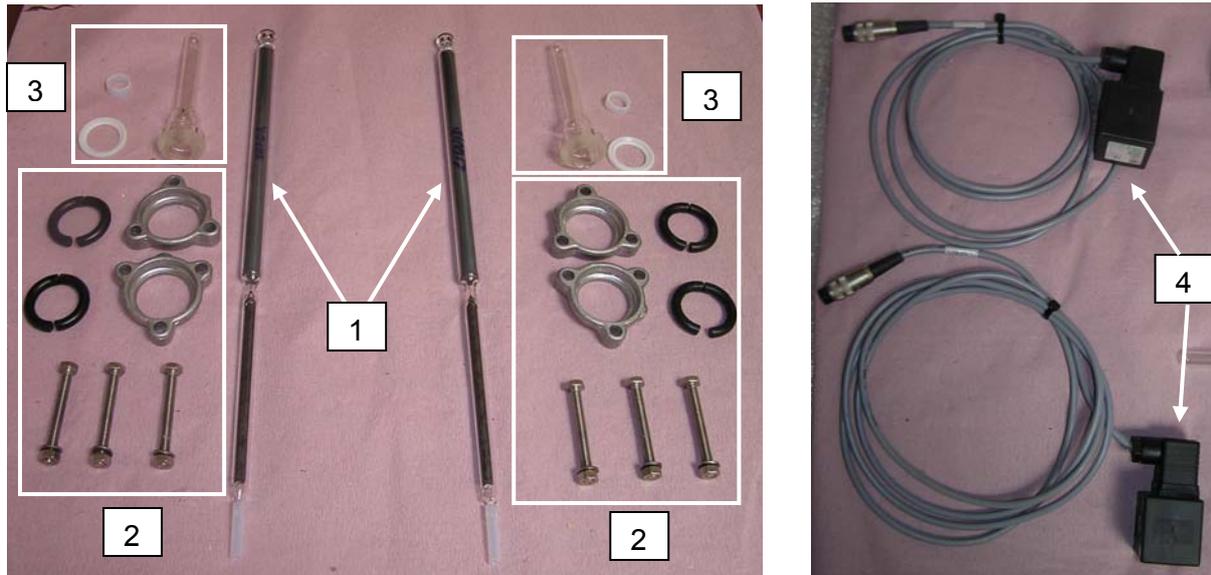


Abbildung 4.15: Baugruppe Probenahmeventile

Kühlwasserschläuche

Kühlwasserschläuche für die Verbindung zwischen Kühlern des Hauptglasteils



Kühlwasserschläuche für den Anschluss an Wasserleitungen (Verschraubungen vorhanden, Schläuche und Rohrschellen müssen besorgt werden)

Abbildung 4.16: Kühlwasserschläuche

Vakuumschlauch- Gastank/ Hauptglasteil

Der Vakuumschlauch wurde bereits werksseitig am Auslass des Gastanks (hinter Abdeckung Fischer technology, Manometer,...) befestigt.



Abbildung 4.17: Vakuumschlauch- Gastank

E- Vakuumpumpe bzw. Wasserstrahlpumpe, Vakuum- Regelventil

Die E- Vakuumpumpe wird nur benötigt bei Bestellung der Apparatur mit der Option Vakuum. Anstatt der E- Vakuumpumpe wurde eine Wasserstrahlpumpe verbaut. Vom Vakuum- Regelventil wurde bereits werksseitig ein Vakuumschlauch angebaut.



Abbildung 4.18: Vakuumpumpe, Wasserstrahlpumpe, Vakuum- Regelventil (v.l.n.r)

Steuerung inkl. Software

Die Steuerung inkl. Software ist im Lieferumfang enthalten. Diese kann mit Hilfe einer RS232 Schnittstelle mit einem PC mit entsprechender RS232- Karte verbunden werden.

WICHTIG!

Das RS 232 Schnittstellenkabel (Verbindung PC- Steuerung) ist nicht im Lieferumfang enthalten. Es wird ein „gekreuztes“ RS 232 Schnittstellenkabel benötigt. Fragen Sie im Bedarfsfall bei einem Informatiker nach. (Sonst kein Verbindungsaufbau mit dem PC)



Abbildung 4.19: Steuerung und PC mit Steuerung (v.l.n.r)

4.4. Benötigte Werkzeuge und Zubehör

Für den Aufbau der VLE 602 werden folgende Werkzeuge und Zubehör benötigt:

Werkzeuge

- Inbusschlüssel SW 2.5 und SW 3
- Kleine umschaltbare Ratsche (Knarre) mit Nuss SW 10
- Maul- bzw. Ringschlüssel mit SW 10
- Schlitzschraubendreher
- Stanleymesser (Cuttermesser; Teppichmesser) und Seitenschneider

Zubehör

- Kleine Rohrschellen ($\varnothing 6 - \varnothing 16$)
- Schläuche aus PE, PUR oder Teflon mit ca. 1m Länge ($\varnothing 6 - \varnothing 16$)
- Dichtungen und Schellen für die Vakuumpumpe
- Schneidringverschraubungen ($\varnothing 6 - \varnothing 16$)
- Heizmantel und Heizschnüre (nur notwendig bei höheren Temperaturen)
- Kabelbinder
- Teflon- Dichtungsband
- Diverse Swagelok- Verschraubungen
- „gekreuztes“ RS 232 Schnittstellenkabel (für Verbindung mit PC)

4.5. Montage/ Demontageanleitung der VLE 602

Die folgende Anleitung beschreibt den Montagevorgang für die Gleichgewichtsapparatur VLE 602. Für die Demontage der VLE 602 gehen Sie in umgekehrter Reihenfolge zur Montageanleitung vor.

4.5.1. Stativ/ Rührstab

1. Stellen Sie das Stativ zum Anbau der Komponenten in einen ausreichend großen Abzug bzw. in der Nähe eines Abzuges auf. Achten Sie darauf, dass bauseitig schon erforderliche Anschlüsse für Strom, Wasser und Stickstoff sowie Abflüsse für Wasser und eventuell Chemikalien vorhanden sind.
2. Demontieren Sie, falls nicht schon werksseitig so angeliefert, die Sicherheitsscheiben links und rechts des Stativs. Sie benötigen dafür einen Inbusschlüssel mit der SW 2.5.



Abbildung 4.20: Stativ- Sicherheitsscheiben

3. Setzen Sie den mitgelieferten PTFE- Rührstab in das Hauptglasteil ein. Lassen Sie den Rührstab über die unten abgebildete Öffnung sanft in die Mischkammer rutschen. Der Rührstab darf nicht senkrecht nach unten fallen. Halten Sie das Glasteil deshalb nahezu horizontal.



Abbildung 4.21: Einsetzen des PTFE- Rührstabs

4.5.2. Hauptglasteil

Befestigen Sie das Hauptglasteil im Stativ wie unten beschrieben bzw. wie in der Abbildung unten dargestellt. Bei diesem Montageschritt ist es sinnvoll, wenn Ihnen eine zweite Person beim Zusammenbau hilft.

1. Entfernen Sie die Schrauben der Halterungen mit einem Inbusschlüssel SW 3 und legen Sie die Schrauben sowie die Halbschalen der Halterungen in der näheren Umgebung ab.
2. Setzen Sie das Hauptglasteil vorsichtig in die Halterungen ein. Der Abstand zwischen Motor und Hauptglasteil sollte ca. 2- 5 mm betragen. Achten Sie außerdem auf einen einigermaßen waagrechten Sitz des Hauptglasteils.
3. Montieren Sie die Halbschalen der Halterung und ziehen Sie die Schrauben wieder ausreichend fest an.

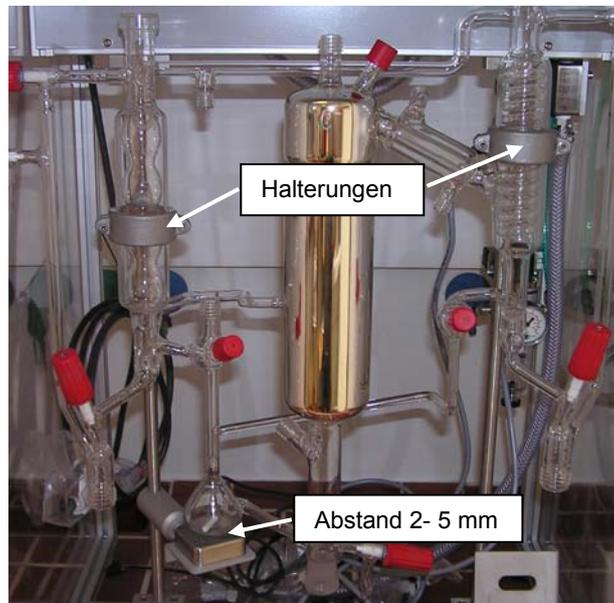


Abbildung 4.22: Montage des Hauptglasteil

4. Setzen Sie den Geschwindigkeitsregler für den Rührmotor in die dafür vorgesehene Halterung ein oder positionieren Sie ihn an einer für Sie günstigen Stelle außerhalb des Arbeitsbereiches.



Abbildung 4.23: Einbau des Geschwindigkeitsreglers

4.5.3. Quarztauchheizer

Montieren Sie den Quarztauchheizer wie unten beschrieben bzw. wie in den Abbildungen unten dargestellt.

1. Stellen Sie das Stativ schräg.
2. Setzen Sie den Quarztauchheizer vorsichtig in das Hauptglasteil ein.
3. Schrauben Sie den Quarztauchheizer mit der dafür vorgesehenen Schraubkappe vorsichtig an, bis Sie einen größeren Widerstand feststellen.
4. Stellen Sie das Stativ wieder gerade.

HINWEIS:

Für die Demontage des Quarztauchheizers wurde eine PTFE- Manschette mitgeliefert. Stecken Sie zur Demontage die Manschette zwischen Wulst und Schraubkappe. Beim Aufdrehen der Schraubkappe wird der Quarztauchheizer aus dem Sitz gedrückt.

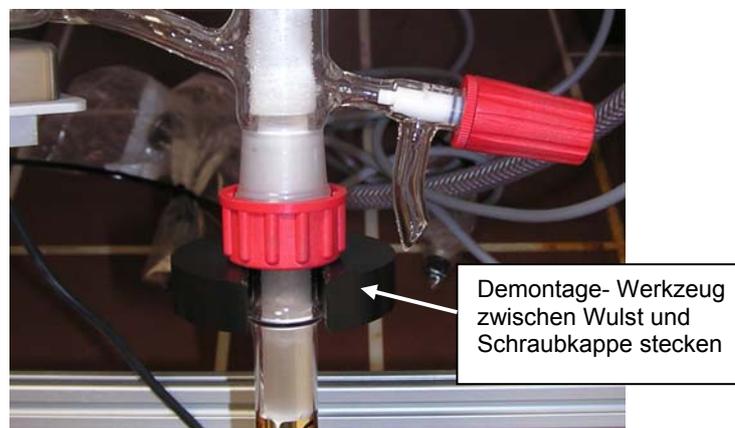
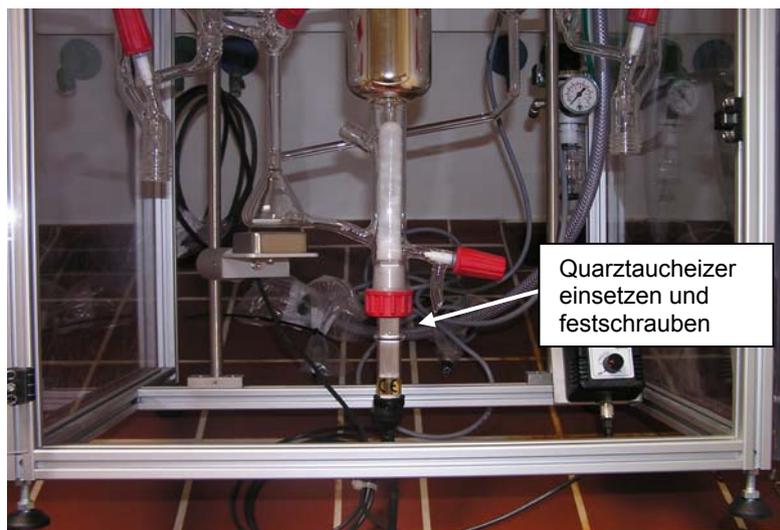


Abbildung 4.24: Montage/ Demontage des Quarztauchheizer

4.5.4. Zulaufgefäß, Glasrohr und Klammer

Befestigen Sie das Zulaufgefäß im Stativ und montieren sie das Glasrohr und die Klammer wie unten beschrieben bzw. wie in den Abbildungen unten dargestellt. Bei diesem Montageschritt ist es sinnvoll, wenn Ihnen eine zweite Person beim Zusammenbau hilft.

1. Entfernen Sie die Schrauben der Halterung mit einem Inbusschlüssel SW 3 und legen Sie die Schrauben sowie die Halbschale der Halterung in der näheren Umgebung ab.
2. Setzen Sie das Zulaufgefäß vorsichtig in die Halterung ein. Achten Sie dabei auch darauf das Zulaufgefäß in der richtigen Höhe zu positionieren, da noch das Glasrohr vom Zulaufgefäß zur Mischkammer des Hauptglasteils angeschlossen werden muss.
3. Montieren Sie die Halbschale für das Zulaufgefäß und ziehen Sie die Schrauben ausreichend fest an.
4. Befestigen Sie das Glasrohr am Zulaufgefäß sowie an der Mischkammer des Hauptglasteils. Der am Glasrohr angebrachte Wulst muss durch die Silikon/ PTFE Stulpe durchgeschoben werden. (Der Wulst wirkt im Betrieb der Apparatur bei Überdruck als Sicherung). Das Glasrohr muss zum Schluss noch zusätzlich mit einer Klammer befestigt werden.

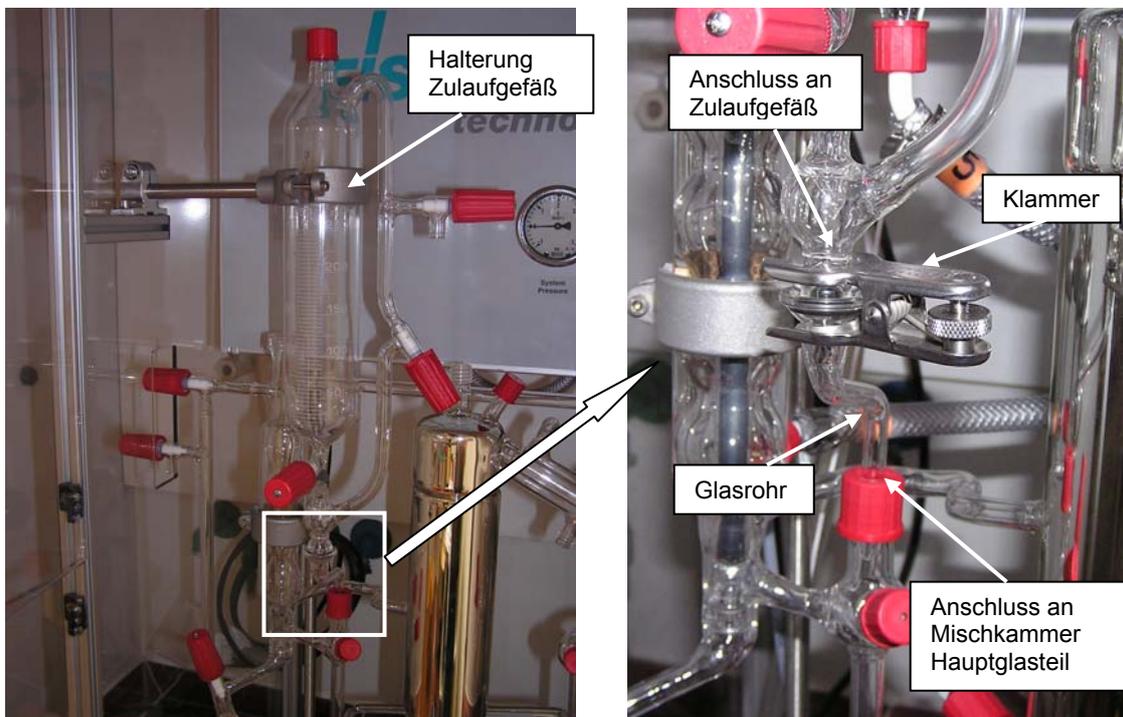


Abbildung 4.25: Montage von Zulaufgefäß, Glasrohr und Klammer

4.5.5. PT- 100 Temperaturfühler (Flüssigphase/ Dampfphase)

Setzen Sie die PT- 100 Temperaturfühler für die Flüssig- sowie für die Dampfphase, wie in den Abbildungen unten ersichtlich, in das Hauptglasteil ein und schrauben Sie diese ausreichend fest an.

HINWEISE!

Die verwendeten Metallsicherungen an den PT- 100 Temperaturfühlern sind nötig für das Arbeiten bei Überdruck.

Bei Arbeiten im Hochtemperaturbereich müssen um die Glasleitungen die zurück zur Mischkammer führen eine Heizschnur gelegt werden. (Regelung wiederum mit einem eigenen PT-100). Es ist auch notwendig einen Heizmantel um das versilberte Vakuumteil zu legen. Beachten Sie dazu Hinweise in der Original- Dokumentation der Fa. Fischer.

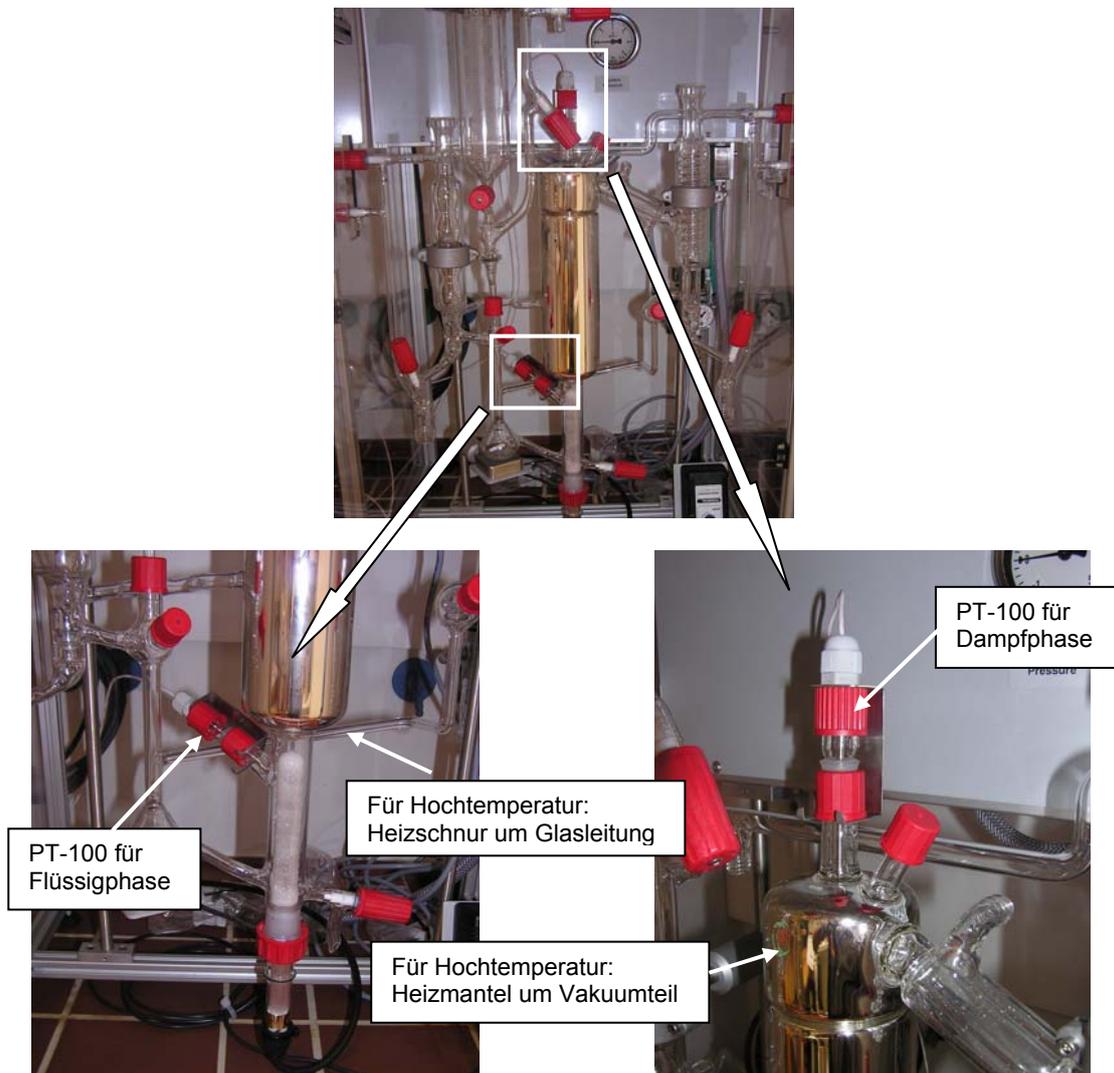


Abbildung 4.26: Einbau der Temperaturfühler

4.5.6. Probenahmeventile

Montieren Sie die Probenahmeventile wie unten beschrieben bzw. wie in den Abbildungen unten dargestellt.

1. Setzen Sie die Glasventilstempel vorsichtig in das Hauptglasteil ein. Achten Sie darauf, dass die O- Ringe sowie die Kunststoffdistanzstücke montiert sind.
2. Legen Sie die unteren Teile der KF15- Verbindung (Schelle + PTFE- Dichtung) auf das Hauptglasteil.

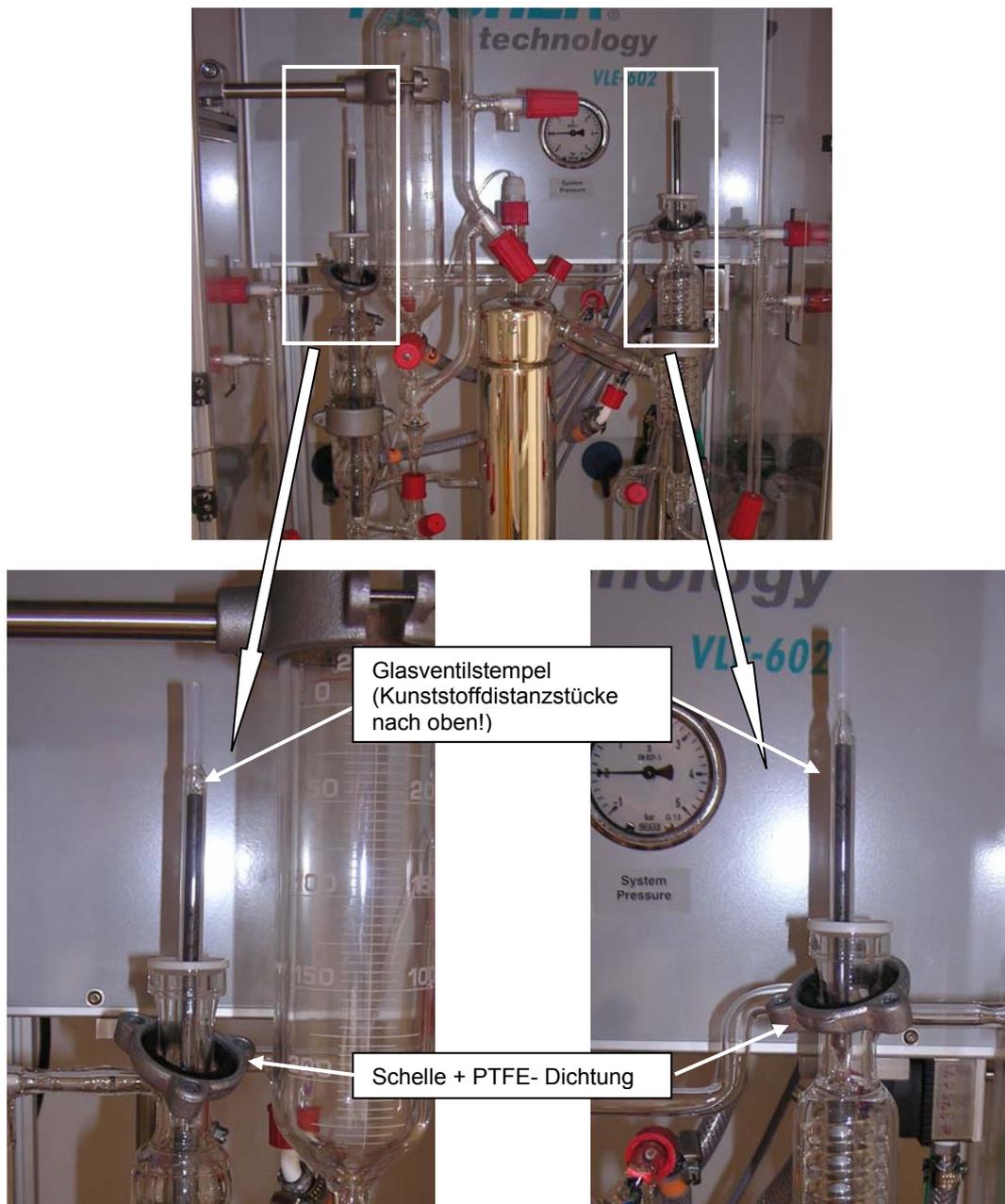


Abbildung 4.27: Einsetzen der Glasventilstempel

3. Setzen Sie die Überwürfe mit Dichtungen (+ Kunststoffdistanzstücke) auf die Glasventilstempel auf. Die Kunststoffdistanzstücke dienen zur Höhenpositionierung der Magnetspulen.
4. Legen Sie die oberen Teile der KF15- Verbindung (Schelle + PTFE- Dichtung) auf die Überwürfe.
5. Verschrauben Sie die KF15- Verbindungen mit den dafür vorgesehenen Schrauben. Sie benötigen dafür Ring- bzw. Maulschlüssel sowie eine Ratsche mit der SW 10. Ziehen Sie die Schrauben ausreichend fest an.
6. Setzen Sie die Magnetspulen vorsichtig auf die Überwürfe auf.

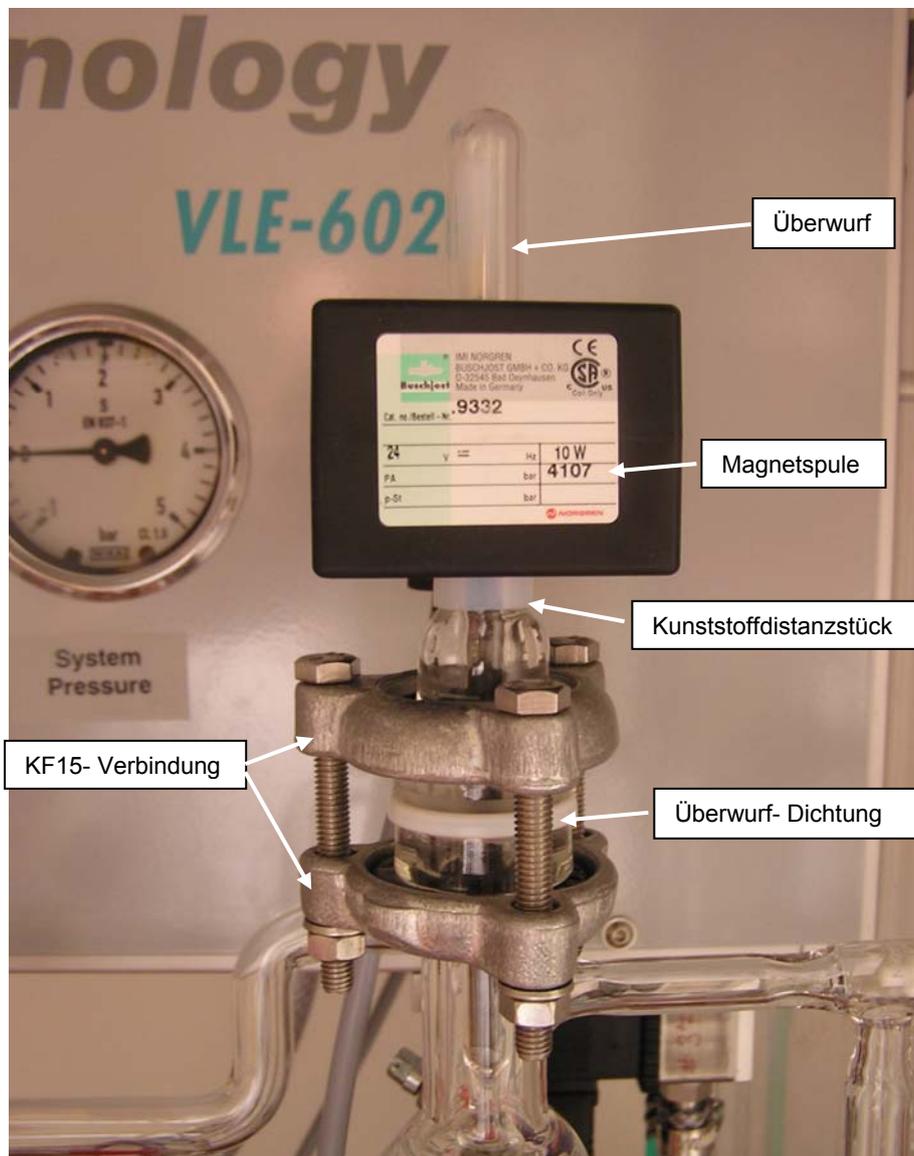


Abbildung 4.28: Montage der Baugruppe Probenahmeventile

4.5.7. Kühlwasserschläuche

Montieren Sie die Kühlwasserschläuche wie unten beschrieben bzw. wie in den Abbildungen unten dargestellt.

HINWEISE!

Die Schläuche und die entsprechenden Anschlüsse sind beschriftet bzw. nummeriert.

Der Kühlwassereintritt erfolgt am unteren Ende des Sicherheitskühlers/ Dampfseite (rechts)

Der Kühlwasseraustritt befindet sich am oberen Ende des Sicherheitskühlers/ Flüssigkeitsseite (links)

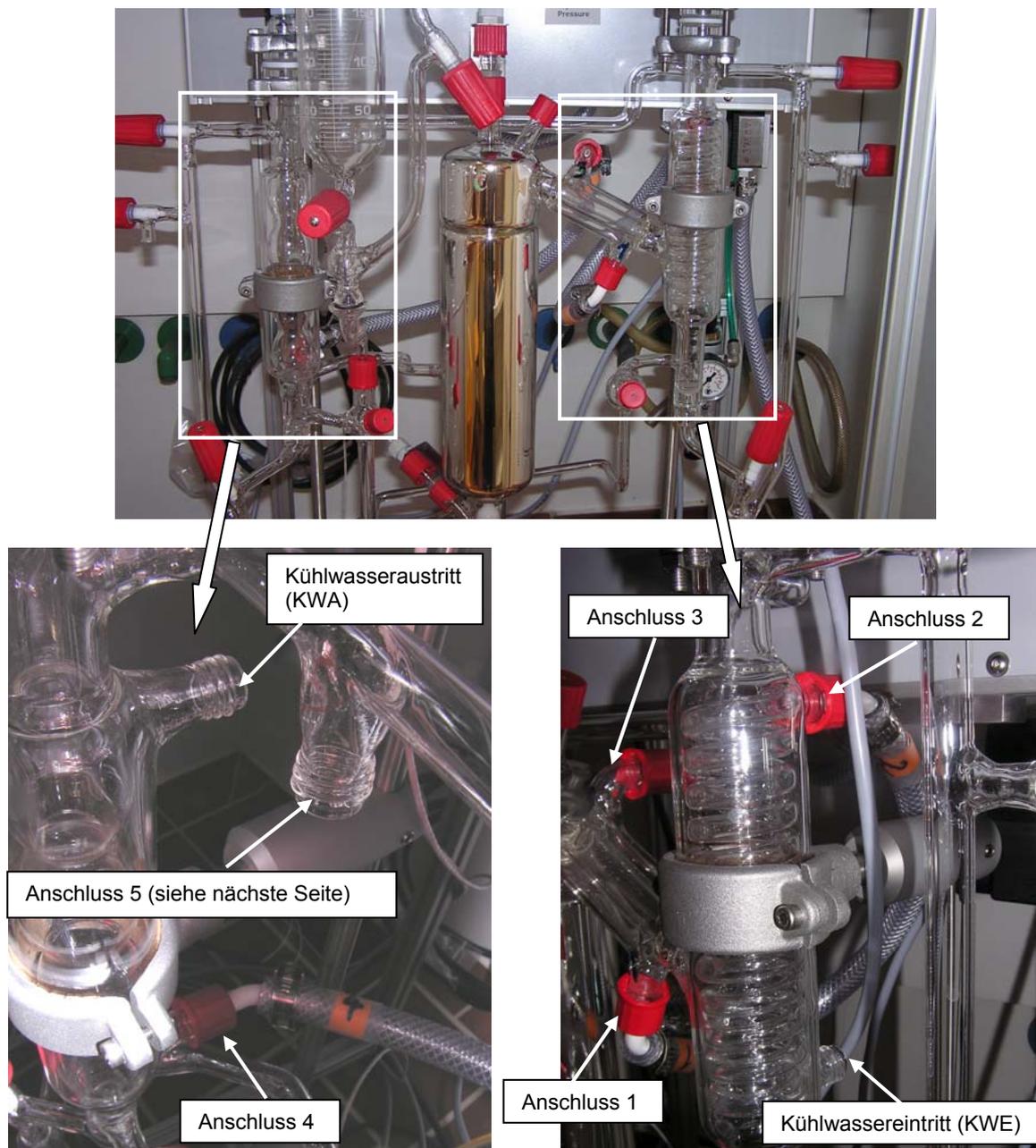


Abbildung 4.29: Anschließen der Kühlwasserschläuche

4.5.8. Vakuumschlauch

Montieren Sie den Vakuumschlauch wie unten beschrieben bzw. wie in den Abbildungen unten dargestellt.

HINWEISE!

Der Vakuumschlauch und der entsprechende Anschluss sind beschriftet bzw. nummeriert.

Der Vakuumschlauch wurde bereits werksseitig am Auslass des Gastanks (hinter Abdeckung Fischer technology, Manometer,...) befestigt.

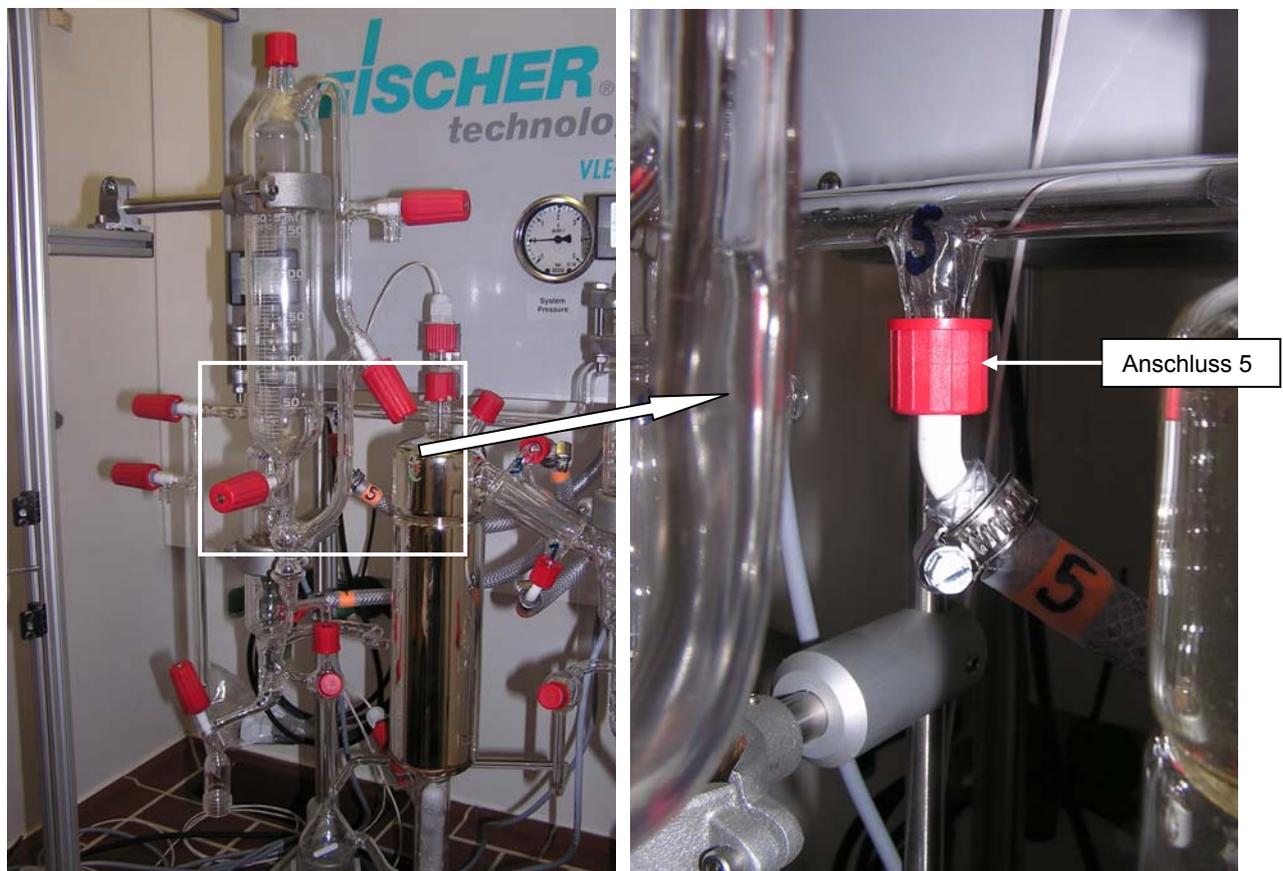


Abbildung 4.30: Anschließen des Vakuumschlauches

4.5.9. Wasserstrahlpumpe

Montieren Sie die Wasserstrahlpumpe oder die E- Vakuumpumpe wie unten beschrieben bzw. wie in den Abbildungen unten dargestellt.

HINWEISE!

Die Vakuumpumpe wird nur benötigt bei Bestellung der Apparatur mit Option „Vakuum“. Vom Vakuum- Regelventil wurde bereits werksseitig ein Vakuumschlauch angebaut. Die Anleitung zum Anbau einer Vakuumpumpe finden Sie in der Original- Dokumentation der Fa. Fischer.

1. Montieren Sie die Wasserstrahlpumpe an einen dafür geeigneten und vorgesehenen Wasseranschluss.
2. Schließen Sie den Vakuumschlauch vom Vakuum- Regelventil an die Wasserstrahlpumpe an.

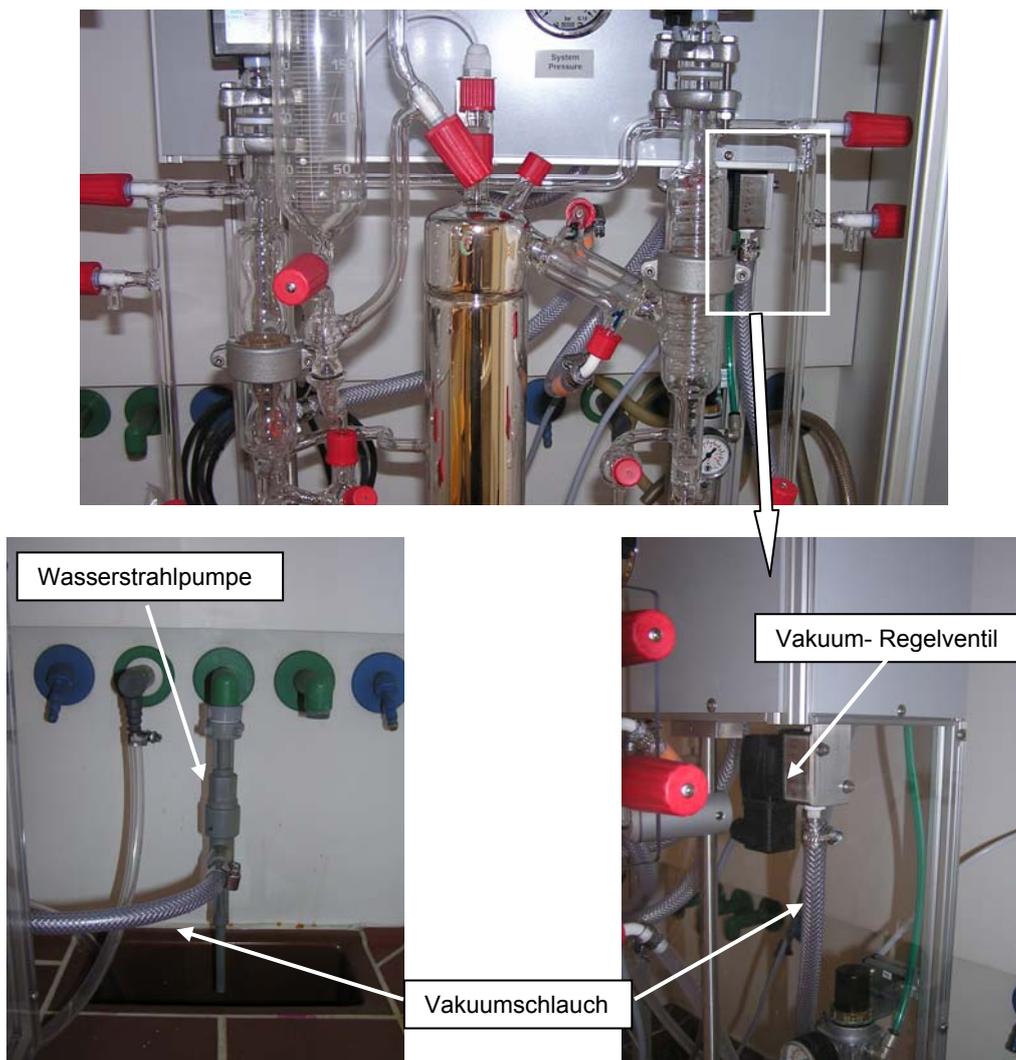


Abbildung 4.31: Anschließen der Wasserstrahlpumpe

4.5.10. Stickstoffversorgung/ Manometer/ Steuerung

Schließen Sie die Stickstoffversorgung wie unten beschrieben bzw. wie in den Abbildungen unten ersichtlich an.

1. Montieren Sie einen Schlauch von Ihrer Stickstoffversorgung (Stickstoffflasche/ Stickstoffleitung) zum bereits werkseitig angebrachten Druckminderer. Der montierte Anschluss am Druckminderer ist geeignet für flexible Kunststoffschläuche (z.B. PE, PUR) mit 6 mm Außendurchmesser.

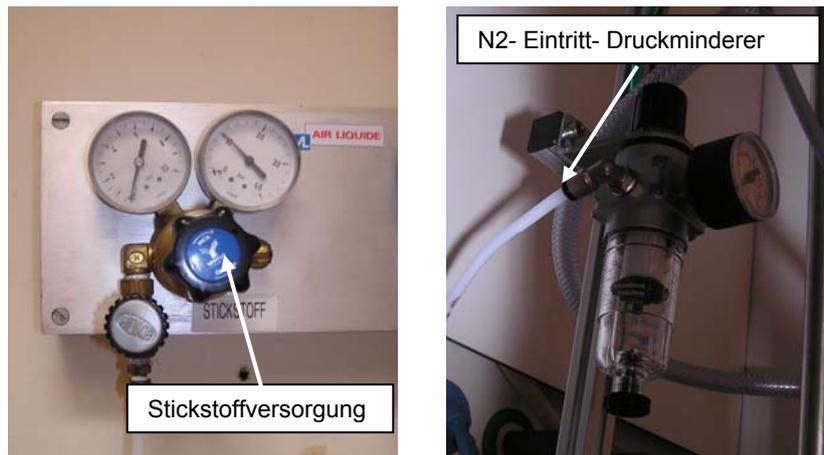


Abbildung 4.32: Anschließen der Stickstoffversorgung

2. Manometer

Stellen Sie die Plastikfahne nach oben um das Manometer zu belüften. (Anzeige des richtigen Druckes). Beachten Sie dazu die Seite 16 in der Original- Aufbauanleitung der Fa. Fischer.

3. Schließen Sie alle Kabel an die Steuerung an. Für die Verbindung von der Steuerung zum PC ist ein gekreuztes RS 232 Kabel notwendig.



Abbildung 4.33: Anschlüsse PC sowie Steuerung VLE 602

4. Vergessen Sie nicht zum Schluss die Sicherheitscheiben wieder in das Stativ einzusetzen. Sie benötigen dafür einen Inbusschlüssel mit der SW 2.5.

4.6. Bedienungsanleitung Uni- Top 3

Das Programm „Uni- Top 3“ dient zur Darstellung, Speicherung und Ausgabe von Daten der Gleichgewichtsapparatur. Im den nachfolgenden Kapiteln 4.6.1 bis 4.6.4 werden die Funktionalitäten der verschiedenen Programmfenster erläutert.

Das Programm „Uni- Top 3“ wurde von der Firma i- Fischer entwickelt und ist im Lieferumfang der Dampfdruckapparatur VLE 602 enthalten. Das Programm „Uni- Top 3“ lässt sich nur unter den Betriebssystemen von Windows 95 aufwärts bis Windows XP installieren. Eine Installation auf eine höhere Windows- Version ist nicht möglich. Das Programm kann nur aus dem Betriebssystem heraus gestartet werden. Die Verbindung zwischen Computer und der VLE 602- Steuerung erfolgt über eine RS232- Schnittstelle. Für die Dokumentation ist ein Drucker empfehlenswert aber nicht zwingend notwendig.

4.6.1. Das Trend- Fenster

Nach der Installation kann über die Programmleiste im Windows das Programm „Uni_Top3“ gestartet werden. Im Trend- Fenster werden die Messwerte eines Versuchslaufes ständig protokolliert und graphisch dargestellt. Das Trend- Fenster sieht wie folgt aus:

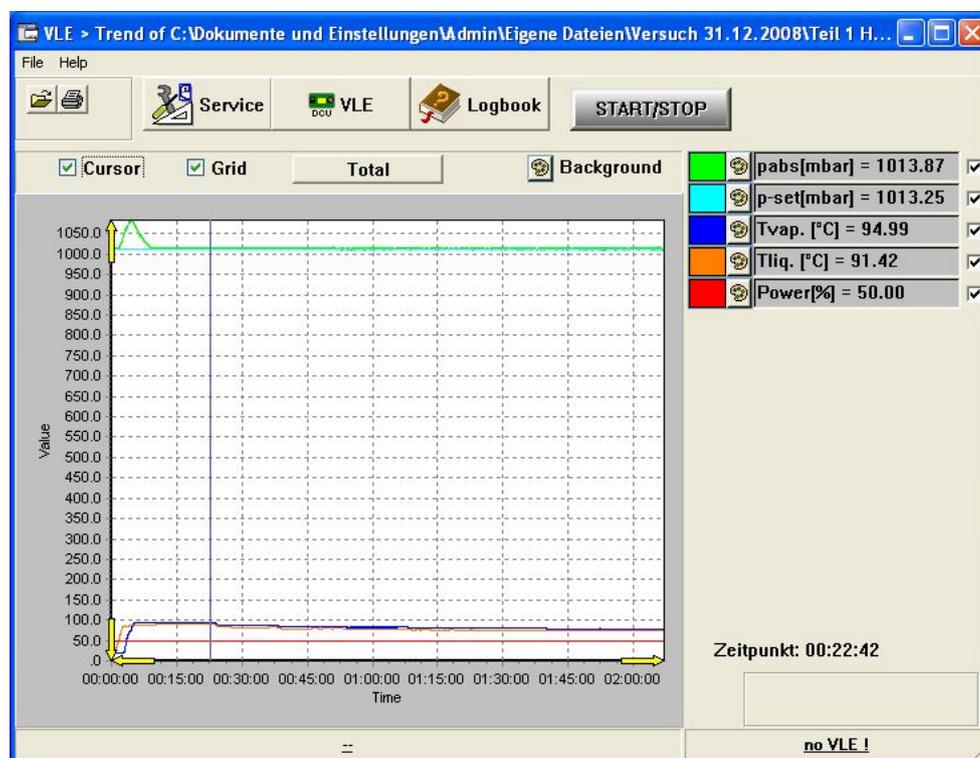


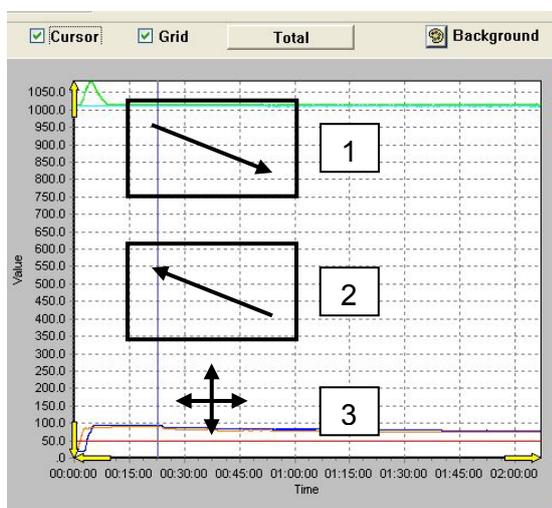
Abbildung 4.34: Trend- Fenster

In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten Symbole (Icons) und Bedienmöglichkeiten des Trend- Fensters erklärt.

 File	Laden einer Aufzeichnung. Nur möglich solange keine neue Aufzeichnung läuft.
	Trend drucken
 Service	Service- Dialog öffnen
 VLE	Messwertbild öffnen
 Logbook	Logbuch öffnen
	Aufzeichnung starten oder beenden. Der Versuchslauf kann aber ebenso direkt an der Steuerung der Dampfdruckapparatur VLE 602 gestartet werden. ACHTUNG: Nach dem Anklicken des Icons beginnt der Quarztauchheizer sofort zu heizen!!!
<input checked="" type="checkbox"/> Cursor	Cursorlinie ein (Kontrollkästchen anhängen) bzw. aus
<input checked="" type="checkbox"/> Grid	Grid (Gitter) ein (Kontrollkästchen anhängen) bzw. aus
Total	Gesamte Aufzeichnung im Trend- Fenster anzeigen.
 Background	Hintergrundfarbe des Trend- Fensters ändern.
 pabs[mbar] = 1015.76 <input checked="" type="checkbox"/>	Aufgezeichnete Kurven ein (Kontrollkästchen anhängen) bzw. aus
Zeitpunkt: 01:01:15	Zeigt die Zeitdauer vom Versuchstart bis zu dem Punkt wo sich die Cursorlinie gerade befindet. Nach Versuchsende kann die gesamte Versuchsdauer abgelesen werden.

Tabelle 4.2: Bedienmöglichkeiten des Trend- Fensters

Mit der Maus kann noch zusätzlich, wie in der nachfolgenden Abbildung erklärt, ein Ausschnitt vergrößert, die Anzeige gescrollt und die komplette Aufzeichnung angezeigt werden.



1	Zum Vergrößern (Zoomen) des Ausschnittes die Maus mit gedrückter linker Maustaste von links oben nach rechts unten ziehen.
2	Zum Darstellen der kompletten Aufzeichnung die Maus mit gedrückter linker Maustaste von rechts unten nach links oben ziehen.
3	Zum Scrollen der Anzeige die Maus mit gedrückter rechter Maustaste in die gewünschte Richtung ziehen.

Abbildung 4.35: Trend- Fenster und die Bedienung mit der Maus

4.6.2. Der Service- Dialog

Durch Klicken des Service- Dialog Icons wird das Service- Dialog Fenster geöffnet.

Für den Zugang ist ein Codewort nötig. Das Codewort lautet nach der Auslieferung „007“. Der Code kann jederzeit vom Bediener geändert werden. Im Service- Dialog Fenster können zwei Registerkarten angeklickt werden. In den nachfolgenden Abbildungen und Tabellen sind die Service- Dialog Fenster ersichtlich und die entsprechenden Symbole und Bedienmöglichkeiten erklärt. Sollte das Codewort einmal vergessen werden so muss das Programm Uni- Top 3 neu installiert werden.

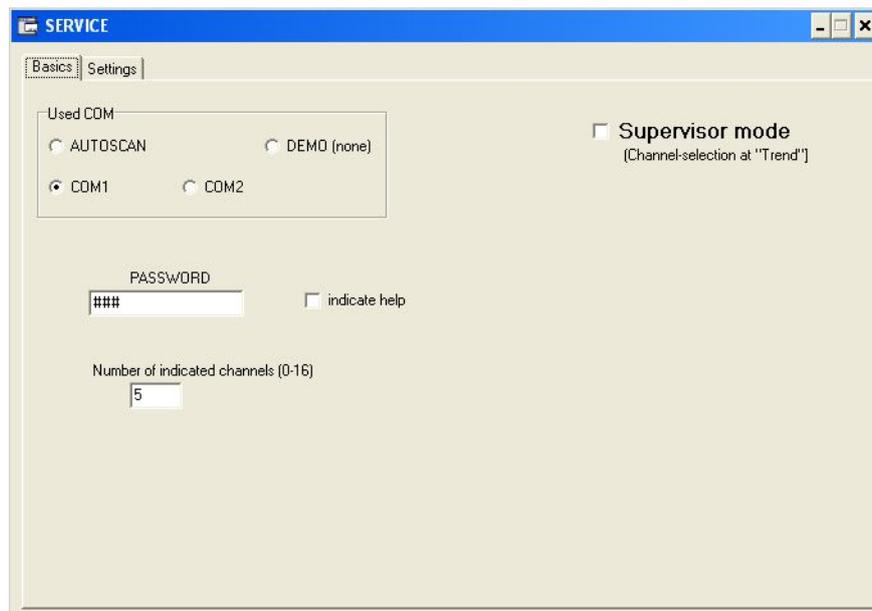


Abbildung 4.36: Service- Dialog Fenster (Registerkarte Basics)

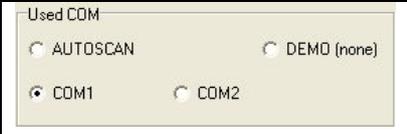
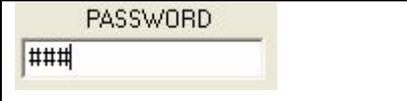
	Registerkarten „Basics“ und „Settings“ Durch Klicken der jeweiligen Registerkarte kann zwischen den beiden Fenstern Basics und Settings gesprungen werden.
	Auswahl der verwendeten RS232- Schnittstelle (Radio anklicken)
	Wenn der Supervisor mode aktiv ist, kann die Zuordnung von Kanal und Anzeige im Trend Fenster verändert werden.
	Passwort zum Öffnen des Service Dialogs.
	Hilfe ein (Kontrollkästchen anhacken) bzw. aus
	Anzahl der im Trend- Fenster dargestellten Kurven

Tabelle 4.3: Bedienmöglichkeiten des Service- Dialog- Fenster (Registerkarte Basics)

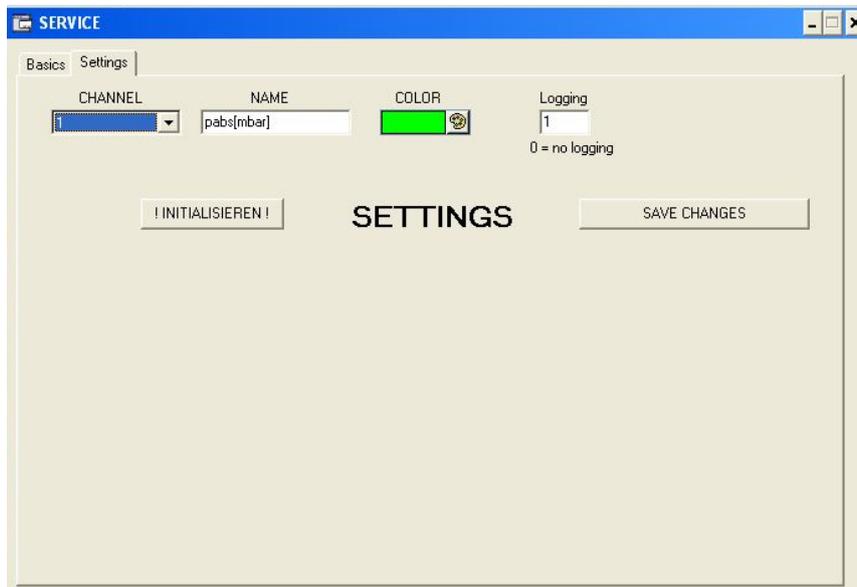


Abbildung 4.37: Service- Dialog Fenster (Registerkarte Settings)

<p>CHANNEL</p> 	Unter Channel (Kanal) kann der jeweilige Kanal selektiert werden.
<p>NAME</p> <p>pabs[mbar]</p>	Unter Name (Bezeichnung) wird der Text eingegeben, der im Trend- Fenster (Diagramm) für diesen Kanal erscheinen soll.
<p>COLOR</p> 	Mit Color (Farbe) kann die Farbe des Kanals im Trend- Fenster ausgewählt werden..
<p>Logging</p> <p>1</p> <p>0 = no logging</p>	Das Logging (Speicher Intervall) legt fest, wie oft dieser Kanal auf Änderungen pro Sekunde überprüft wird. Nur veränderte Messwerte werden gespeichert.
<p>SAVE CHANGES</p>	Durch Anklicken von Save Changes (Änderungen Speichern) werden die Vorgaben gespeichert.

Tabelle 4.4: Bedienmöglichkeiten des Service- Dialog- Fenster (Registerkarte Settings)

4.6.3. Das Logbuch

Mit jedem neuen Versuchsstart wird eine neue Datei für die Versuchsdaten und für das Logbuch angelegt. Das Datum und die Uhrzeit sind jeweils vom Beginn der Aufzeichnung. Die Namensvergabe ist wie folgt:

- „VLE_JJJJ_MM_DD_HH_MM_SS.idf“ → Datenfile³⁵
- „VLE_JJJJ_MM_DD_HH_MM_SS.ilf“ → Logbuch

³⁵ JJJJ → Jahr; MM → Monat; DD → Tag; HH → Stunden; MM → Minuten; SS → Sekunden

Es besteht für den Bediener durch Klicken in das Textfeld die Möglichkeit, Anmerkungen, Notizen und Texte zum Versuch im Logbuch zu dokumentieren. Dies ist auch während des Versuchslaufs möglich. Die Einträge für „Started“ (Beginn) und „Finished“ (Ende) werden vom Programm automatisch durchgeführt (mit Start/ Stopp). Es erscheint auch das Icon

 das wieder einen Wechseln in das Trend- Fenster ermöglicht. Die nachfolgende Abbildung zeigt den Aufbau des Logbuch- Fensters.

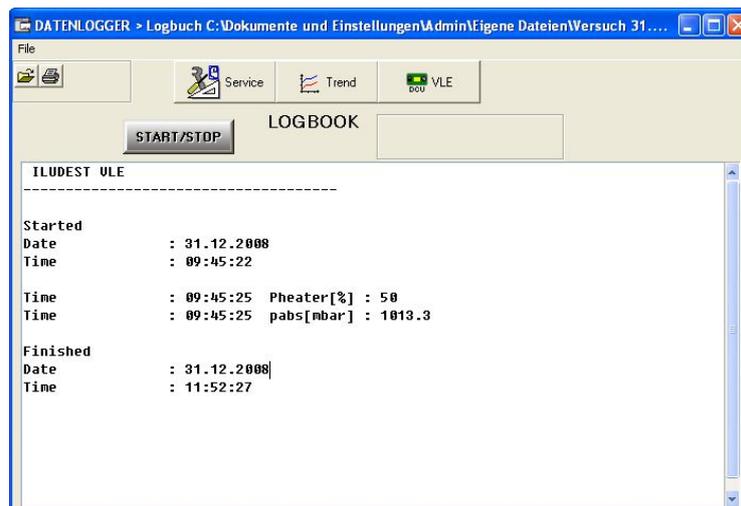


Abbildung 4.38: Logbuch- Fenster

4.6.4. Das Messwertbild

Im Messwertbild werden die Messwerte der Dampfdruckapparatur numerisch dargestellt. Hier können in den weiß unterlegten Fenstern die Sollwerte für den Heizer (PHeater) in % der Heizleistung und den Betriebsdruck absolut (p) in mbar vorgegeben werden. Die schwarz unterlegten Fenster zeigen die aktuellen Werte aus der Dampfdruckapparatur an. In der nachfolgenden Abbildung ist das Messwertbild ersichtich.

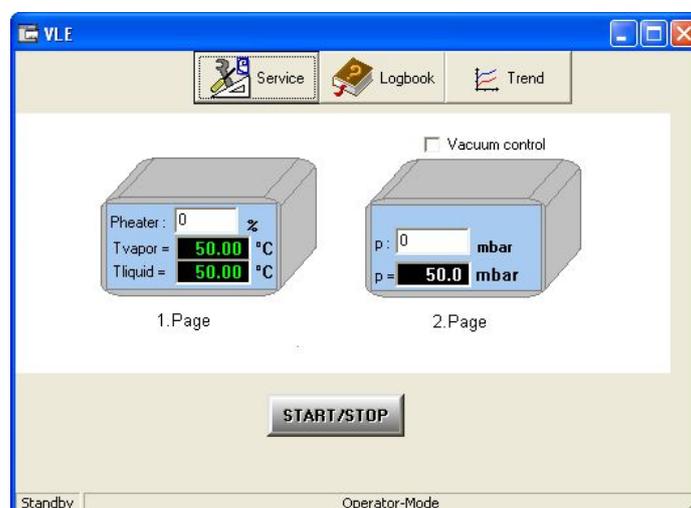


Abbildung 4.39: Messwertbild- Fenster

4.7. Einschalten und Betrieb der Apparatur VLE 602

4.7.1. Sicherheitshinweise

Sicherheitshinweise für das Arbeiten im Labor

Vor dem Arbeiten im Labor und an den Laborgeräten müssen die folgenden Sicherheitshinweise gelesen und verstanden werden.

- Den Anweisungen des Laborbetreuers ist Folge zu leisten.
- Das Aufbewahren von Lebensmitteln sowie das Essen und Trinken im Labor ist verboten.
- Rauchen, Feuer und offenes Licht sind im Labor verboten (Explosionsgefahr).
- Alle Verletzungen, und sind sie noch so klein, sind sofort dem Laborbetreuer zu melden.
- Vorsicht beim Umgang mit den Chemikalien
Bei den Laborübungen wird mit giftigen Chemikalien hantiert (Methanol).
- Chemikalien nicht trinken, herumspritzen oder herumschütten.
- Arbeiten mit den Chemikalien ausschließlich unter den Abzügen.
- Flaschen verschlossen halten zwecks Vermeidung von Dämpfen im Arbeitsbereich.
- Vorsicht beim Umgang mit den Nadeln und Spritzen (Schnitt- und Stichgefahr).
- Bei Kontakt der Chemikalien mit den Händen:
Sofort die Hände waschen!
- Bei Spritzern von Chemikalien in die Augen:
Augen sofort mit Wasser oder entsprechender Augendusche auswaschen! Etikett der Chemikalienflasche abziehen und Augenarzt aufsuchen (Etikett muss dem Arzt gezeigt werden). Nötigenfalls Notruf 144 verständigen.
- Bei Kontakt der Chemikalien mit den Schleimhäuten (Mund, Nase, Rachen,...):
Mund und Nase sofort mit Wasser ausspülen! Etikett von der Chemikalienflasche abziehen und sofort Arzt aufsuchen (Etikett muss dem Arzt gezeigt werden). Nötigenfalls Notruf 144 verständigen.
- Die Sauberkeit und Ordnung am Arbeitsplatz muss gewährleistet sein.
- Vor dem Arbeiten im Labor muss der Fluchtweg studiert und abgegangen werden. Bei entsprechendem Alarm das Labor sofort verlassen und schnell zum Sammelpunkt gehen.
- Bei leichten Verbrennungen die verbrannte Stelle sofort 15- 20 Minuten unter kaltes, sauberes Wasser halten.
- Bei schweren Verbrennungen sofort Notruf 144 verständigen.

Sicherheitshinweise für den Betrieb der Apparatur VLE 602

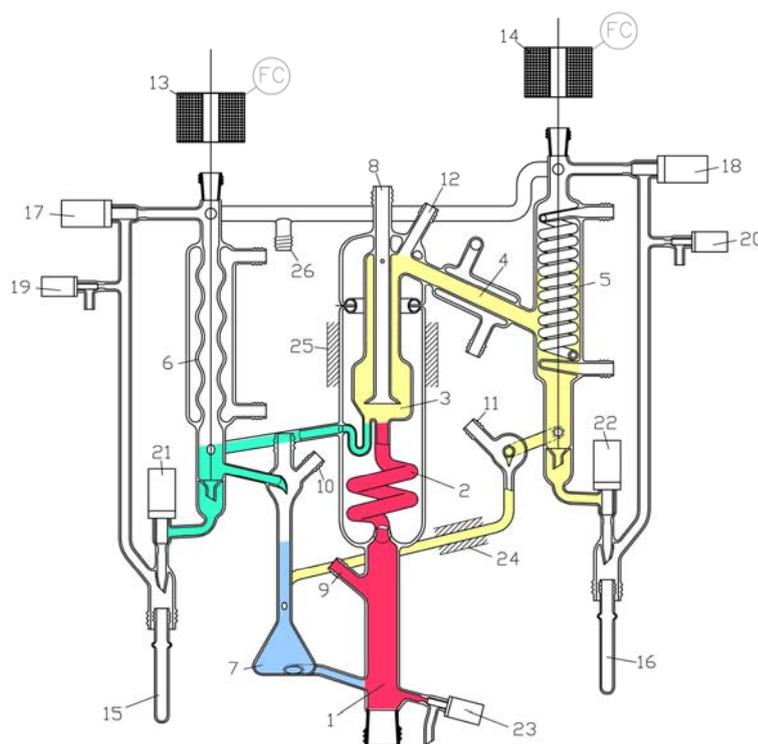
Vor Inbetriebnahme der Anlage sind folgende Punkte zu beachten.

- Sind alle Befüllöffnungen geschlossen.
- Bei atmosphärischem Betrieb:
Ist die Anlage belüftet? In der geschlossenen Anlage baut sich während des Anfahrens ein Überdruck auf der die Anlage zerstören kann.
- Bei Betrieb unter Vakuum:
Ist die Vakuumpumpe bzw. die Wasserstrahlpumpe eingeschaltet?
- Bei Betrieb unter Überdruck:
Ist die Stickstoffversorgung angeschlossen und in Betrieb? Der Stickstoffdruck ist den Betriebsbedingungen anzupassen. Die Vakuumpumpe bzw. Wasserstrahlpumpe muss eingeschaltet sein um den Druck entsprechend dem vorgegebenen Sollwert einzuregulieren.
- Lässt sich unter der Anlage Flüssigkeit aus einer Leckage feststellen?
Für ausreichende Belüftung des Aufstellortes ist zu sorgen. Defekte Dichtungen oder undichte Ventile können zum Austritt erheblicher Mengen toxischer oder brennbarer Flüssigkeiten oder Dämpfe führen.
- Bei der Destillation brennbarer Stoffe den Umgang mit offenen Flammen, heißen Gegenständen und funkenschlagenden Aggregaten in der Umgebung der Anlage vermeiden. Nicht rauchen!
- Achten Sie beim Befüllen der Anlage darauf, dass keine Flüssigkeiten verschüttet werden.
- In regelmäßigen Abständen Sichtkontrollen an den Glasbauteilen, Dichtungen, Schraubverbindungen, Schläuchen und Kabeln durchführen.
- Teile der Anlage oder der Steuerelektronik nur nach Absprachen mit dem Lieferanten austauschen.
- Schraubverbindung am Heizer
Keine Originale Rodavissverschraubung! Bei der Ersatzteilverschraubung aus Sicherheitsgründen Rücksprache mit dem Lieferanten halten.
- Ausreichende Kühlung ist unerlässlich.
- Der Quarztauchheizer darf nicht ohne Flüssigkeit betrieben werden, da der Heizer und angrenzende Teile beschädigt werden können.
- Verbrennungsgefahr beim Berühren der heißen Glasteile, des Heizmantels und der Heizschnur.
- Sicherheitseinrichtungen dürfen nicht überlistet oder überbrückt werden!

4.7.2. Betrieb bei Umgebungsdruck

Die folgende Anleitung beschreibt ganz allgemein die Inbetrieb- und Probenahme der Apparatur bei Umgebungsdruck³⁶. Die Mengen an Chemikalien für die Diplomarbeitsversuche, für das in dieser Diplomarbeit behandelte Zweistoffsystem Methanol- Wasser, sind aus den Tabellen in Kapitel 6 „Versuchsergebnisse“ zu entnehmen. Die benötigten Chemikalienmengen für die Laborübung sind im Anhang angeführt bzw. dem Laborskriptum „Chemische Thermodynamik LU 663.713“ im Anhang zu entnehmen.

Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Anleitungen ist in der nachfolgenden Abbildung ein Schema des Hauptglasteils aufgezeichnet.



1	Heizer
2	Cottrell- Pumpe
3	Phasen-Trennkammer
4	Kondensator
5	Sicherheitskühler Dampfphase
6	Sicherheitskühler Flüssigphase
7	Mischkammer mit PTFE-Rührstab
8	Pt-100: Dampfphasentemperatur (Messgröße)
9	Pt-100: Temperatur im Verdampfer
10	Septum: Probe Flüssigphase
11	Septum: Probe kondensierte Dampfphase
12	Septum Probe Dampfphase
13	Magnetspule: Probe Flüssigphase
14	Magnetspule: Probe Dampfphase
15	Vorlage: Probe Flüssigphase
16	Vorlage: Probe Dampfphase
17	Ventil: Druckausgleich zu Vorlage Nr. 15
18	Ventil: Druckausgleich zu Vorlage Nr. 16
19	Belüftungsventil Flüssigphase
20	Belüftungsventil Dampfphase
21	Ventil: Flüssigphasenprobe
22	Ventil: Dampfphasenprobe
23	Entleerungsventil
24	Pt-100: Temperaturmessung am beheizten Kapillarrohr (kondensierter Dampf)
25	Pt-100: Temperaturmessung im Heizmantel
26	Anschluss Puffergefäß

Abbildung 4.40: Schematischer Aufbau des Hauptglasteils der VLE 602

Wichtiger Hinweis!

Vor der Inbetriebnahme sollte unbedingt die Funktion der Glasventilstempel (Probenahmeventile) überprüft werden. Wenn die Dampfdruckapparatur über längere Zeit nicht in Betrieb war, so kleben die Dichtungen der Glasventilstempel (Probenahmeventile) an der Apparatur an und können nicht geöffnet werden. Schalten Sie zum Überprüfen der Funktion die Steuerung der Dampfdruckapparatur VLE 602 mit dem Netzschalter ein. Mit dem Kippschalter an der Frontseite der Steuerung (siehe Abbildung 4.41) können die Glassventilstempel geöffnet und geschlossen werden.

³⁶ Im Bedarfsfall oder bei Unklarheiten sollte zusätzlich die Original- Bedienungsanleitung der Fa. Fischer beachtet werden.

Der Kippschalter hat drei mögliche Schaltstellungen:

- Kippschalter in Mittelstellung (Grundstellung) → Glasventilstempel beidseitig geschlossen
- Kippschalter wird nach oben gedrückt → Glasventilstempel der Dampfseite wird geöffnet
- Kippschalter wird nach unten gedrückt → Glasventilstempel der Flüssigseite wird geöffnet

Die Glasventilstempel (Probenahmeventile) sollten durch die Betätigung des Kippschalters öffnen und schließen. Sollte dies nicht der Fall sein, so müssen die Glasventilstempel (Probenahmeventile) ausgebaut, gereinigt und danach wieder eingebaut werden (siehe Montage-Demontageanleitung).



Abbildung 4.41: Öffnen und Schließen der Glasventilstempel mittels Kippschalter

4.7.2.1. Inbetriebnahme

Beachten Sie vor der Inbetriebnahme das Kapitel 4.2.4 „Messablaufbeschreibung“.

1. Fahren Sie den Personal Computer hoch und starten Sie das Programm „Uni- Top3“.
2. Im Programm „Uni- Top 3“ in das Messwertbild wechseln. Tragen Sie im Feld „PHeater“ einen Wert zwischen 0% und 100% ein. Für den Druck kann ein beliebiger Wert eingetragen werden.
3. Drehen Sie das Kühlwasser für die Kondensatoren der Dampfdruckapparatur VLE 602 auf. Der Kühlwasserhahn ist entsprechend beschriftet.
4. Kontrollieren Sie vor dem Befüllen der Anlage ob alle Ventile der Dampfdruckapparatur geschlossen sind!!!
5. Befüllen Sie die Apparatur mit der Komponente A über das Zulaufgefäß bis der Flüssigkeitsspiegel ca. 2- 3 cm über dem Quarzheizer liegt. Öffnen Sie dazu das in der nachfolgenden Abbildung gekennzeichnete Ventil zur Mischkammer sowie das Belüftungsventil des Zulaufgefäßes. Schließen Sie nach dem Befüllvorgang das Ventil zur Mischkammer wieder. Das Belüftungsventil für das Zulaufgefäß muss geöffnet bleiben.

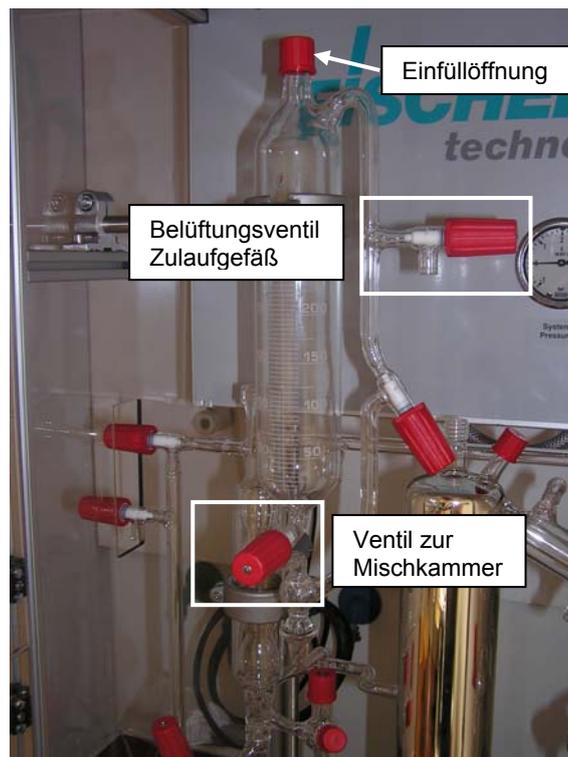


Abbildung 4.42: Öffnen der Ventile Zulaufgefäß und Mischkammer

6. Befüllen Sie das Zulaufgefäß mit der Komponente B. Achten Sie unbedingt darauf, dass das Ventil zur Mischkammer geschlossen ist.
7. Verschließen Sie das Zulaufgefäß mit dem dafür vorgesehenen Schraubverschluss.
8. Öffnen Sie nun das Ventil zur Mischkammer und lassen Sie soviel gewünscht von Komponente B in die Mischkammer laufen. Schließen Sie danach das Ventil zur Mischkammer wieder.
9. Schalten Sie den Magnetrührer ein. Achten Sie auf eine stetige und intensive Durchmischung.
10. Belüften Sie die Anlage. Dazu müssen die Ventile Nr. 17, Nr. 18, Nr. 19 und Nr. 20 (siehe Abbildung 4.43) geöffnet sein.
11. Montieren Sie die Probenahmeröhrchen Nr. 15 und Nr. 16 (siehe Abbildung 4.43) an die VLE-Apparatur.
12. Mit „Start/Stop“ im Messwert- oder im Trend- Fenster starten Sie den Versuchslauf.

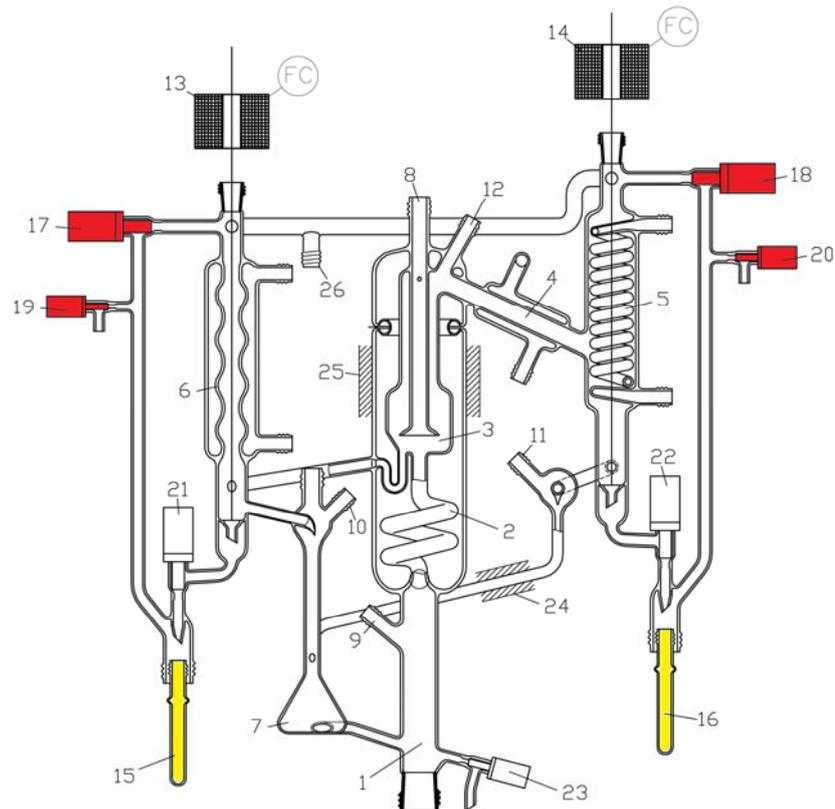


Abbildung 4.43: Ventilstellungen bei Umgebungsdruck

Während des Betriebes der Apparatur muss ein kontinuierlicher, pulsierender Fluss der Flüssigphase feststellbar sein. Sollte wenig Flüssigkeit strömen, muss die Füllhöhe angepasst werden. Auf der „Dampfseite“ der Apparatur können die Tropfen pro Sekunde gezählt werden. Die Leistung ist dann optimal eingestellt, wenn der kondensierte Dampfstrom im Bereich von 1- 2 Tropfen pro Sekunde liegt. Dieser Wert ist an der Abtropfnase leicht überprüfbar.

Die Einstellzeit für das Phasengleichgewicht muss für jede Mischung ermittelt werden. Wenn die Dampftemperatur innerhalb von 15- 30 Minuten konstant bleibt (die Dampftemperatur sollte sich nur um $\pm 0,05^\circ\text{C}$ verändern) können die ersten Proben gezogen werden um die Konzentrationen zu bestimmen. Die Probenahmemenge sollte so klein wie möglich sein, da sich sonst während der Probenahme das Gleichgewicht verschiebt.

4. Schließen Sie die Ventile Nr. 21 und Nr. 22 wieder.
5. Entfernen Sie die befüllten Probenahmeröhrchen (Nr. 15, Nr. 16) und verschließen Sie diese mit dem entsprechenden Schraubverschluss um ein Ausdampfen der Probe zu verhindern.
6. Befestigen Sie saubere neue Probenahmeröhrchen (Nr. 15, Nr. 16).

Nach den Probenahmen kann ein neuer Gleichgewichtspunkt vermessen werden. Dazu lässt man einfach wieder etwas von der Komponente B in die Mischkammer fließen. Für die Bestimmung einer VLE- Kurve werden ca. 6- 10 Proben benötigt.

Wenn man, so wie beschrieben, mit der reinen Komponente A beginnt und nach und nach Komponente B hinzufügt erhält man bis zu ca. 50% der Komponente B in Komponente A. Es sind auch höhere Konzentrationen möglich aber dafür benötigt man größere Mengen der Komponente B. Daher bestimmt man nur einen Teil der Gleichgewichtskurve.

Nach dem ersten Teil der Gleichgewichtskurve muss die Anlage entleert werden (siehe Kapitel 4.8 „Ausschalten der Anlage“). Danach wird die Anlage mit der Komponente B befüllt und die Komponente A nach und nach zugegeben. Somit erhält man den zweiten Teil der Gleichgewichtskurve.

4.7.3. Betrieb bei Überdruck bzw. Unterdruck

Die folgende Anleitung beschreibt ganz allgemein die Inbetrieb- und Probenahme der Apparatur bei Über- bzw. bei Unterdruck³⁸. Die Mengen an Chemikalien für die Diplomarbeitsversuche, für das in dieser Diplomarbeit behandelte Zweistoffsystem Methanol- Wasser, sind aus den Tabellen in Kapitel 6 „Versuchsergebnisse“ zu entnehmen. Die benötigten Chemikalienmengen für die Laborübung sind im Anhang angeführt bzw. dem Laborskriptum „Chemische Thermodynamik LU 663.713“ im Anhang zu entnehmen.

Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Anleitungen ist in der nachfolgenden Abbildung ein Schema des Hauptglasteils aufgezeichnet.

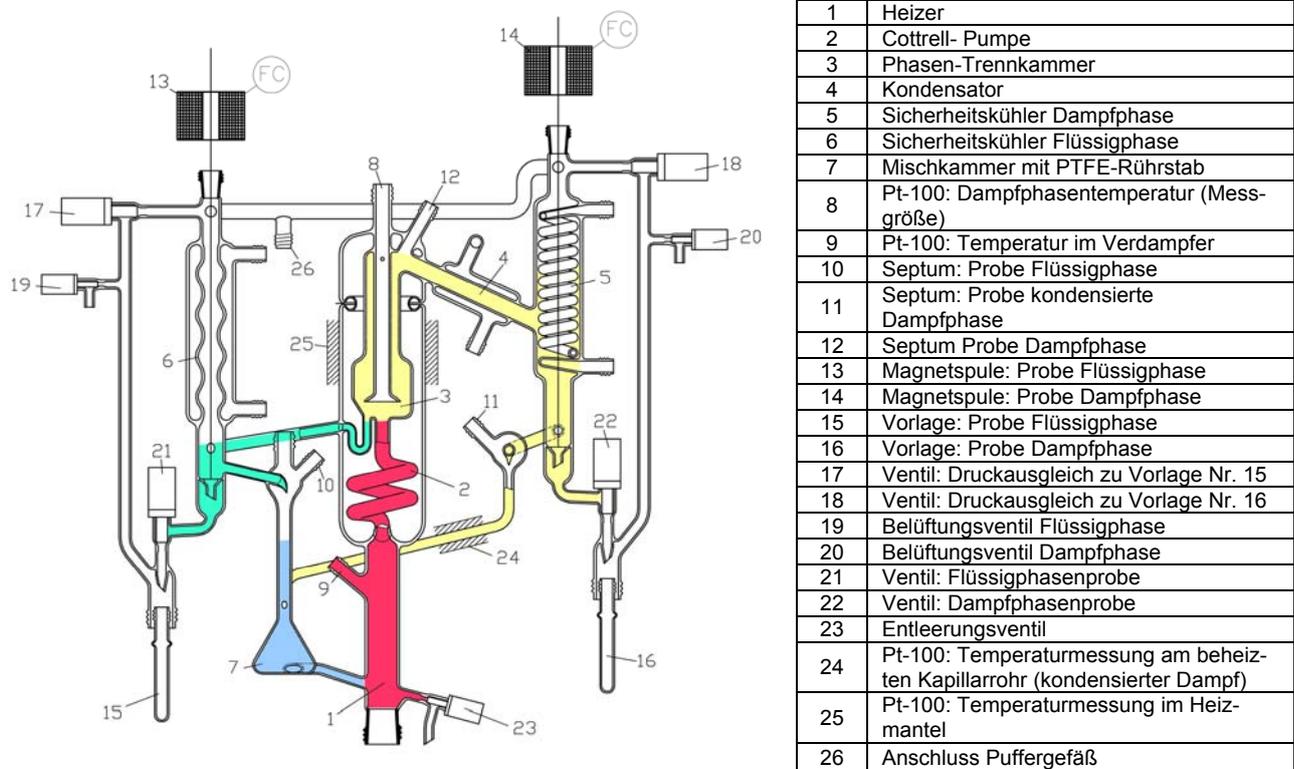


Abbildung 4.45: Schematischer Aufbau des Hauptglasteils der VLE 602

Wichtiger Hinweis!

Vor der Inbetriebnahme sollte unbedingt die Funktion der Glasventilstempel (Probenahmeventile) überprüft werden. Wenn die Dampfdruckapparatur über längere Zeit nicht in Betrieb war, so kleben die Dichtungen der Glasventilstempel (Probenahmeventile) an der Apparatur an und können nicht geöffnet werden.

³⁸ Im Bedarfsfall oder bei Unklarheiten sollte zusätzlich die Original- Bedienungsanleitung der Fa. Fischer beachtet werden.

Schalten Sie zum Überprüfen der Funktion die Steuerung der Dampfdruckapparatur VLE 602 mit dem Netzschalter ein. Mit dem Kippschalter an der Frontseite der Steuerung (siehe nachfolgende Abbildung) können die Glasventilstempel geöffnet und geschlossen werden. Der Kippschalter hat drei mögliche Schaltstellungen:

- Kippschalter in Mittelstellung (Grundstellung) → Glasventilstempel beidseitig geschlossen
- Kippschalter wird nach oben gedrückt → Glasventilstempel der Dampfseite wird geöffnet
- Kippschalter wird nach unten gedrückt → Glasventilstempel der Flüssigseite wird geöffnet

Die Glasventilstempel (Probenahmeventile) sollten durch die Betätigung des Kippschalters öffnen und schließen. Sollte dies nicht der Fall sein, so müssen die Glasventilstempel (Probenahmeventile) ausgebaut, gereinigt und danach wieder eingebaut werden (siehe Montage-Demontageanleitung).



Abbildung 4.46: Öffnen und Schließen der Glasventilstempel mittels Kippschalter

4.7.3.1. Inbetriebnahme

Beachten Sie vor der Inbetriebnahme das Kapitel 4.2.4 „Messablaufbeschreibung“.

1. Fahren Sie den Personal Computer hoch und starten Sie das Programm „Uni- Top3“.
2. Im Programm „Uni- Top 3“ in das Messwertbild wechseln. Tragen Sie im Feld „PHeater“ einen Wert zwischen 0% und 100% ein. Für den Druck kann ein Wert zwischen 0 mbar absolut und 4000 mbar absolut eingetragen werden.
3. Drehen Sie das Kühlwasser für die Kondensatoren der Dampfdruckapparatur VLE 602 auf. Der Kühlwasserhahn ist entsprechend beschriftet.
4. Drehen Sie den Wasserhahn für die Wasserstrahlpumpe auf um ein entsprechendes Vakuum zu erzeugen. Die Wasserstrahlpumpe muss sowohl für den Betrieb bei Überdruck als auch bei Unterdruck eingeschaltet werden. Der Wasserhahn für die Wasserstrahlpumpe ist entsprechend beschriftet.

5. Öffnen Sie den Haupthahn an der Stickstoffversorgung bzw. der Stickstoffflasche.
6. Stellen Sie mit der Druckarmatur an der Stickstoffversorgung bzw. der Stickstoffflasche vorsichtig den gewünschten Betriebsdruck ein. Die Stickstoffversorgung muss sowohl für den Betrieb bei Überdruck als auch bei Unterdruck eingeschaltet werden. Für die Messung bei atmosphärischen Bedingungen (1013,25 mbar absolut) reicht ein eingestellter Druck von 0,5 - 1 bar aus.
7. Kontrollieren Sie vor dem Befüllen der Anlage ob alle Ventile der Dampfdruckapparatur geschlossen sind!!!
8. Befüllen Sie die Apparatur mit der Komponente A über das Zulaufgefäß bis der Flüssigkeitsspiegel ca. 2- 3 cm über dem Quarzheizer liegt. Öffnen Sie dazu das in der nachfolgenden Abbildung gekennzeichnete Ventil zur Mischkammer, das Belüftungsventil des Zulaufgefäßes sowie das Druckausgleichsventil Zulaufgefäß- Mischkammer. Schließen Sie nach dem Befüllvorgang das Ventil zur Mischkammer wieder. Das Belüftungsventil für das Zulaufgefäß sowie das Druckausgleichsventil Zulaufgefäß- Mischkammer muss geöffnet bleiben.

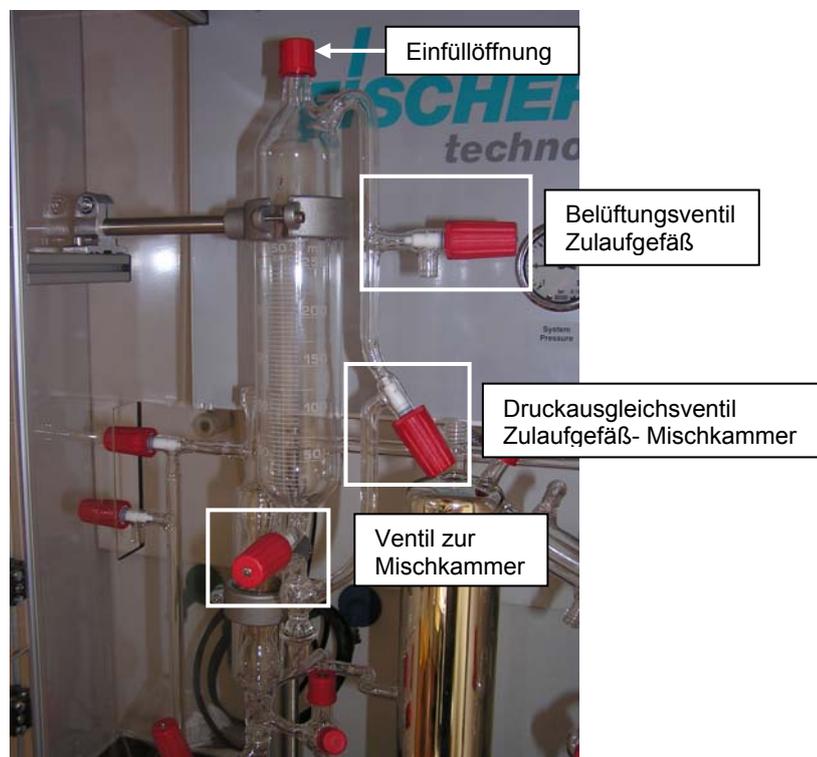


Abbildung 4.47: Öffnen der Ventile Zulaufgefäß und Mischkammer

9. Befüllen Sie das Zulaufgefäß mit der Komponente B. Achten Sie unbedingt darauf, dass das Ventil zur Mischkammer geschlossen ist.

10. Verschließen Sie das Zulaufgefäß mit dem dafür vorgesehenen Schraubverschluss.
11. Öffnen Sie nun das Ventil zur Mischkammer und lassen Sie etwas von Komponente B in die Mischkammer laufen. Schließen Sie danach das Ventil zur Mischkammer sowie das Belüftungsventil des Zulaufgefäßes. Das Druckausgleichsventil Zulaufgefäß- Mischkammer muss geöffnet bleiben.
12. Schalten Sie den Magnetrührer ein. Achten Sie auf eine stetige und intensive Durchmischung.
13. Überprüfen Sie die korrekte Stellung der Ventile in den Druckausgleichsleitungen für die Probenahme. Die Ventile Nr. 17, Nr. 18, Nr. 21 und Nr. 22 müssen geöffnet sein. Die Belüftungsventile Nr. 19 und Nr. 20 müssen geschlossen sein (siehe Abbildung)
14. Montieren Sie die Probenahmeröhrchen Nr. 15 und Nr. 16 (siehe Abbildung) an die VLE-Apparatur.
15. Mit „Start/Stopp“ im Messwert- oder im Trend- Fenster starten Sie den Versuchslauf.

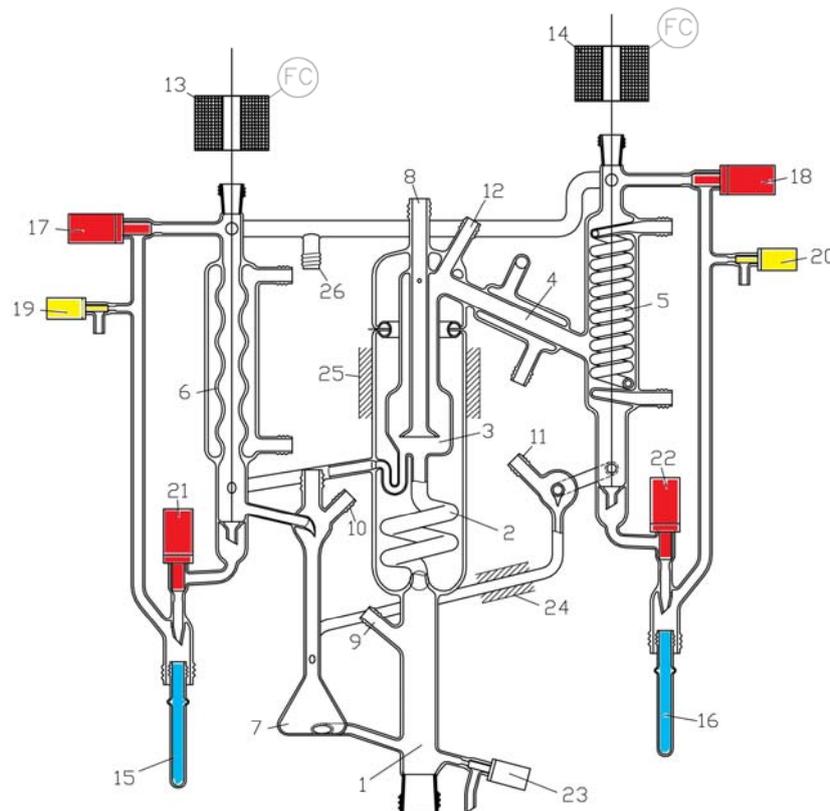


Abbildung 4.48: Ventilstellungen für Überdruck und Unterdruck

Während des Betriebes der Apparatur muss ein kontinuierlicher, pulsierender Fluss der Flüssigphase feststellbar sein. Sollte wenig Flüssigkeit strömen, muss die Füllhöhe angepasst werden. Auf der „Dampfseite“ der Apparatur können die Tropfen pro Sekunde gezählt werden. Die Leistung ist dann optimal eingestellt, wenn der kondensierte Dampfstrom im Bereich von 1-2 Tropfen pro Sekunde liegt. Dieser Wert ist an der Abtropfnase leicht überprüfbar.

Die Einstellzeit für das Phasengleichgewicht muss für jede Mischung ermittelt werden. Wenn die Dampftemperatur innerhalb von 15- 30 Minuten konstant bleibt (die Dampftemperatur sollte sich nur um $\pm 0,05^\circ\text{C}$ verändern) können die ersten Proben gezogen werden um die Konzentrationen zu bestimmen. Die Probenahmemenge sollte so klein wie möglich sein, da sich sonst während der Probenahme das Gleichgewicht verschiebt.

Während des Betriebes muss die Druckabnahme pro Zeit bzw. Druckzunahme pro Zeit kontrolliert und bei Bedarf eingestellt werden. Beachten Sie dazu unbedingt das Kapitel 4.2.2 „Druckregelung“.

4.7.3.2. Probenahme

1. Lesen Sie vor den Probenahmen den aktuellen Wert der Dampftemperatur ab und notieren Sie diesen für die spätere Auswertung.
2. Öffnen und Schließen Sie nacheinander die Glasventilstempel (Probenahmeventile) durch Betätigen des Kippschalter³⁹ an der Frontseite der Steuerung VLE 602. Die Ventile sollten max. 1 Sekunde geöffnet werden da ansonst, vor allem auf der Flüssigseite, die Probenahmemenge zu groß wird. Die Probenahmemenge für die Vermessung mit dem DMA 45 sollte ca. 3- 5 ml betragen. Dies ist dann der Fall wenn das Probenahmeröhrchen ca. zu $\frac{3}{4}$ gefüllt ist. Reicht die Probenahmemenge nach dem erstmaligen Öffnen und Schließen der Glasventilstempel nicht aus, so muss der Vorgang der Ventilöffnung (ca. 1 Sekunde) so lange wiederholt werden, bis die erforderliche Probenahmemenge erreicht ist.
3. Schließen Sie die Ventile Nr. 17, Nr. 18, Nr. 21 und Nr. 22. (siehe Abbildung)
4. Öffnen Sie langsam die Belüftungsventile Nr. 19 und Nr. 20 (siehe Abbildung)

³⁹ Kippschalter nach oben → Dampfseite; Kippschalter nach unten → Flüssigseite; Kippschalter in Mittelstellung → Glasventilstempel geschlossen

5. Entfernen Sie die befüllten Probenahmeröhrchen (Nr. 15, Nr. 16) und verschließen Sie diese mit dem entsprechenden Schraubverschluss um ein Ausdampfen der Probe zu verhindern (siehe Abbildung)
6. Befestigen Sie saubere neue Probenahmeröhrchen (Nr. 15, Nr. 16) und schließen Sie die Belüftungsventile Nr. 19 und Nr. 20. (siehe Abbildung)
7. Öffnen Sie sehr vorsichtig die Ventile Nr. 17, Nr. 18, Nr. 21 und Nr. 22 um das Vakuum bzw. den Überdruck nicht zu stark zu beeinflussen.

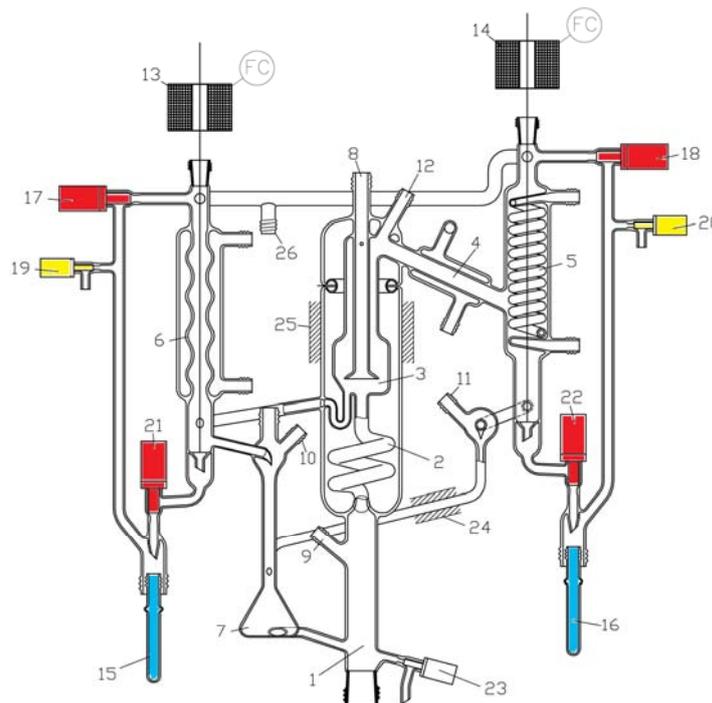


Abbildung 4.49: Ventile für die Probenahme sowie Probenahmeröhrchen

Nach den Probenahmen kann ein neuer Gleichgewichtspunkt vermessen werden. Dazu lässt man einfach wieder etwas von der Komponente B in die Mischkammer fließen. Für die Bestimmung einer VLE- Kurve werden ca. 6- 10 Proben benötigt.

Wenn man, so wie beschrieben, mit der reinen Komponente A beginnt und nach und nach Komponente B hinzufügt erhält man bis zu ca. 50% der Komponente B in Komponente A. Es sind auch höhere Konzentrationen möglich aber dafür benötigt man größere Mengen der Komponente B. Daher bestimmt man nur einen Teil der Gleichgewichtskurve.

Nach dem ersten Teil der Gleichgewichtskurve muss die Anlage entleert werden (siehe Kapitel 4.8 „Ausschalten der Anlage“). Danach wird die Anlage mit der Komponente B befüllt und die Komponente A nach und nach zugegeben. Somit erhält man den zweiten Teil der Gleichgewichtskurve.

4.8. Ausschalten der Anlage

Die folgende Anleitung beschreibt ganz allgemein das Ausschalten der Apparatur VLE 602⁴⁰.

1. Mit „Start/Stop“ im Messwert- oder im Trend- Fenster stoppen Sie den Versuchslauf.
2. Schalten Sie den Magnetrührer aus.
3. Öffnen Sie die Belüftungsventile Nr. 19 und Nr. 20 (siehe Abbildung) da die Apparatur nur bei Umgebungsdruck entleert werden kann. Achten Sie darauf, dass die Flüssigkeitstemperatur nicht zu hoch ist, da bei der Entspannung auf Umgebungsdruck hohe Verdampfungsraten auftreten können für die der Kondensator nicht dimensioniert ist. In diesem Fall können Dämpfe direkt in die Umgebung ausströmen.
4. Öffnen Sie das Ventil Nr. 23 (siehe Abbildung) und lassen Sie die Flüssigkeit aus der Apparatur in ein ausreichend dimensioniertes Gefäß fließen. **Achtung: Die Flüssigkeit kann noch heiß sein (Verbrennungsgefahr)!**

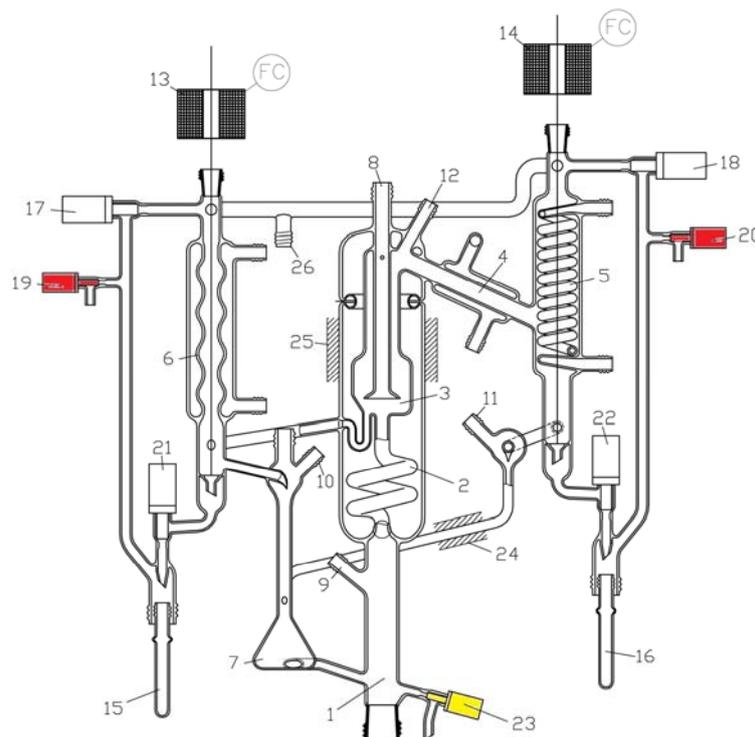


Abbildung 4.50: Ventile für die Entleerung der Anlage

⁴⁰ Im Bedarfsfall oder bei Unklarheiten sollte zusätzlich die Bedienungsanleitung der Fa. Fischer beachtet werden.

5. Spülen Sie bei Bedarf die Anlage mit destilliertem Wasser über das Zulaufgefäß. Schließen Sie danach das Ventil Nr. 23 wieder.

Hinweis:

Im unteren Bereich des Quarztauchheizers bleiben einige Milliliter Flüssigkeit zurück. Vor einem neuerlichen Versuchslauf oder dem neuerlichen Befüllen der Anlage ist darauf zu achten, dass diese Flüssigkeit aus der Anlage entfernt wird.

6. Drehen Sie die Wasserhähne für die Kühlung und die Wasserstrahlpumpe ab.
7. Drehen Sie mit der Druckarmatur den Druck der Stickstoffversorgung auf 0 bar. Schließen Sie anschließend den Haupthahn der Stickstoffversorgung.
8. Schalten Sie mit dem Netzschalter die Steuerung der Apparatur VLE 602 aus.
9. Schließen Sie das Programm Uni- Top 3 und schalten Sie den Computer aus.

5. Die Analytik

5.1.1. Auswahl, Funktionsweise und Anschlüsse

Für die Bestimmung der Konzentrationen standen mehrere Optionen bzw. Apparaturen zur Auswahl. Die wichtigsten Kriterien für die Auswahl der Apparatur waren:

- Zeit (Rasche Vermessung der Proben)
- Kosten (Anschaffung, Personal)
- Probenahmemenge
- Genauigkeit der Messung

Die obigen Bedingungen wurden am Besten erfüllt durch die Wahl des Dichtemessgerät DMA 45⁴¹ der Fa. Anton Paar, da die Apparatur bereits am Institut vorhanden war (Kosten), die Vermessung recht einfach, schnell und genau (Zeit, Genauigkeit) ist sowie die benötigte Probenahmemenge sehr klein gehalten werden kann.

Mit dem Dichtemessgerät DMA 45 wird die Dichte ρ der Proben (Gas oder Flüssigkeit) mittels elektronischer Messung der Schwingungsdauer zurückgeführt. Über die Dichte können danach die Konzentrationen der Proben errechnet bzw. aus einem Diagramm herausgelesen werden. Näheres dazu wird in Kapitel 5.1.3. „Ermittlung der Kalibrierkurve“ beschrieben.

Zu diesem Zweck wird das Präparat in ein schwingfähiges Gebilde eingefüllt, dessen Eigenfrequenz von der Masse des Präparats beeinflusst wird. Das schwingfähige Gebilde ist ein hohler, U-förmig gebogener, gläserner Biegeschwinger, welcher auf elektronischem Wege zu einer ungedämpften Schwingung angeregt wird. Die beiden Schenkel des U-förmigen Schwingerrohres bilden die Federelemente des Schwingers. Die Schwingrichtung steht normal auf die Ebene der beiden Schenkel. Die Eigenfrequenz des Schwingers wird nur von jenem Teil des Präparats beeinflusst, welcher an der Schwingung tatsächlich teilnimmt. Dieses an der Schwingung teilnehmende Volumen V ist durch die ruhenden Schwingknoten an den Einspannstellen des Schwingers begrenzt. Ist der Schwinger mindestens bis zu den Einspannstellen mit Messgut gefüllt, so nimmt immer dasselbe, genau definierte Volumen V an der Schwingung teil und die Masse kann daher proportional zu seiner Dichte angenommen werden.

⁴¹ Detaillierte Hinweise zum DMA 45 sind in der Dokumentation der Fa. Anton Paar zu finden.

Eine Überfüllung des Schwingers über die Einspannstellen hinaus ist für die Messung belanglos. Aus diesem Grund können mit dem Schwinger auch Dichten von Medien gemessen werden, die den Schwinger durchströmen. In der nachfolgenden Abbildung 5.1 ist eine Prinzipskizze eines Biegeschwingers aufgezeichnet.

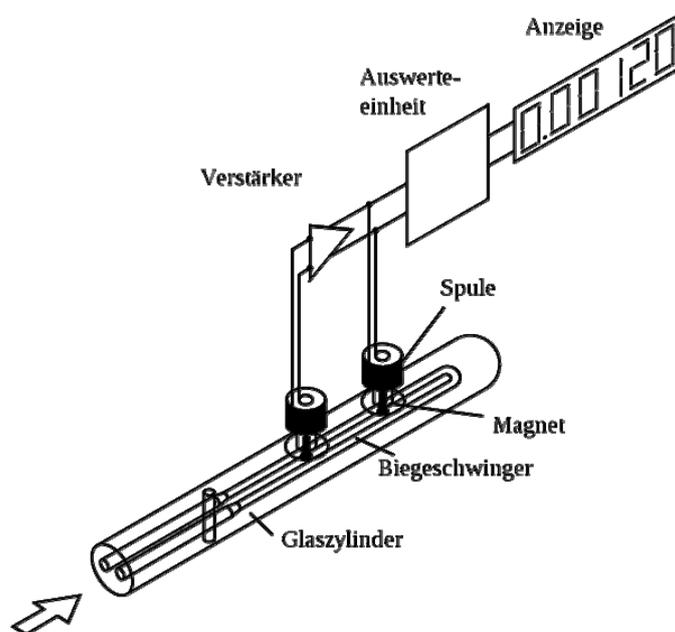


Abbildung 5.1: Biegeschwingerprinzip

Zur Berechnung der Dichte aus der Schwingungsdauer wird ein Hohlkörper der Masse M betrachtet, der elastisch an einer Feder der Konstanten c aufgehängt ist. Sein Volumen V sei mit dem Präparat der Dichte ρ gefüllt. Die Eigenfrequenz f dieses schwingfähigen Systems ist:

$$f = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{c}{M + \rho \cdot V}} \quad (5.1)$$

Die Schwingungsdauer T ist:

$$T = 2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{M + \rho \cdot V}{c}} \quad (5.2)$$

Mit den Abkürzungen:

$$A = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot V}{c} \quad \text{und} \quad B = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot M}{c} \quad (5.3)$$

ergibt sich:

$$\rho = \frac{1}{A} \cdot (T^2 - B) \quad (5.4)$$

Für die Differenz der Dichte zweier Medien gilt:

$$\rho_1 - \rho_2 = \frac{1}{A} \cdot (T_1^2 - T_2^2) \quad (5.5)$$

Die Konstanten A und B enthalten die Federkonstante des Schwingers, dessen Leermasse und das Volumen des Präparates, welches an der Schwingung teilnimmt. A und B sind also Apparatekonstanten eines individuellen Schwingers. Sie können aus zwei Messungen der Schwingungsdauer des Schwingers gefüllt mit Substanzen bekannter Dichte (im Normalfall Luft und Wasser) ermittelt und in den Festwertspeicher des Dichtemessgerätes DMA 45 eingegeben werden (siehe Kapitel 5.1.2 „Kalibrierung des Dichtemessgerätes DMA 45“). Der im Gerät vorhandenen Rechner löst dann die Gleichung 5.2 und zeigt die Dichte ρ des Präparates direkt an.

Die Proben sollten während der Versuchsdurchführung bei einer Temperatur von 25°C vermessen werden. Da die Umgebungstemperatur und damit die Temperatur in der Messzelle im Allgemeinen nicht diesen 25°C entsprechen wurde ein Thermostat K20 der Fa. Lauda vorgeschaltet. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Anschlüsse für die Thermostatisierung des DMA 45 sowie den endgültigen Aufbau der Analytik.

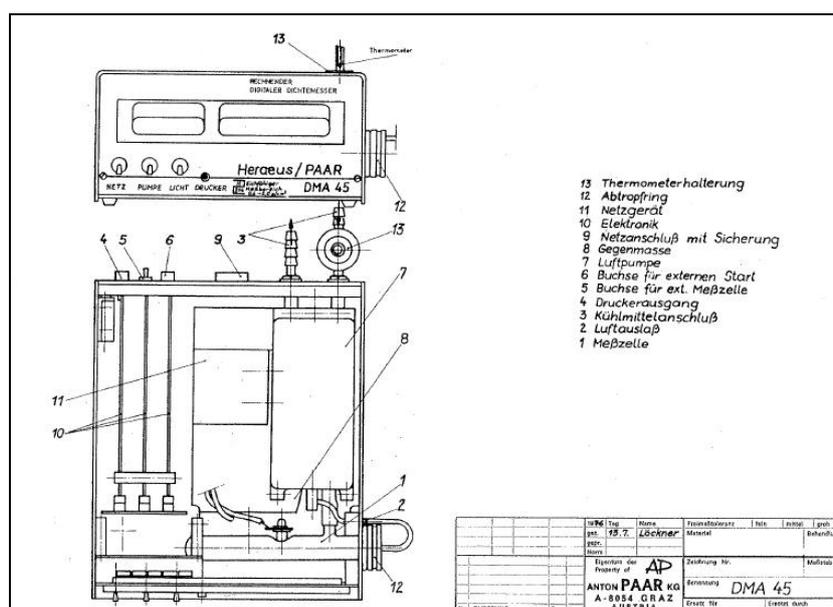


Abbildung 5.2: Anschlüsse DMA 45



Abbildung 5.3: Thermostat K20 und Dichtemessgerät DMA 45 im Labor

5.1.2. Kalibrierung des Dichtemessgerätes DMA 45

Das Dichtemessgerät DMA 45 liefert nur dann exakte Messwerte, wenn es auf eine entsprechende Temperatur kalibriert wurde. Für die Vermessung der Proben wurde eine Temperatur von 25°C gewählt und das DMA 45 entsprechend kalibriert.

Für die Kalibrierung müssen zuerst die so genannten Eichkonstanten A und B ermittelt und in den Konstantenspeicher des DMA 45 eingegeben werden. Beide Konstanten sind temperaturabhängig und müssen, wie schon oben erwähnt, bei einer Änderung der Messtemperatur neu bestimmt werden.

Das Dichtemessgerät DMA 45 muss an einen Thermostaten angeschlossen und auf die gewünschte Temperatur (25°C) gebracht werden. Um einen möglichst genau reproduzierbare Temperatur zu erreichen, soll die Badtemperatur im Thermostaten mit einem geeichten Thermometer gemessen und von Zeit zu Zeit kontrolliert werden.

Zur Berechnung der Eichkonstanten A und B wird der Anzeigewähler, der sich oben am Gehäuse des DMA 45 befindet, in die Stellung „T“ gebracht, worauf an der Ziffernanzeige der Schwingungsdauerwert „T“ erscheint.

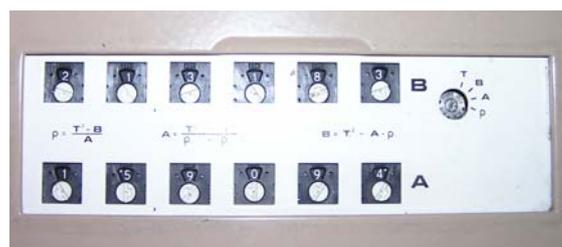


Abbildung 5.4: Konstantenspeicher am Gehäuse und Anzeigewähler

Mit einer Injektionsspritze werden nun ca. 0,3 cm³ destilliertes Wasser in die unterer Einfüllöffnung eingebracht. Die einwandfreie Füllung wird nach dem Einschalten der Beleuchtung durch das Schaufenster kontrolliert. Der Füllvorgang kann dann beendet werden, wenn der Flüssigkeitsfaden die obere der beiden Verdickungen des Messschwingers überschritten hat. Dann wird die obere Einfüllöffnung mittels Teflonstopfen verschlossen und die Beleuchtung im Hinblick auf die Temperaturkonstanz ausgeschaltet.

Nach Abwarten des Temperatúrausgleichs (ca. 30 Sekunden, zu erkennen an der stabil bleibenden Anzeige) wird die Schwingungsdauer abgelesen und notiert. Dieser Wert T_{H_2O} entspricht nun der Schwingungsdauer des mit Wasser gefüllten Schwingers. Bei dieser ersten Messung soll die Wasserfüllung noch ca. 15 Minuten im Schwinger belassen werden, während man die Änderung des T- Wertes beobachtet. Ändert sich dieser um max. eine Einheit in der letzten Stelle, so ist die Thermostatisierung in Ordnung.

Nun wird die Wasserfüllung mit Alkohol oder Waschaceton aus der Messzelle ausgespült und der Luftauslass mittels Schlauchstück mit der oberen Einfüllöffnung verbunden und so lange trocken geblasen, bis die Messwerte einige Zeit konstant bleiben. Nach dem Abschalten der Pumpe und kurzer Temperaturangleichszeit (ca. 15 Minuten) wird der Schwingungsdauerwert für Luft T_{Luft} abgelesen und notiert. Zu den beiden T- Werten für Luft und für Wasser sucht man sich die entsprechenden Dichtewerte ρ_{Luft} und ρ_{H_2O} aus den entsprechenden Tabellen der Dokumentation DMA 45 der Fa. Anton Paar (Seite 18 und 19 der Gebrauchsanleitung DMA 45).

Mit T_{H_2O} und ρ_{H_2O} sowie T_{Luft} und ρ_{Luft} können nun die Eichkonstanten A und B nach den folgenden Beziehungen errechnet werden.

$$A = \frac{T_{H_2O}^2 - T_{Luft}^2}{\rho_{H_2O} - \rho_{Luft}} \quad (5.6)$$

$$B = T_{Luft}^2 - A \cdot \rho_{Luft} \quad (5.7)$$

Für die Temperatur von 25° C ergeben sich die in der nachfolgenden Tabelle 5.1 angeführten Messwerte und Eichkonstanten.

Benennung	Messwert/ Konstante	Einheit
Schwingungsdauer T_{H_2O}	6,0976	[s]
Schwingungsdauer T_{Luft}	4,6192	[s]
Dichte ρ_{H_2O}	0,99704	[g/cm ³]
Dichte ρ_{Luft}	0,00117	[g/cm ³]
Eichkonstante A	15,909423	[-]
Eichkonstante B	21,318394	[-]

Tabelle 5.1: Messwerte und Eichkonstante bei T = 25°C

Die Konstanten werden in den Speicher übertragen, indem man mit einem kleinen Schraubendreher die entsprechenden Ziffernschalter (siehe Abbildung 5.4) einstellt. Durch Verstellen des Anzeigewählers kann die richtige Einstellung an der Ziffernanzeige nochmals überprüft werden. Wird der Wählschalter in die Stellung „ ρ “ gebracht, so ist die Apparatur messbereit und die Anzeige gibt direkt den der eingefüllten Substanz entsprechenden Dichtewert aus.

5.1.3. Ermittlung der Kalibrierkurven

5.1.3.1. Kalibrierkurve für Diplomarbeit

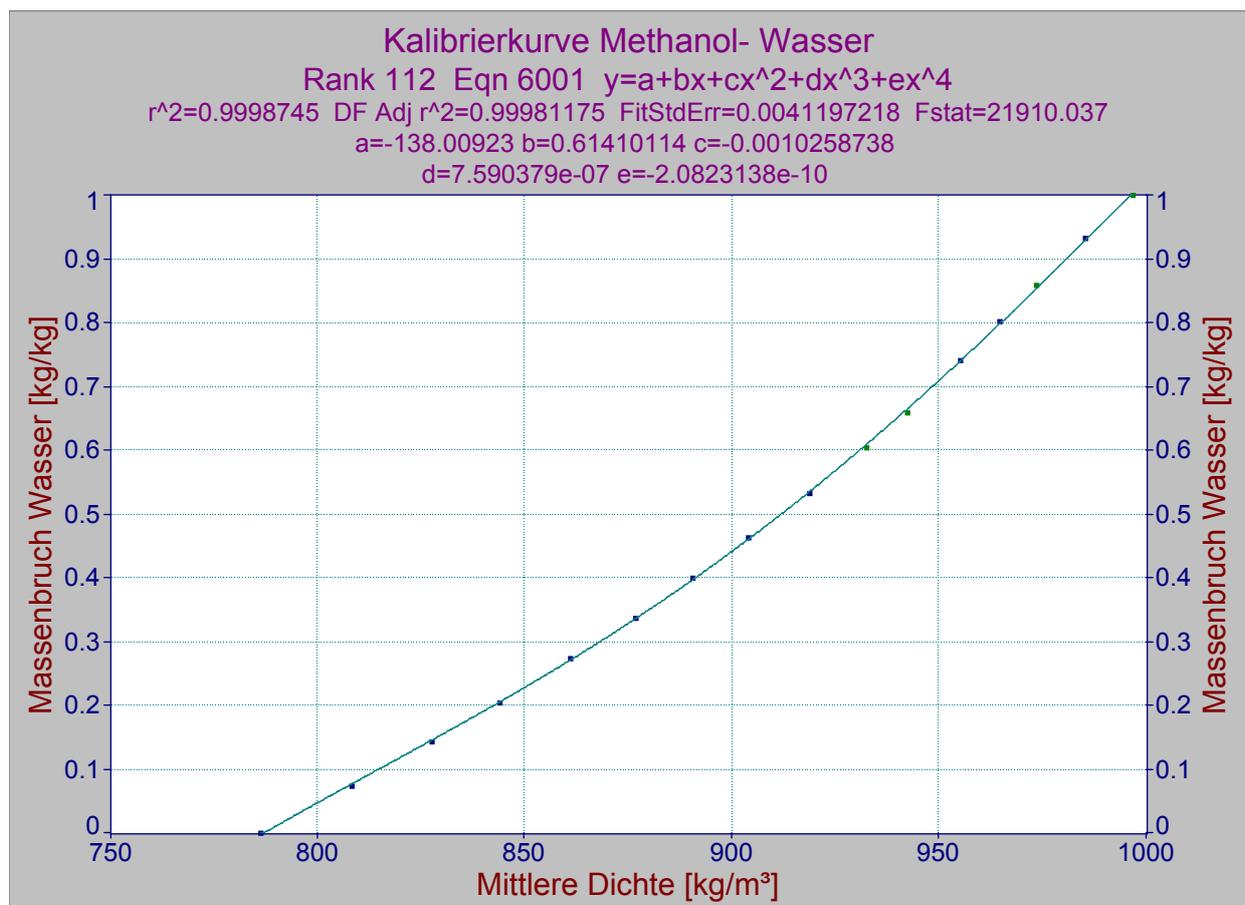
Dazu wurden 2 x 16 Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung erstellt und gleichzeitig abgewogen⁴². Danach wurden die Mischungen für kurze Zeit (ca. 5 Minuten) in ein Ultraschallbad gestellt um die Proben zu entgasen. **Dieser Schritt ist für die Vermessung der Mischungen unerlässlich, da sich ansonsten eine Verfälschung der Messergebnisse ergibt und die Kalibrierkurve unbrauchbar wird.** Näheres dazu ist im Kapitel 5.1.3.2 „Probleme bei der Kalibrierkurvenerstellung“ zu finden.

Mit dem Dichtemessgerät DMA 45 wurde die Dichte der jeweiligen Mischung bestimmt. Über die Berechnung des Massen- bzw. Molenbruchs, der über die Dichte aufgetragen wird, entsteht eine Kalibrierkurve (siehe Tabelle 5.2 sowie Abbildung 5.5). Aus dieser können dann jederzeit die Konzentrationen der Dampf- und der Flüssigphase aus der VLE- Apparatur herausgelesen bzw. gerechnet werden. Die Kalibrierkurve die durch Regression der ermittelten Datenpunkte entsteht, sollte auf jeden Fall mit einem entsprechenden Programm wie TableCurve ermittelt werden.

⁴² Die zweite Versuchsreihe der 16 Mischungen wurde durchgeführt um das Ergebnis der ersten 16 Mischungen zu überprüfen. Wie zu erwarten war, lieferte die Wiederholung ein sehr ähnliches bzw. das gleiche Ergebnis.

Proben Nr.	Einwaage			Dichtemessung		Auswertung	
	Wasser	Methanol + H ₂ O	Methanol	Messung 1	Messung 2	Mittlere Dichte	Massen- bruch
[-]	[g]	[g]	[g]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[kg/m ³]	[kg/kg]
1	30,000	30,000	0,000	0,9970	0,9970	997,00	1,000
2	28,773	30,839	2,066	0,9854	0,9854	985,40	0,933
3	26,242	30,510	4,268	0,9736	0,9737	973,65	0,860
4	24,727	30,786	6,059	0,9646	0,9649	964,75	0,803
5	22,586	30,470	7,884	0,9553	0,9553	955,30	0,741
6	20,133	30,503	10,370	0,9426	0,9425	942,55	0,660
7	18,440	30,424	11,984	0,9325	0,9328	932,65	0,606
8	16,104	30,190	14,086	0,9185	0,9189	918,70	0,533
9	14,582	31,401	16,819	0,9040	0,9043	904,15	0,464
10	12,281	30,669	18,388	0,8902	0,8908	890,50	0,400
11	10,217	30,192	19,975	0,8770	0,8768	876,90	0,338
12	8,339	30,461	22,122	0,8608	0,8611	860,95	0,274
13	6,304	30,575	24,271	0,8437	0,8440	843,85	0,206
14	4,448	30,681	26,233	0,8276	0,8276	827,60	0,145
15	2,235	30,253	28,018	0,8083	0,8079	808,10	0,074
16	0,000	30,000	30,000	0,7863	0,7863	786,30	0,000

Tabelle 5.2: Mischungen für Kalibrierkurve der ersten 16 Mischungen

Abbildung 5.5: Kalibrierkurve Methanol- Wasser (Massenbruch bezogen auf H₂O)

5.1.3.2. Probleme bei der Kalibrierkurvenerstellung

Wie schon unter 5.1.3.1 „Kalibrierkurve für Diplomarbeit“ erwähnt, ist es unbedingt notwendig die Mischungen für die Kalibrierkurve für ca. 5 Minuten in ein Ultraschallbad zu stellen um diese zu entgasen. Wird dieser Entgasungsschritt der Mischung nicht vor dem Befüllen des Dichtemessgerätes DMA45 gemacht, so entgast sich die Probe bzw. Mischung nach kurzer Zeit in der Messzelle. Es kommt es zu einer Verfälschung der Messergebnisse bzw. das Dichtemessgerät liefert überhaupt keinen konstanten Messwert.

Warum kommt es zu dieser Entgasung?

Unterschiedliche Flüssigkeiten haben bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck eine definierte Löslichkeit von Luftsauerstoff⁴³. Die Löslichkeiten sind in der Regel unterschiedlich. Wird nun eine Mischung von verschiedenen Flüssigkeiten (z.B. Wasser und Methanol) hergestellt, so wird die Löslichkeit der Luft ebenfalls beeinflusst. Es kommt zum Ausgasen des Luftsauerstoffes aus der Mischung. Außerdem wird die Mischung im Biegeschwinger in Schwingung versetzt was ebenfalls zu einem Ausgasen des Luftsauerstoffes führt.

In der nachfolgenden Abbildung ist das Ausgasen einer Mischung in der Messzelle des Dichtemessgerätes DMA45 ersichtlich.

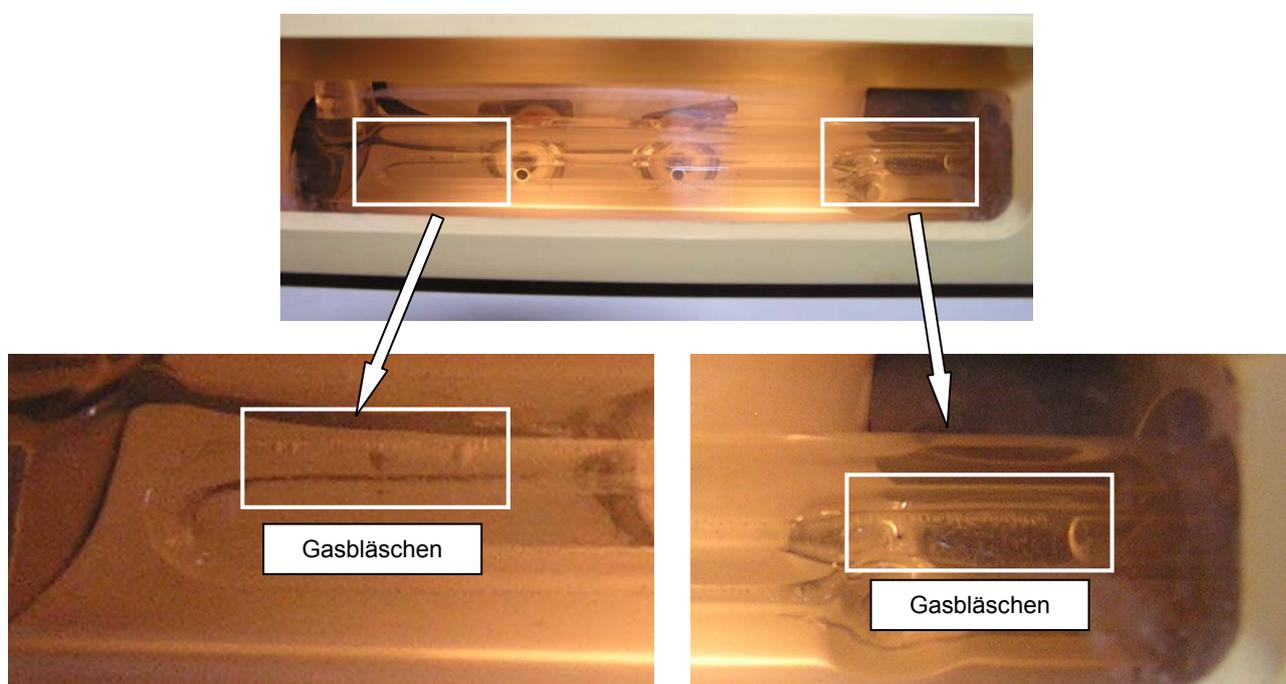


Abbildung 5.6: Ausgasen der Mischung im DMA 45

⁴³ Wird die Temperatur oder der Druck verändert kann die Flüssigkeit entweder etwas mehr oder etwas weniger Luftsauerstoff lösen.

5.1.3.3. Kalibrierkurve für die Laborübung

Für die Laborübung wäre für die Studierenden die Vermessung von 16 Mischungen zu aufwändig und würde zu viel Zeit in Anspruch nehmen. Deshalb wurde aufgrund der bisherigen Erkenntnisse und Erfahrungen festgelegt, dass die Studierenden 5 Mischungen für die Kalibrierkurve vermessen müssen. Zusätzlich werden den Laborteilnehmern die Reinstoffdaten für Wasser und Methanol zur Verfügung gestellt. Damit ergeben sich in Summe 7 Werte für die Kalibrierkurve Methanol- Wasser. Die dadurch entstehende Kalibrierkurve ist ausreichend genau für die spätere Ermittlung der Konzentrationen. Die Reinstoffdaten sind in der nachfolgenden Tabelle 5.3 festgehalten.

Wasser bei T = 25°C			Methanol bei T = 25°C		
Dichte	0,9970	kg/dm ³	Dichte	0,7863	kg/dm ³
Molekulargewicht	18,015	kg/kmol	Molekulargewicht	32,042	kg/kmol

Tabelle 5.3: Reinstoffdaten für Wasser und Methanol bei T = 25°C

Für die restlichen 5 Mischungen, die zur Erstellung der Kalibrierkurve hergestellt werden müssen, empfehlen sich die Mischungsverhältnisse wie sie in Tabelle 5.4 festgehalten sind. **Zu beachten ist wieder, dass die Mischungen vor der Vermessung mittels des Ultraschallbades entgast werden.**

Proben Nr.	Einwaage			Dichtemessung		Auswertung
	Wasser	MeOH + H ₂ O	Methanol	Messung	Messung	Massenbruch
[-]	[g]	[g]	[g]	[kg/dm ³]	[kg/m ³]	[kg/kg]
1	30,000	30,000	0,000	0,9970	997,00	1,00
2	25,000	30,000	5,000	0,9686	968,60	0,83
3	20,000	30,000	10,000	0,9443	944,30	0,67
4	15,000	30,000	15,000	0,9102	910,20	0,50
5	10,000	30,000	20,000	0,8753	875,30	0,33
6	5,000	30,000	25,000	0,8359	835,90	0,17
7	0,000	30,000	30,000	0,7863	786,30	0,00
		Summe	105,000⁴⁴			

Tabelle 5.4: Vorgabe Mischungen für Laborübung

Die Vorgabe laut Tabelle ist deshalb sinnvoll, da dadurch nicht unnötig viele Chemikalien verbraucht werden.

⁴⁴ Die 105 g Methanol entsprechen ca. 135 ml Methanol

6. Versuchsergebnisse

Im Zuge der Diplomarbeit wurde das Zweistoffsystem Methanol- Wasser bei einem konstanten Druck von 1013,25 mbar mehrmals vermessen und anschließend mit den Daten der Dechema⁴⁵, der Dortmund Datenbank⁴⁶ sowie zusätzlich mit Hilfe des Programms Aspen 2004.1 über eine NRTL- Regression miteinander verglichen. Es wurden insgesamt 5 Versuchsdurchgänge durchgeführt. Die Versuche fanden am 29.09.2008, 20.12.2008, 29.12.2008, 30.12.2008 sowie am 31.12.2008 statt. Bei einem Versuchsdurchgang wurden inklusive der Reinstoffdaten insgesamt 18 Phasengleichgewichtspunkte vermessen.

6.1. Versuchsvorbereitung

6.1.1. Kalibrierkurve für Versuchsauswertung

Für die Auswertung der Versuchsdaten musste eine Kalibrierkurve (siehe Kapitel 5.1.3 „Ermittlung der Kalibrierkurven“) erstellt werden. Mit Hilfe des Programms Table Curve wurde eine Regression der Datenpunkte durchgeführt (siehe Abbildung 6.1).

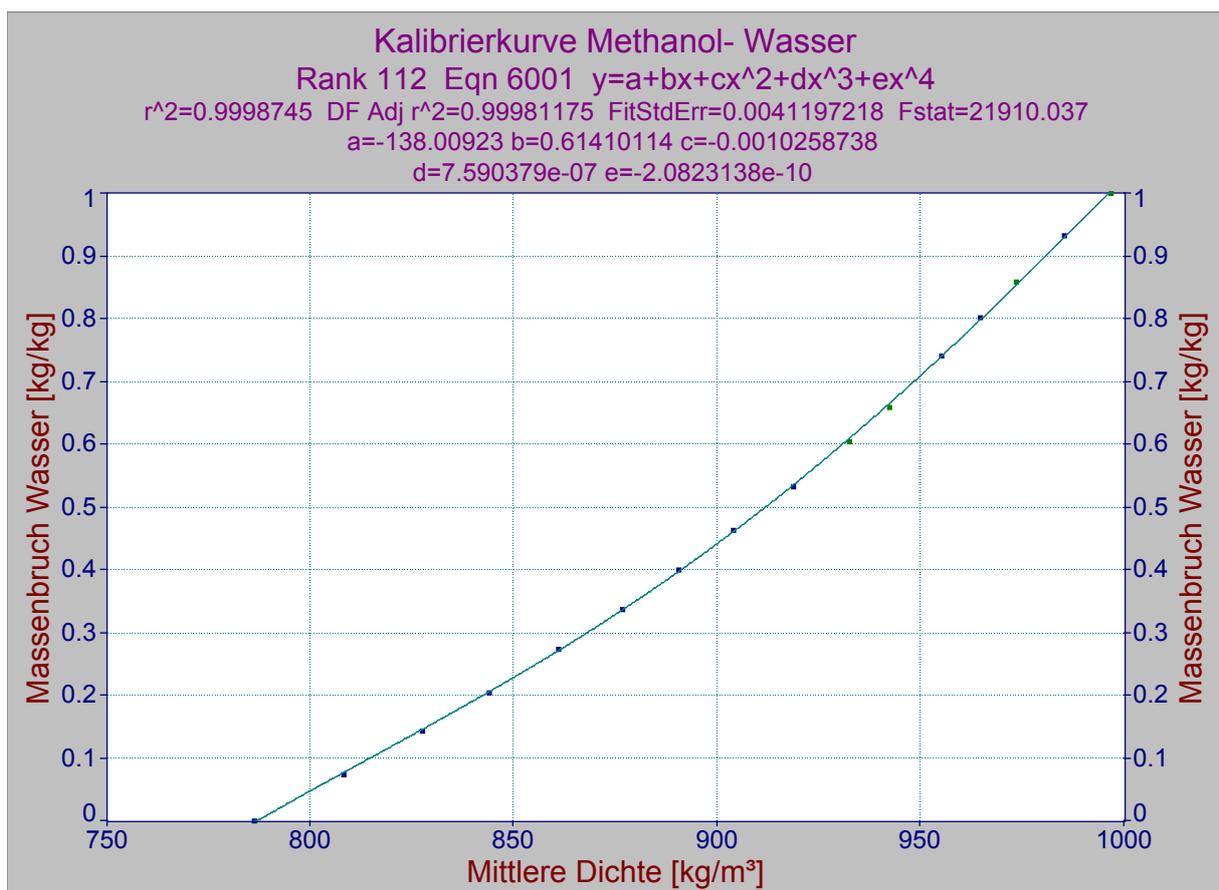


Abbildung 6.1: Kalibrierkurve Methanol- Wasser (Massenbruch bezogen auf H₂O)

⁴⁵ Vapor- Liquid Equilibrium Data Collection; Chemistry Data Series Vol. 1, Part 1; J. Gmehling, U. Onken

⁴⁶ Abfrage Dortmund Datenbank von DI. Dr. Thomas Wallek vom 06.11.2008

Oberhalb der Kurve in Abbildung 6.1 sind Parameter abgebildet. Dabei sind:

Benennung	Beschreibung
Rank 112	Position bzw. Rang der Regressionskurve nach dem Befehl „Curve Fit all Equations“
Eqn 6001	Gleichung (Equation) 6001 nach Table Curve
$y=a+bx+cx^2+dx^3+ex^4$	Regressionsformel
r^2	Bestimmtheitsmaß, Fehlerquadrat (Degree of Determination (r- squared))
DF Adj r^2	Freiheitsgrad des angepassten Bestimmtheitsmaß (Degree of Freedom Adjusted Coefficient of Determination)
FitStdErr	Standardabweichung (Fit Standard Error)
Fstat	F- statistic (Erklärung siehe unten)
a, b, c, d, e	Koeffizienten der Regressionformel

Tabelle 6.1: Erklärung der Parameter aus Table Curve

Table Curve 2D berechnet somit vier allgemein bekannte Fit- Statistikdaten. In der folgenden Beschreibung ist SSM die Summe der Abweichungen über den Mittelwert, SSE die Summe der quadrierten Fehler, n die Gesamtzahl der Datenwerte, und m ist die Zahl der Koeffizienten im Modell. DOF, der Freiheitsgrad, ist n-m.

- Bestimmtheitsmaß, Fehlerquadrat (Coefficient of Determination (r-squared))

$$r^2 = 1 - SSE/SSM \quad (6.1)$$

- Freiheitsgrad des angepassten Bestimmtheitsmaß (Degree of Freedom Adjusted Coefficient of Determination)

$$DOF \ r^2 = (1 - SSE*(n-1))/(SSM*(DOF-1)) \quad (6.2)$$

- Standardabweichung (Fit Standard Error)

$$StdErr = \sqrt{(SSE/DOF)} \quad (6.3)$$

- F- statistic

$$F\text{-stat} = ((SSM-SSE)/(m-1))/(SSE/DOF) \quad (6.4)$$

Nähert sich ein Fit dem Idealwert an, so gehen die r^2 -Werte gegen 1. Die Standardabweichung geht gegen Null und der F- Statistik Wert gegen Unendlich.

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Abweichung der Messwerte (Residuen) der Regressionskurve zu den gemessenen Datenpunkten.

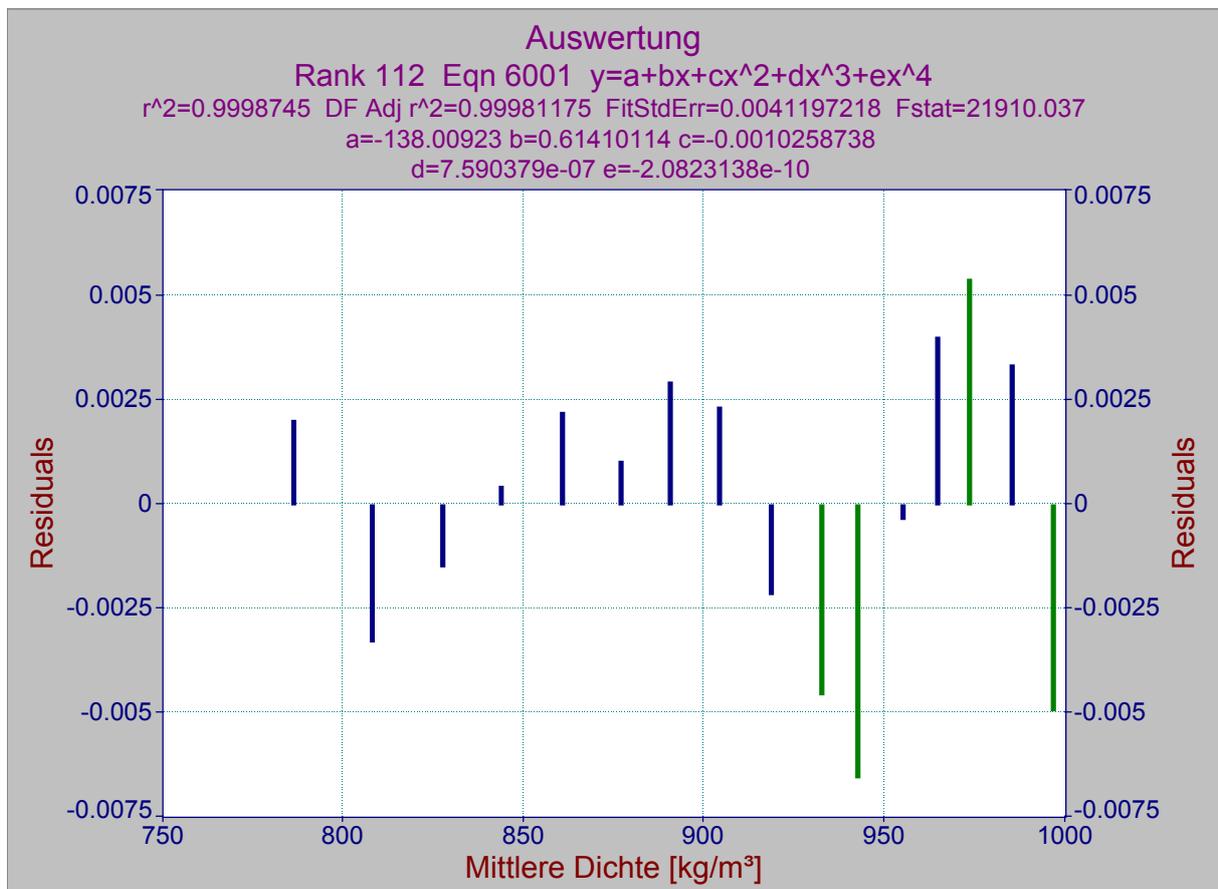


Abbildung 6.2: Abweichung der Messwerte (Residuen)

Über die erhaltene Regressionsformel (6.5) mit deren Koeffizienten (6.6) aus dem Programm Table Curve kann mit Hilfe der gemessenen Dichten aus den Proben der Dampfdruckapparatur auf die Konzentrationen der jeweiligen Probe rückgerechnet werden.

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3 + e \cdot x^4 \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} a &= -138,00923 \\ b &= 0,61410114 \\ c &= -0,0010258738 \\ d &= 7,590379 \cdot 10^{-7} \\ e &= -2,0823138 \cdot 10^{-10} \\ x &= \text{Dichtewert}(\rho_{\text{Versuch}}) \end{aligned} \quad (6.6)$$

6.1.2. Abschätzung der Volumina

Vor dem Start der Versuche war es notwendig eine ungefähre Abschätzung der Volumina zur Befüllung der Gleichgewichtsapparatur vorzunehmen, da diese bei zu geringer oder zu übermäßiger Befüllung nicht richtig funktioniert.

Bei vorangegangenen Probetrieben⁴⁷ hat sich herausgestellt, dass die Gleichgewichtsapparatur beim System Methanol- Wasser am besten funktioniert, wenn das eingefüllte Volumen zwischen 75 ml und 130 ml liegt.

Außer den optimalen Volumina für die Gleichgewichtsapparatur konnten auch überschlägig die Mol- bzw. Massenanteile (ideal betrachtet) der Mischung errechnet werden. In den nachfolgenden Tabellen sind Reinstoffdaten für Wasser und Methanol, die eingefüllten Volumina in die Gleichgewichtsapparatur sowie die überschlägig errechneten Mol- bzw. Massenanteile der Mischung festgehalten.

Wasser bei T = 25°C			Methanol bei T = 25°C		
Dichte	0,9970	kg/dm ³	Dichte	0,7863	kg/dm ³
Molekulargewicht	18,015	kg/kmol	Molekulargewicht	32,042	kg/kmol

Tabelle 6.2: Reinstoffdaten für Wasser und Methanol bei T = 25°C

Nr.	Vorlage- volumen H ₂ O	Zugabe MeOH	Volumen- zugabe gesamt MeOH	Gesamt- volumen	Probe- nahme	Gesamt- volumen neu	Molanteil H ₂ O	Molanteil MeOH	Massen- anteil H ₂ O	Massen- anteil MeOH
[-]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[-]	[-]	[-]	[-]
1	70	0	0	70	0	70	1,000	0,000	1,000	0,000
2	70	10	10	80	5	75	0,875	0,125	0,940	0,060
3	70	10	20	90	5	80	0,778	0,222	0,888	0,112
4	70	10	30	100	5	85	0,700	0,300	0,840	0,160
5	70	10	40	110	5	90	0,636	0,364	0,798	0,202
6	70	10	50	120	5	95	0,583	0,417	0,759	0,241
7	70	10	60	130	5	100	0,538	0,462	0,725	0,275
8	70	10	70	140	5	105	0,500	0,500	0,693	0,307
9	70	10	80	150	5	110	0,467	0,533	0,664	0,336

Tabelle 6.3: Abschätzung der Volumina bei der Vorlage von Wasser (H₂O)

⁴⁷ Vor den relevanten Versuchen für die Diplomarbeit wurde die Anlage im Probetrieb gefahren um die VLE- Apparatur kennen zu lernen.

Nr.	Vorlage- volumen MeOH	Zugabe H ₂ O	Volumen- zugabe gesamt H ₂ O	Gesamt- volumen	Probe- nahme	Gesamt- volumen neu	Molanteil H ₂ O	Molanteil MeOH	Massen- anteil H ₂ O	Massen- anteil MeOH
[-]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[-]	[-]	[-]	[-]
1	75	0	0	75	0	75	0,000	1,000	0,000	1,000
2	75	5	5	80	5	75	0,063	0,938	0,131	0,869
3	75	5	10	85	5	75	0,118	0,882	0,231	0,769
4	75	5	15	90	5	75	0,167	0,833	0,311	0,689
5	75	5	20	95	5	75	0,211	0,789	0,376	0,624
6	75	5	25	100	5	75	0,250	0,750	0,429	0,571
7	75	5	30	105	5	75	0,286	0,714	0,474	0,526
8	75	5	35	110	5	75	0,318	0,682	0,513	0,487
9	75	5	40	115	5	75	0,348	0,652	0,546	0,454

Tabelle 6.4: Abschätzung der Volumina bei der Vorlage von Methanol (MeOH)

6.2. Auswertung der Versuche

Wie schon eingangs erwähnt wurden insgesamt 5 Versuchsdurchgänge durchgeführt bei denen inklusive Reinstoffdaten 18 Phasengleichgewichtspunkte vermessen wurden. Die Versuche fanden am 29.09.2008, 20.12.2008, 29.12.2008, 30.12.2008 sowie am 31.12.2008 statt. Da alle 5 Versuchsdurchgänge die gleichen Versuchsparameter haben und annähernd dieselben Versuchsergebnisse liefern wird stellvertretend der Versuch vom 29.09.2008 näher erläutert. Die Tabellen, Diagramme und Auswertungen der Versuche vom 20.12.2008, 29.12.2008, 30.12.2008 und 31.12.2008 sind im Anhang zu finden.

Wichtig zum Verständnis der Diagramme!

Die Diagramme wurden mit dem Plot- Tool im Programm Aspen 2004.1 erstellt. Das Programm Aspen ist hinsichtlich der Beschriftung (Legende) der jeweiligen Daten sehr begrenzt. Deshalb wurden für die Versuchs-, Literatur und NRTL- Regressionsdaten neue Begriffe eingeführt. In der nachfolgenden Tabelle ist ersichtlich wie diese neuen Begriffe mit der bisherigen Nomenklatur verknüpft werden können.

Neue Benennung	Erklärung der neuen Benennung bzw. bisherigen Nomenklatur
EXP	EXP als Präfix bezeichnet experimentell ermittelte Daten
EST	EST als Präfix bezeichnet die über NRTL- Regression „geschätzten“ (estimated) Werte
Versuch A	Versuchsdaten vom 29.09.2008
Versuch B	Versuchsdaten vom 20.12.2008
Versuch C	Versuchsdaten vom 29.12.2008
Versuch D	Versuchsdaten vom 30.12.2008
Versuch E	Versuchsdaten vom 31.12.2008
DDBS16	Literaturdaten aus der Dortmund Data Bank ref.: [4009] Kurihara K., Nakamichi M., Kojima K., J.Chem.Eng. Data, 38(3), p446-449, 1993
DDBS17	Literaturdaten aus der Dortmund Data Bank ref.: [88996] Onken U., Artl W., Monograph, The Institution of Chemical Engineers/ Rugby, Warwickshire, 2 Ed., pl-61, 1990
DES40	Literaturdaten aus der Vapour- Liquid Equilibrium Data Collection; J. Gmehling, U. Onken LIT: Bredig G., Bayer R., Z. Phys. Chem. 130, [1927]
DES43	Literaturdaten aus der Vapour- Liquid Equilibrium Data Collection; J. Gmehling, U. Onken LIT: Dalager P., J. Chem. Eng. Data 14, 298 [1969]
DES54	Literaturdaten aus der Vapour- Liquid Equilibrium Data Collection; J. Gmehling, U. Onken LIT: Maripuri V. O., Ratcliff G. A., J. Chem. Eng. Data 17, 366 [1972]
DES 58	Literaturdaten aus der Vapour- Liquid Equilibrium Data Collection; J. Gmehling, U. Onken LIT: Ocon J., Rebolleda F., An. Real. Soc. Espan. De, Fis. Y Quim. 54B (7-8), 525 [1958]
REGNRTL	Regressionsdaten erstellt mit Aspen 2004.1 (Aspen Properties 2004.1)

Tabelle 6.5: Neue Benennung vs. bisherige Nomenklatur

6.2.1. Versuchsprotokolle

Die Tabellen 6.6 und 6.7 zeigen das Versuchsprotokoll, das während des Versuchsdurchlaufes vom 29.09.2008 (Versuch A) aufgenommen wurde. Zusätzlich zu diesem Versuchsprotokoll gibt es die Aufzeichnung der Versuchsläufe mit dem Programm Uni Top 3, das jederzeit am Computer im VLE- Labor des GLVT- Instituts unter C:\Diplomarbeit Spruky eingesehen werden kann. In den Tabellen bezeichnet T_{vap} die Gleichgewichtstemperatur der Mischung. T_{liq} ist die Temperatur im Sumpf der Apparatur (Quarztauchheizer). Mit ρ_{vap} bzw. ρ_{liq} sind die Dichten der Dampf- bzw. der Flüssigseite, die mit dem DMA45 gemessen wurden, bezeichnet. P_{Heater} ist die Leistung in % auf die der Quarztauchheizer eingestellt wurde. Der Betrachtungszeitraum zeigt wie lange es gedauert hat, bis sich das Phasengleichgewicht der verschiedenen Mischungen eingestellt hat.

Nr.	Druck	T_{vap}	T_{liq}	ρ_{vap}	ρ_{liq}	P_{Heater}	Betrachtungszeitraum (Anfang-Ende)
[-]	[mbar]	[C]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[%]	[h:mm]
1	1013,25	100,00	100,00	0,9970	0,9970	50	0 min - 10 min
2	1013,25	92,45	86,55	0,9298	0,9831	50	10 min - 25 min
3	1013,25	88,45	82,20	0,9019	0,9734	50	35 min - 45 min
4	1013,25	84,88	79,25	0,8793	0,9618	50	50 min - 1h 00 min
5	1013,25	82,48	78,80	0,8659	0,9521	50	1h 05 min - 1h 15 min
6	1013,25	80,76	77,25	0,8572	0,9433	50	1h 20 min - 1h 30 min
7	1013,25	79,47	76,35	0,8517	0,9358	50	1h 35 min - 1h 45 min
8	1013,25	78,56	75,26	0,8477	0,9302	50	1h 50 min - 2h 00 min
9	1013,25	77,50	74,64	0,8419	0,9217	50	2h 05 min - 2h 15 min

Tabelle 6.6: Versuchsprotokoll (Vorlage Wasser, Zugabe Methanol)

Nr.	Druck	T_{vap}	T_{liq}	ρ_{vap}	ρ_{liq}	P_{Heater}	Betrachtungszeitraum (Anfang- Ende)
[-]	[mbar]	[C]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[%]	[h:mm]
1	1013,25	64,50	64,50	0,7863	0,7863	50	0 min - 10 min
2	1013,25	67,46	64,80	0,7993	0,8216	50	10 min - 25 min
3	1013,25	69,01	65,97	0,8095	0,8342	50	30 min - 40 min
4	1013,25	70,84	67,35	0,8163	0,8570	50	45 min - 55 min
5	1013,25	72,85	68,75	0,8262	0,8761	50	1h 00 min - 1h 10 min
6	1013,25	74,49	69,82	0,8307	0,8933	50	1h 15 min - 1h 25 min
7	1013,25	75,41	70,80	0,8331	0,9022	50	1h 30 min - 1h 40 min
8	1013,25	76,41	71,58	0,8382	0,9112	50	1h 45 min - 1h 55 min
9	1013,25	77,33	72,19	0,8422	0,9187	50	2h 00 min - 2h 15 min

Tabelle 6.7: Versuchsprotokoll (Vorlage Methanol, Zugabe Wasser)

6.2.2. Versuchsauswertung

Mit den aus den Versuchen erhaltenen Dichtewerten wurde mit der Formel 6.5 und deren Koeffizienten (Formel 6.6) der Massenanteil der Flüssigseite (w_{xH_2O}) und der Massenanteil der Dampfseite (w_{yH_2O}) bezogen auf das Wasser berechnet. Die nachfolgende Tabelle zeigt die errechneten Massenanteile bezogen auf das Wasser⁴⁸.

Nr.	T_{vap}	w_{xH_2O}	w_{yH_2O}
[-]	[C]	[-]	[-]
1	64,50	0,000	0,000
2	67,46	0,125	0,046
3	69,01	0,170	0,082
4	70,84	0,256	0,106
5	72,85	0,334	0,142
6	74,49	0,410	0,158
7	75,41	0,453	0,166
8	76,41	0,497	0,185
9	77,33	0,536	0,200

Nr.	T_{vap}	w_{xH_2O}	w_{yH_2O}
[-]	[C]	[-]	[-]
10	77,50	0,551	0,199
11	78,56	0,597	0,220
12	79,47	0,628	0,235
13	80,76	0,671	0,257
14	82,48	0,723	0,292
15	84,88	0,781	0,348
16	88,45	0,853	0,451
17	92,45	0,915	0,595
18	100,00	1,000	1,000

Tabelle 6.8: Massenanteile bezogen auf Wasser

Die Massenanteile bezogen auf Wasser wurden danach umgerechnet zu Massenanteilen bezogen auf Methanol. Die Rechnung ist hierbei trivial da $\sum w_x = w_{xH_2O} + w_{xMeOH} = 1$ bzw. $\sum w_y = w_{yH_2O} + w_{yMeOH} = 1$. In der nachfolgenden Tabelle sind die Massenanteile bezogen auf Methanol aufgelistet.

Nr.	T_{vap}	w_{xMeOH}	w_{yMeOH}
[-]	[C]	[-]	[-]
1	64,50	1,000	1,000
2	67,46	0,875	0,954
3	69,01	0,830	0,918
4	70,84	0,744	0,894
5	72,85	0,666	0,858
6	74,49	0,590	0,842
7	75,41	0,547	0,834
8	76,41	0,503	0,815
9	77,33	0,464	0,800

Nr.	T_{vap}	w_{xMeOH}	w_{yMeOH}
[-]	[C]	[-]	[-]
10	77,50	0,449	0,801
11	78,56	0,403	0,780
12	79,47	0,372	0,765
13	80,76	0,329	0,743
14	82,48	0,277	0,708
15	84,88	0,219	0,652
16	88,45	0,147	0,549
17	92,45	0,085	0,405
18	100,00	0,000	0,000

Tabelle 6.9: Massenanteile bezogen auf Methanol

⁴⁸ **Hinweis:** Die Probennummerierung der Versuchsauswertung hat sich im Vergleich zu den Versuchsprotokollen zur besseren Übersichtlichkeit verändert!

Anschließend wurden die Massenanteile bezogen auf Methanol in Molanteile umgerechnet, da die Literaturdaten immer in Molanteilen angeführt sind. Auch hierbei ist die Rechnung wieder unspektakulär wie die Formel 6.7 zeigt.

$$n_i = \frac{w_i/MG_i}{\sum_j w_j/MG_j} \quad (6.7)$$

In der dann nachfolgenden Tabelle 6.10 sind die errechneten Molanteile vom Versuch 29.09.2008 (Versuch A) angeführt.

Nr.	T _{vap}	x	y
[-]	[C]	[-]	[-]
1	64,50	1,000	1,000
2	67,46	0,797	0,921
3	69,01	0,733	0,863
4	70,84	0,620	0,825
5	72,85	0,529	0,773
6	74,49	0,447	0,750
7	75,41	0,405	0,738
8	76,41	0,363	0,713
9	77,33	0,328	0,693
10	77,50	0,314	0,694
11	78,56	0,275	0,666
12	79,47	0,250	0,646
13	80,76	0,216	0,619
14	82,48	0,178	0,577
15	84,88	0,136	0,513
16	88,45	0,088	0,406
17	92,45	0,050	0,277
18	100,00	0,000	0,000

Tabelle 6.10: Molanteile bezogen auf Methanol

Mit den obig angeführten Werten wurden danach das Txy- Diagramm sowie das xy- Diagramm erstellt.

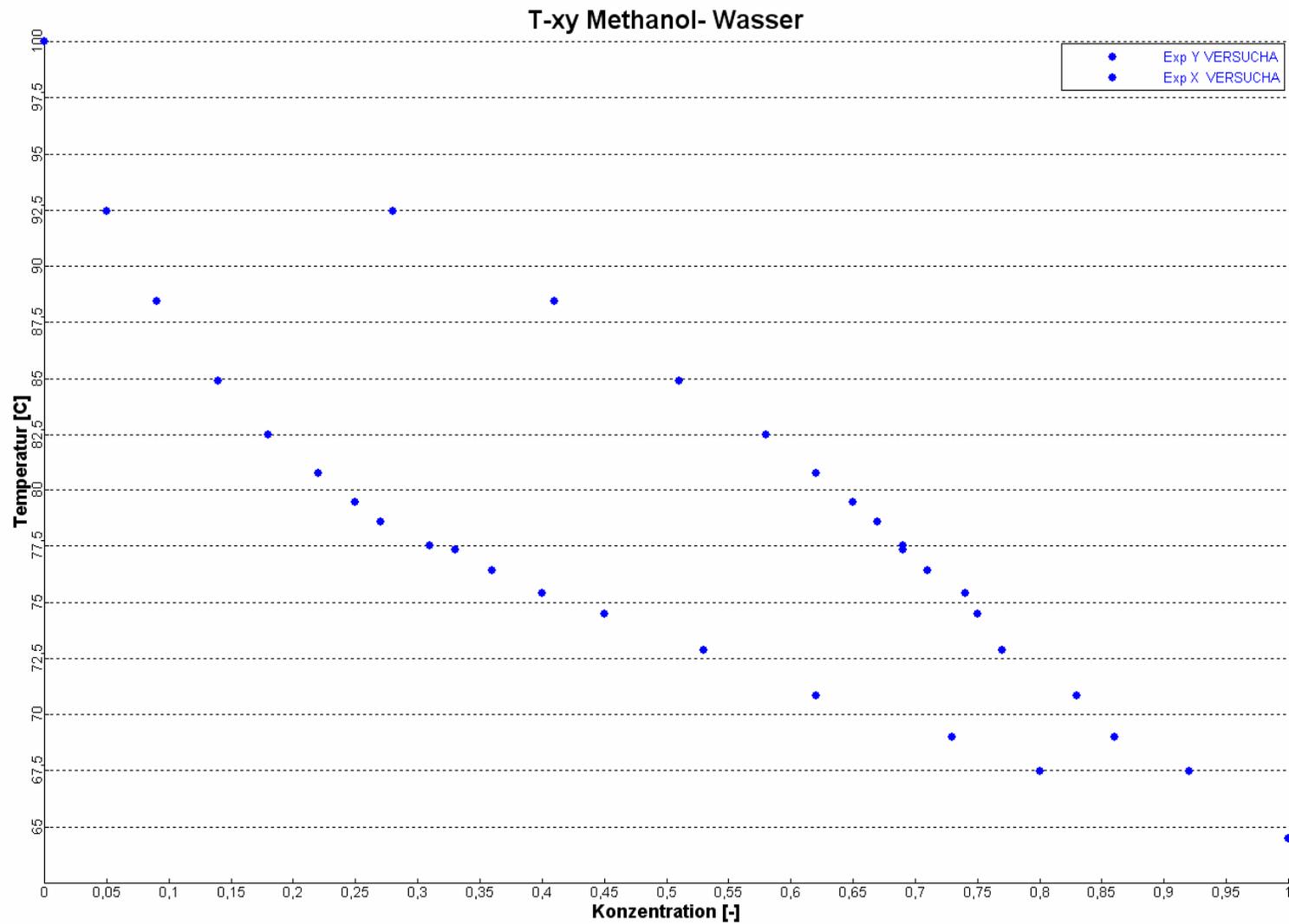


Abbildung 6.3: Txy- Diagramm bezogen auf MeOH (Versuch A)

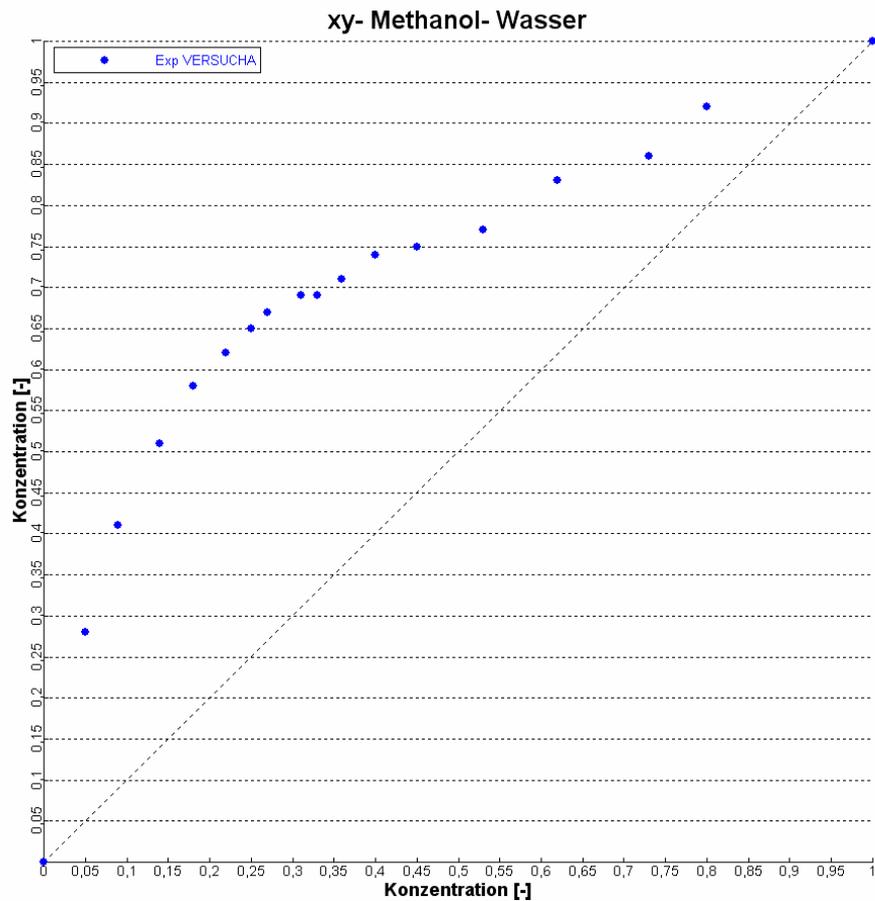


Abbildung 6.4: xy- Diagramm bezogen auf MeOH (Versuch A)

Da alle Versuche bei den gleichen Versuchsparametern durchgeführt wurden sind die Versuchsergebnisse, wie zu erwarten war, sehr ähnlich. Die ermittelten Daten bei gleichen Mischungsverhältnissen (z.B. Messungen Nr. 2 laut den Tabellen im Anhang) und damit bei ungefähr gleichen Temperaturen ($T_{\text{vap}} \pm 0,1^\circ\text{C}$) ergeben im Durchschnitt eine maximale Abweichung von $\pm 1\%$.

Ein Grund für die Abweichungen zwischen den Versuchen ist wahrscheinlich auf einen systematischen Fehler zurückzuführen. Der systematische Fehler liegt bei den recht einfachen aber doch etwas unsaubereren Probenahmen. Bei den Versuchsläufen fiel auf, dass nach dem Ziehen einer Probe immer noch etwas Flüssigkeit im Zulauf zu den Probenahmeröhrchen verblieb. Bei den nachfolgenden Probenahmen gelangte diese Flüssigkeit dann mit in die neue Probe, die dadurch verunreinigt wurde. Es treten auch noch weitere „Fehler“ auf die zu Abweichungen führen. Näheres dazu wird im Kapitel 6.2.3 „Fehlerabschätzung“ behandelt. Zusätzlich sei hier noch erwähnt, dass der Versuch vom 20.12.2008 (Versuch B) mit Vorsicht zu betrachten ist, da während des Versuchslaufes die Gleichgewichtsapparatur falsch bedient wurde. Dies führte zum Teil zu falschen Ergebnissen. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen das Txy- Diagramm sowie das xy- Diagramm aller Versuche.

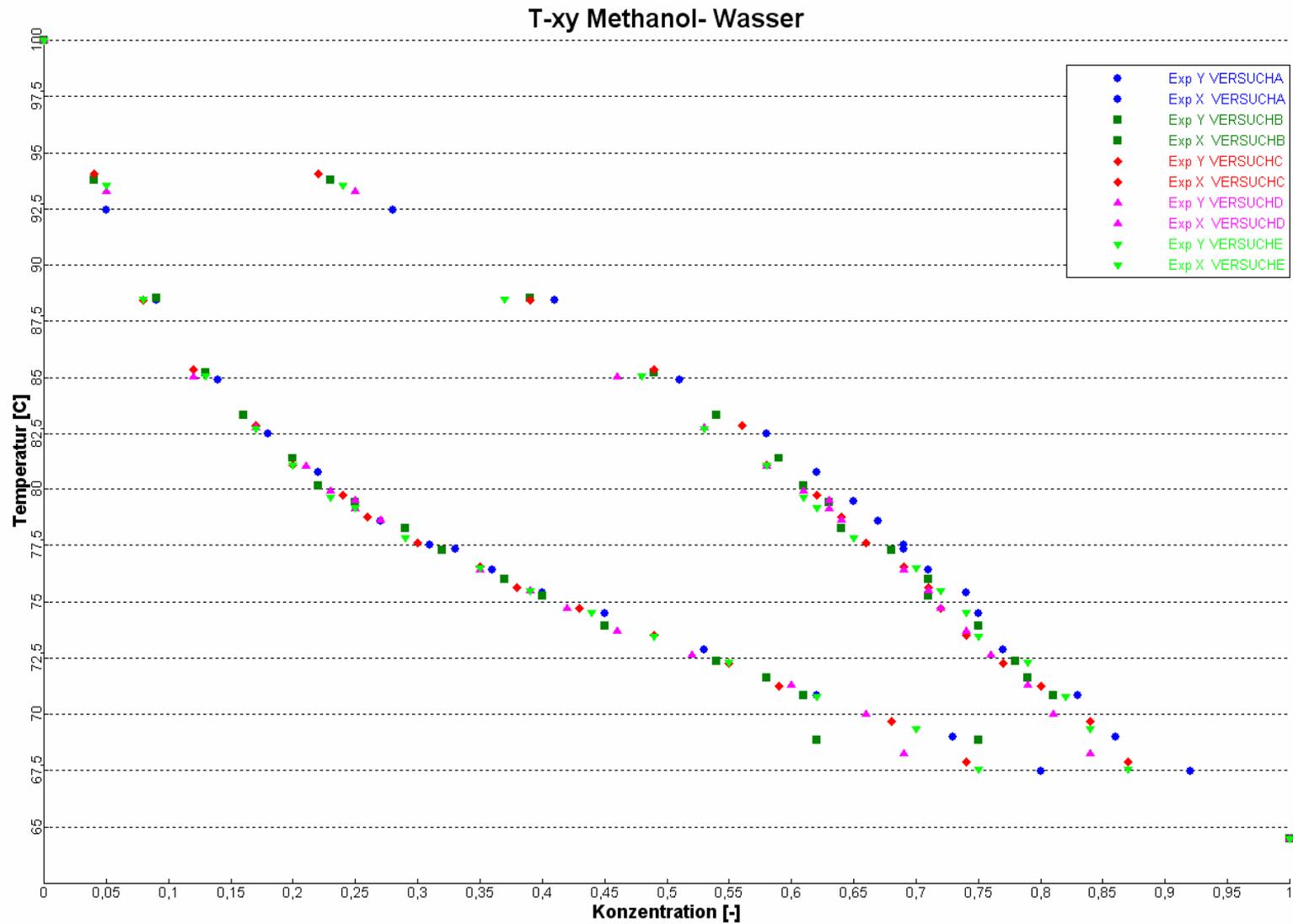


Abbildung 6.5: Txy- Diagramm bezogen auf MeOH (alle Versuche)

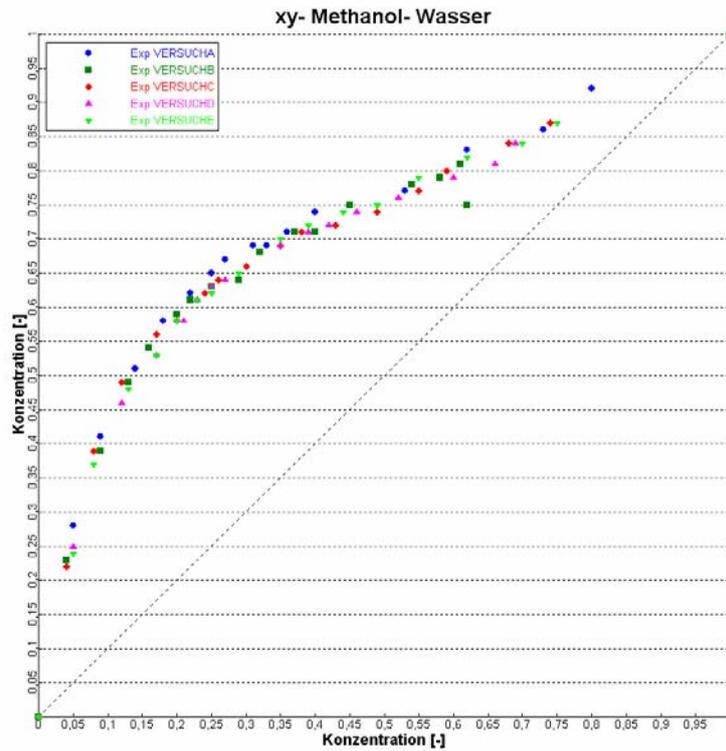


Abbildung 6.6: xy- Diagramm bezogen auf MeOH (alle Versuche)

Sehr interessant ist der Vergleich der ermittelten Daten mit den Literaturdaten. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen das xy- Diagramm sowie das Txy- Diagramm der Versuchsdaten aller Versuche mit ein paar ausgewählten Literaturdaten.

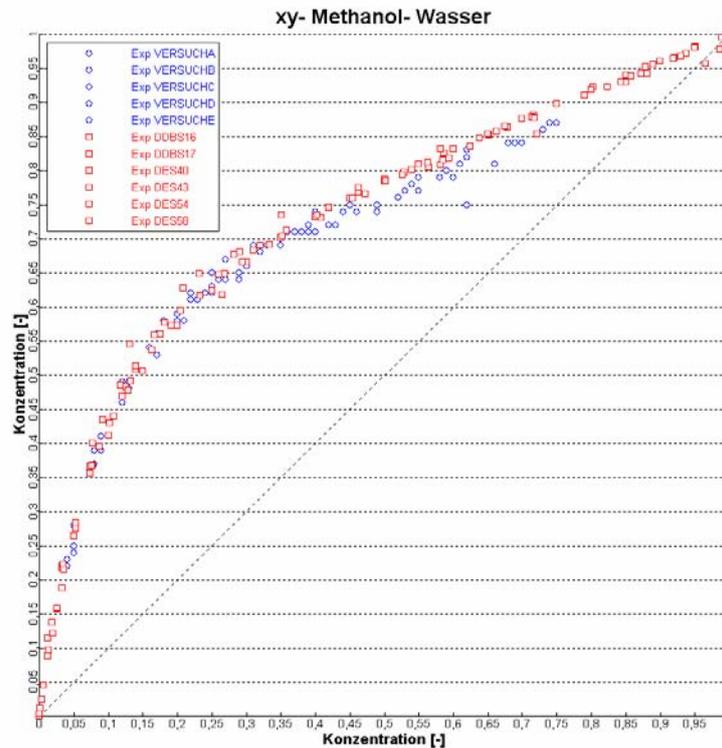


Abbildung 6.7: xy- Diagramm bezogen auf MeOH (alle Versuche vs. Literaturdaten)

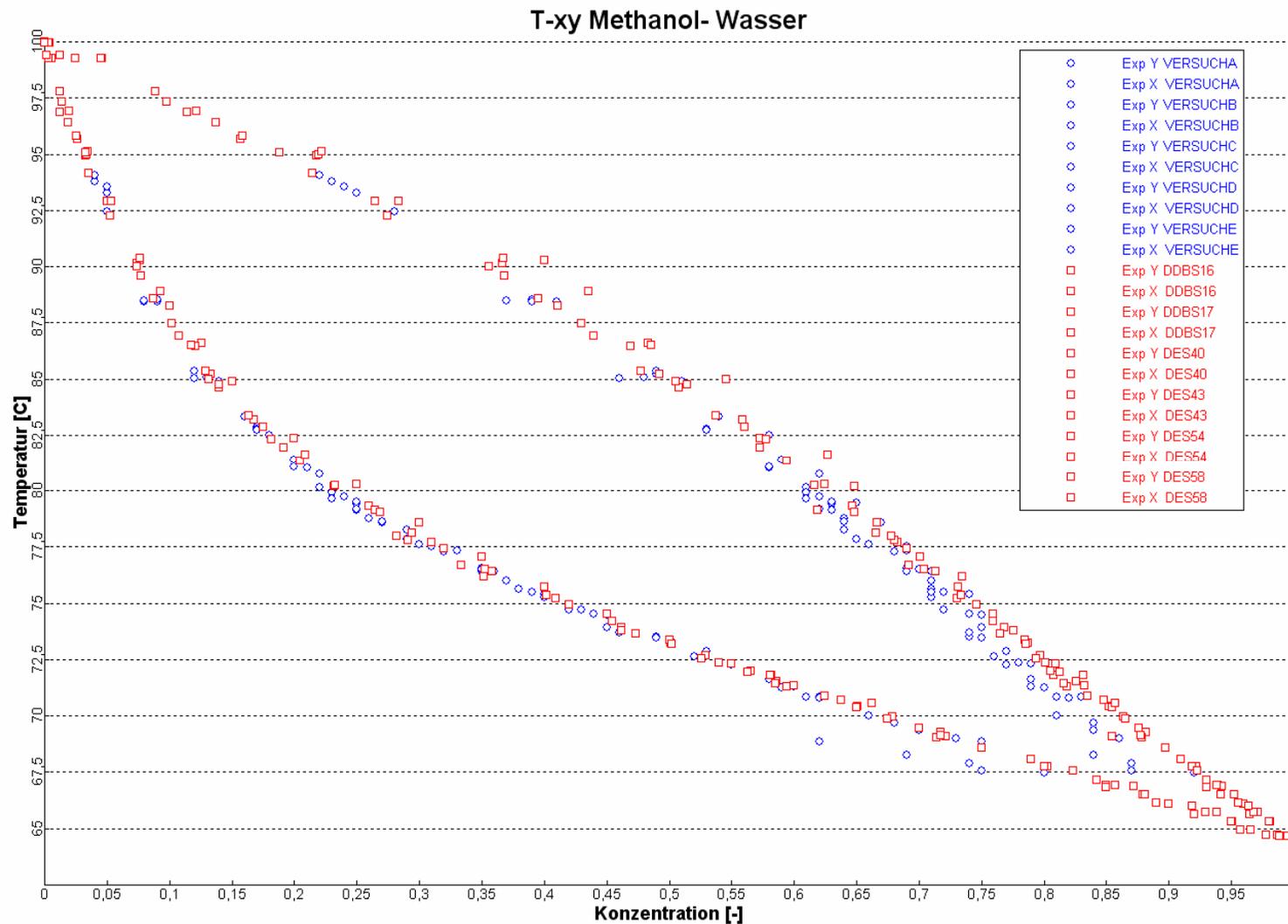


Abbildung 6.8: Txy- Diagramm bezogen auf MeOH (alle Versuche vs. Literaturdaten)

Wie die Abbildungen zeigen, stimmen die ermittelten Versuchdaten recht gut mit den Literaturdaten überein. Es fällt aber speziell bei den höheren Konzentrationen auf, dass die ermittelten Daten zum Teil doch etwas von den Literaturdaten abweichen.

Diese Abweichungen sind wahrscheinlich wieder auf den schon einmal angesprochenen systematischen Fehler mit den recht einfachen aber doch etwas unsaubereren Probenahmen zurückzuführen. Wie groß diese Abweichungen sind, wird im Kapitel 6.2.3 „Fehlerabschätzung“ behandelt. Es treten auch hier weitere „Fehler“ auf die zu Abweichungen führen können. Hierbei wird nochmalig auf das Kapitel 6.2.3 „Fehlerabschätzung“ verwiesen.

Die jeweiligen Versuchdaten wurden schließlich noch einer NRTL- Regression unterzogen, die im Aspen 2004.1 (Aspen Properties) durchgeführt wurde. Die erzeugten NRTL- Parameter wie z.B. die Aktivitätskoeffizienten oder die relativen Flüchtigkeiten stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Die Fehler bzw. Abweichungen liegen im Durchschnitt im Bereich von max. 1%. Um den Rahmen der Diplomarbeit nicht zu sprengen wurde auf die Einbindung der Tabellen und der meisten Diagramme verzichtet⁴⁹. In der nachfolgenden Abbildung sind die Versuchdaten sowie die Aspen NRTL- Regressionsdaten in einem Txy- Diagramm aufgezeichnet.

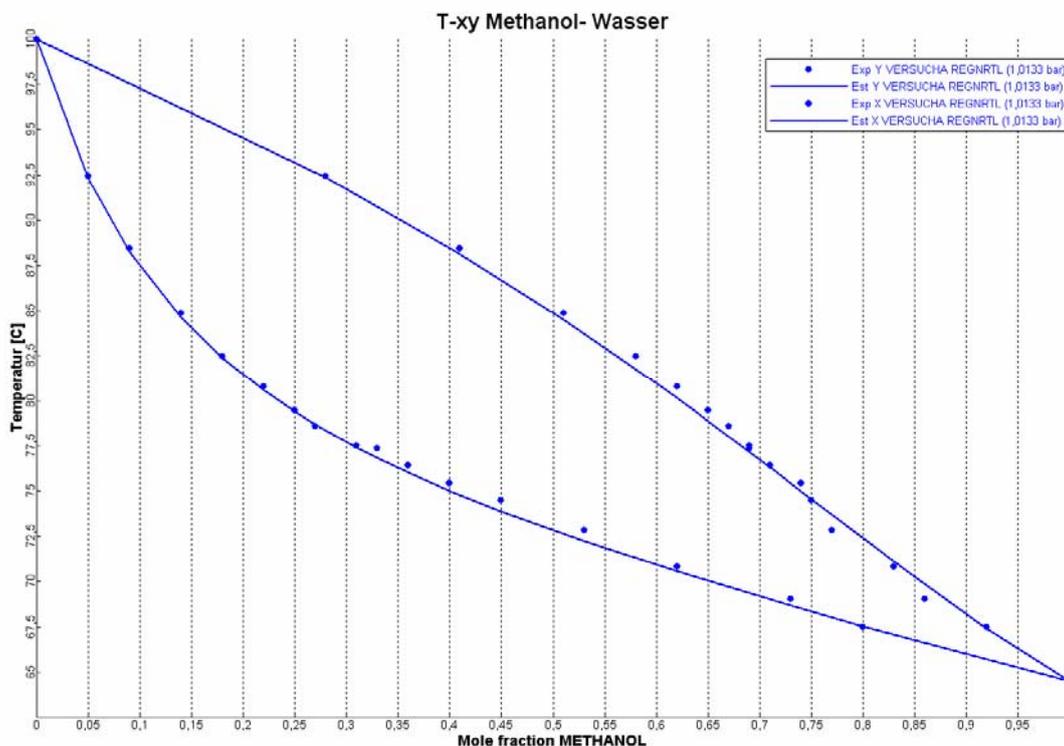


Abbildung 6.9: Txy- Diagramm bezogen auf MeOH (Versuch A vs. NRTL)

⁴⁹ Mit den Versuchstabellen im Anhang der Diplomarbeit können die Daten mit Hilfe des Programms Aspen jederzeit neu berechnet werden.

6.2.3. Fehlerabschätzung

6.2.3.1. Systematischer Fehler

Wie schon im Kapitel 6.2.2 „Versuchsauswertung“ festgehalten, wurde während der Versuchsläufe ein systematischer Fehler erkannt. Dieser Fehler liegt bei den recht einfachen aber doch etwas unsaubereren Probenahmen. Bei den Versuchsläufen fiel auf, dass nach dem Ziehen einer Probe immer noch etwas Flüssigkeit (1- 2 Tropfen) von der vorangegangenen Mischung im Zulauf zu den Probenahmeröhrchen verblieb. Bei den nachfolgenden Probenahmen gelangte diese Flüssigkeit dann mit in die neue Probe, die dadurch verunreinigt wurde.

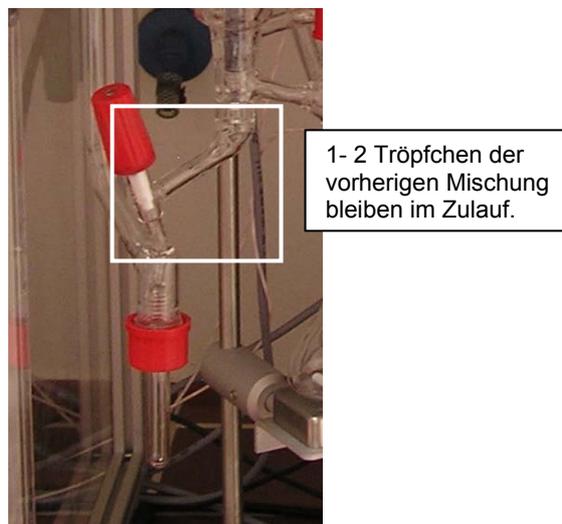


Abbildung 6.10: Zulauf zu den Probenahmeröhrchen

Die Berechnung des Fehlers gestaltet sich hierbei recht schwierig, da sehr viele Einflussfaktoren zu berücksichtigen sind, die keinesfalls genau eruiert werden können. Es stellen sich nämlich folgende Fragen:

- Wie viele Tropfen bleiben im Zulauf zurück?
- Wie groß ist ein Tropfen?
- Bleibt wirklich die vorangegangene Mischung im Zulauf zurück oder ändert sich das Mischungsverhältnis zwischen den Probenahmen (Verdunsten einer Komponente zwischen den Probenahmen)?
- Ist die Probenahmemenge immer konstant?

Es wird trotz dieser vielen Einflussfaktoren mit plausiblen Annahmen versucht den Fehler zu berechnen.

Annahmen

- Es bleiben immer 2 Tropfen im Zulauf zurück.
- 1 Tropfen hat im Ø ein Volumen von 0,05 ml
- Probenahmemenge ist konstant: $V = 3 \text{ ml}$
- Es verbleibt immer Wasser im Zulauf da zwischen den Probenahmen (ca. 30 Minuten) das Methanol vollständig aus den Tröpfchen verdunstet.

Die Mischungsdichte wird über die nachfolgende Formel 6.4 berechnet.

$$\rho_{\text{Gemisch}} = \frac{m_1 + m_2}{V_1 + V_2} = \frac{V_1 \cdot \rho_1 + V_2 \cdot \rho_2}{V_1 + V_2} \quad (6.8)$$

Über die erhaltenen Gemischdichten kann wieder, wie schon im Kapitel 6.2.2 „Versuchsauswertung“ erklärt, auf die Massenanteile und danach auf die Molanteile zurückgerechnet werden. Nun ist es möglich die Abweichung auszurechnen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Abweichungen für den Versuch 29.09.2008 (Versuch A) angeführt. Im Anhang sind die Tabellen zu allen Versuchen zu finden.

Nr.	T	x	y	x_{neu}	y_{neu}	Δx ($x - x_{\text{neu}}$)	Δy ($y - y_{\text{neu}}$)	$\Delta x/x$	$\Delta y/y$
[-]	[C]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[%]	[%]
1	64,50	1,000	1,000	1,000	1,000	0,0000	0,0000	0,00	0,00
2	67,46	0,797	0,921	0,768	0,884	0,0294	0,0372	3,69	4,04
3	69,01	0,733	0,863	0,706	0,829	0,0263	0,0332	3,59	3,85
4	70,84	0,620	0,825	0,599	0,794	0,0218	0,0309	3,52	3,75
5	72,85	0,529	0,773	0,510	0,745	0,0186	0,0282	3,52	3,64
6	74,49	0,447	0,750	0,431	0,723	0,0158	0,0271	3,54	3,61
7	75,41	0,405	0,738	0,390	0,712	0,0144	0,0265	3,55	3,59
8	76,41	0,363	0,713	0,350	0,687	0,0129	0,0254	3,56	3,56
9	77,33	0,328	0,693	0,316	0,668	0,0117	0,0246	3,56	3,55
10	77,50	0,314	0,694	0,303	0,670	0,0112	0,0246	3,56	3,55
11	78,56	0,275	0,666	0,265	0,642	0,0098	0,0235	3,56	3,53
12	79,47	0,250	0,646	0,241	0,623	0,0089	0,0228	3,55	3,52
13	80,76	0,216	0,619	0,208	0,598	0,0077	0,0218	3,54	3,52
14	82,48	0,178	0,577	0,171	0,557	0,0063	0,0203	3,53	3,51
15	84,88	0,136	0,513	0,131	0,495	0,0048	0,0181	3,51	3,52
16	88,45	0,088	0,406	0,085	0,392	0,0031	0,0144	3,49	3,55
17	92,45	0,050	0,277	0,048	0,267	0,0017	0,0098	3,51	3,56
18	100,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	0,00	0,00

Tabelle 6.11: Molanteile und Fehler bezogen auf Methanol (Versuch A)

Man sieht aus der obigen Tabelle, dass beim Versuch vom 29.09.2008 (Versuch A) Fehler von bis zu +4,04% auftreten können. Betrachtet man alle Versuchsreihen so sind diese +4,04% die maximale Abweichung die während der Versuchsläufe entstanden ist. Man kann nach Durchsicht aller Versuchsreihen und Daten davon ausgehen, dass durch den systematischen Fehler Abweichungen von +3,5% bis +4% entstehen. Die Abweichungen sind, bedingt durch die Rechnung, immer positiv zu betrachten.

Im nachfolgenden Balkendiagramm sind die Abweichungen der Molanteile der Flüssig- (x- Werte) und der Dampfseite (y- Werte) vom 29.09.2008 (Versuch A) aufgeführt. Im Anhang sind alle weiteren Balkendiagramme zu finden.

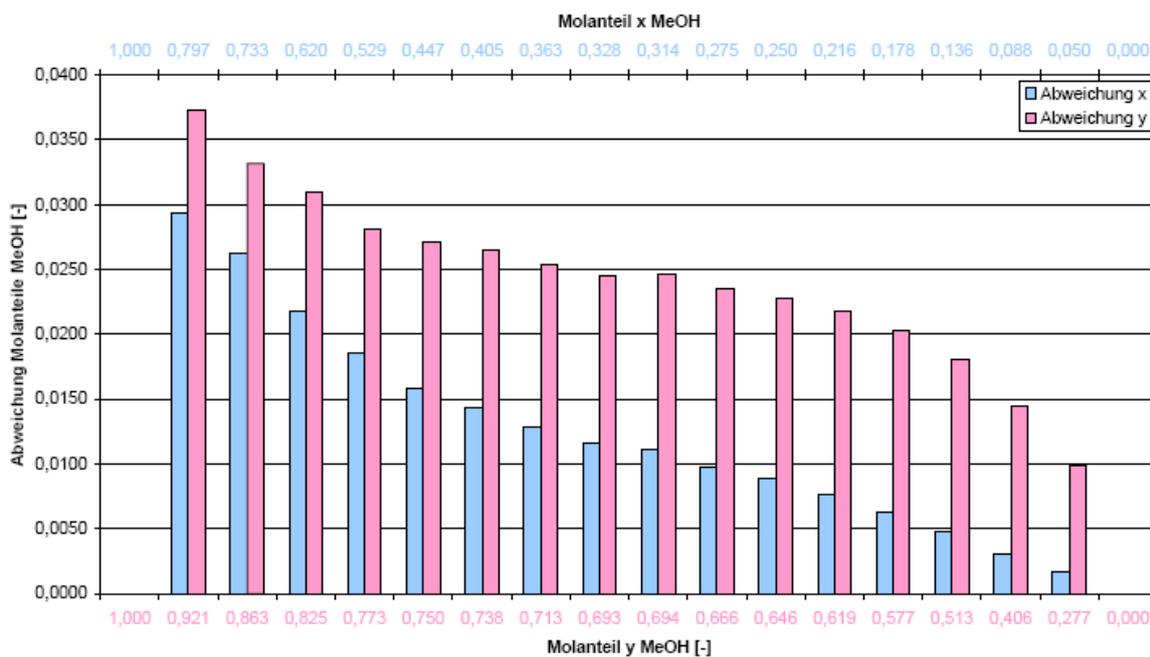


Abbildung 6.11: Abweichungswerte der Flüssig- und der Dampfseite

Aus dem Diagramm ist sehr schön ersichtlich, dass der absolute Fehler abnimmt. Der relative Fehler (siehe Tabelle) bleibt hingegen fast konstant.

Interessant bei der Fehlerbetrachtung ist auch hier wieder der Vergleich mit den Literaturdaten. In Abbildung 6.12 sind die Versuchsdaten vom Versuch 29.09.2008 (Versuch A) mit den korrigierten Werten sowie die Literaturdaten aufgezeichnet. Hier ist sehr schön zu sehen, dass der systematische Fehler eine erhebliche Auswirkung auf die Genauigkeit der Messwerte hat. Im Anhang sind alle weiteren Txy- Diagramme zu.

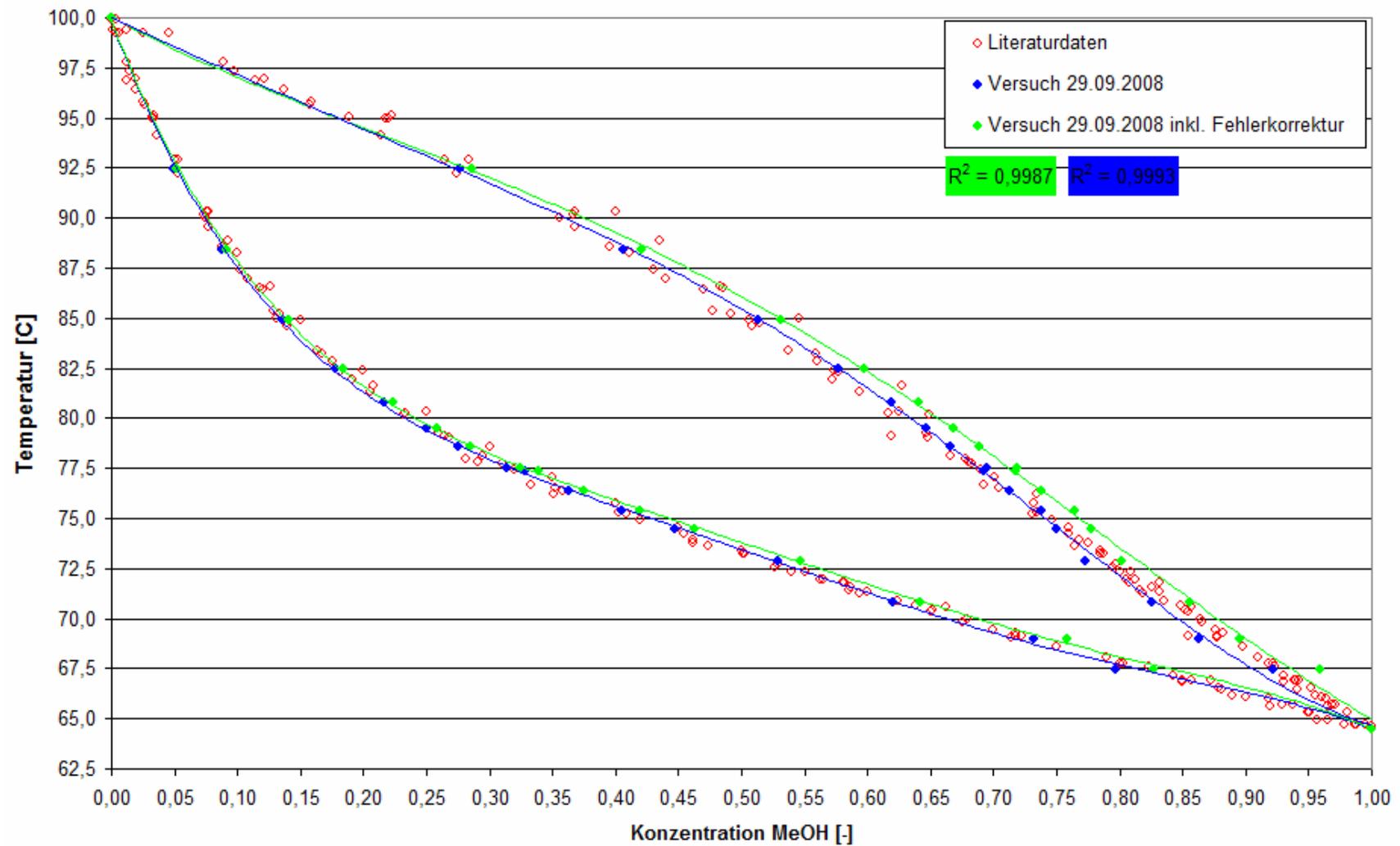


Abbildung 6.12: Txy- Diagramm inkl. Fehlerabweichung vs. Literaturdaten

6.2.3.2. Fehlerfortpflanzung Kalibrierkurve

Eine weitere Abweichung der Messdaten kann auf die Kalibrierkurve zurückgeführt werden. Dies ist bedingt durch die Messungen mit Apparaten, die Messungenauigkeiten (Toleranzen) aufweisen. Durch die Gaußsche Fehlerfortpflanzung (siehe allgemeine Formel 6.9) kann der Fehler der Kalibrierkurve berechnet werden.

$$G = G(x, y, z, \dots)$$

$$\Delta G = \sqrt{\left(\frac{\partial G}{\partial x} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial y} \Delta y\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial z} \Delta z\right)^2 + \dots} \quad (6.9)$$

Dabei ist das Ergebnis ΔG die wahrscheinliche Messunsicherheit, G die allgemeine Funktion zur Umrechnung eines bestimmten Wertes sowie Δx und Δy die Messungenauigkeit eines Messgerätes.

Bei der erstellten Kalibrierkurve entspricht Δw der Abweichung, w_{H_2O} ist die Funktion zur Umrechnung der gewogenen Massen von Wasser m_{H_2O} und Methanol m_{MeOH} in Massenanteile sowie Δm_{H_2O} und Δm_{MeOH} die Messungenauigkeit (Toleranz) der Waage, welche mit $\Delta m = \pm 0,002 g$ berücksichtigt wurde. $\Delta \rho$ ist die Messungenauigkeit (Toleranz) des Dichtemessgerätes DMA 45. Diese unterliegt nicht der Gaußschen Fehlerfortpflanzung und kann sofort mit $\Delta \rho = \pm 0,0001 g / cm^3$ angegeben werden (= Fehler der y- Achse). Für die Abweichung der x- Achse ergibt sich somit:

$$w_{H_2O} = w(m_{H_2O}, m_{MeOH})$$

$$\Delta w_{H_2O} = \sqrt{\left(\frac{\partial w_{H_2O}}{\partial m_{H_2O}} \Delta m_{H_2O}\right)^2 + \left(\frac{\partial w_{H_2O}}{\partial m_{MeOH}} \Delta m_{MeOH}\right)^2} \quad (6.10)$$

Die Formel für die Umrechnung in Massenanteile w_{H_2O} sowie die Messungenauigkeiten Δm sind:

$$w_{H_2O}(m_{H_2O}, m_{MeOH}) = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + m_{MeOH}} \quad \text{und} \quad \Delta m = \Delta m_{H_2O} = \Delta m_{MeOH} = \pm 0,002 g \quad (6.11)$$

Die Differentiation der Massenanteile w_{H_2O} ergibt sich:

$$\frac{\partial w_{H_2O}}{\partial m_{H_2O}} = \frac{m_{MeOH}}{(m_{H_2O} + m_{MeOH})^2} \quad \text{sowie} \quad \frac{\partial w_{H_2O}}{\partial m_{MeOH}} = \frac{-m_{H_2O}}{(m_{H_2O} + m_{MeOH})^2} \quad (6.12)$$

Somit ergibt sich die Abweichung zu:

$$\Delta w_{H_2O} = \frac{\sqrt{m_{H_2O}^2 + m_{MeOH}^2}}{(m_{H_2O} + m_{MeOH})^2} \cdot \Delta m \quad (6.13)$$

In der nachfolgenden Tabelle sind die Abweichungen der Kalibrierkurve aufgelistet. Da die Fehler sehr klein sind im Gegensatz zu den in Kapitel 6.2.3.1 „Systematischer Fehler“ erhaltenen Werten, können diese vernachlässigt werden.

Proben Nr.	m_{H_2O}	m_{MeOH}	$m_{H_2O} + m_{MeOH}$	Δm	w_{H_2O}	$\frac{\partial w_{H_2O}}{\partial m_{H_2O}}$	$\frac{\partial w_{H_2O}}{\partial m_{MeOH}}$	Δw_{H_2O}	$\frac{\Delta w_{H_2O}}{w_{H_2O}}$
[-]	[g]	[g]	[g]	[g]	[-]	[1/g]	[1/g]	[-]	[-]
1	30,000	0,000	30,000	0,002	1,000	0,000	-0,033	0,000067	0,000067
2	28,773	2,066	30,839	0,002	0,933	0,002	-0,030	0,000061	0,000065
3	26,242	4,268	30,510	0,002	0,860	0,005	-0,028	0,000057	0,000066
4	24,727	6,059	30,786	0,002	0,803	0,006	-0,026	0,000054	0,000067
5	22,586	7,884	30,470	0,002	0,741	0,008	-0,024	0,000052	0,000070
6	20,133	10,370	30,503	0,002	0,660	0,011	-0,022	0,000049	0,000074
7	18,440	11,984	30,424	0,002	0,606	0,013	-0,020	0,000048	0,000078
8	16,104	14,086	30,190	0,002	0,533	0,015	-0,018	0,000047	0,000088
9	14,582	16,819	31,401	0,002	0,464	0,017	-0,015	0,000045	0,000097
10	12,281	18,388	30,669	0,002	0,400	0,020	-0,013	0,000047	0,000117
11	10,217	19,975	30,192	0,002	0,338	0,022	-0,011	0,000049	0,000145
12	8,339	22,122	30,461	0,002	0,274	0,024	-0,009	0,000051	0,000186
13	6,304	24,271	30,575	0,002	0,206	0,026	-0,007	0,000054	0,000260
14	4,448	26,233	30,681	0,002	0,145	0,028	-0,005	0,000057	0,000390
15	2,235	28,018	30,253	0,002	0,074	0,031	-0,002	0,000061	0,000831
16	0,000	30,000	30,000	0,002	0,000	0,033	0,000	0,000067	-

Tabelle 6.12: Gaußsche Fehlerfortpflanzung für die Kalibrierkurve

6.2.3.3. Weitere Fehler

Verdampfen der Probe

Während der Probenahme wird bei den Probenahmeröhrchen vom Arbeitsdruck (1013,25 mbar) in der VLE- Apparatur auf Umgebungsdruck entspannt. Dabei verdampft schlagartig ein kleiner Teil der Probe aus dem Probenahmeröhrchen. Da der Druckunterschied sehr klein ist verdampft hier nur sehr wenig. Hierbei kann wieder davon ausgegangen werden, dass der Fehler vernachlässigt werden kann, da dieser Fehler im Gegensatz zum systematischen Fehler wieder sehr klein ist. Vorsicht ist aber geboten wenn die Apparatur bei hohen Überdrücken betrieben wird, da dann die Verdampfungsraten steigen. Hierbei wäre eine andere Methode der Probenahme (z.B. mit Spritze) anzuraten.

Temperaturschwankungen

In der Beschreibung der Apparatur wurde erwähnt, dass sich das Gleichgewicht dann eingestellt hat, wenn sich die Gleichgewichtstemperatur T_{vap} um nicht mehr als $\pm 0,05^\circ\text{C}$ ändert. Der Temperaturfehler ist recht groß, kann aber nicht beeinflusst werden, da die VLE 602 keine Hochpräzisionsapparatur ist und daher keine bessere Temperaturstabilität erreicht. Der Fehler wurde aus Darstellungsgründen nicht im Diagramm eingezeichnet.

Druckschwankungen

Während des Betriebes der VLE- Apparatur bei Über- oder Unterdruck wird der eingestellte Druck über die Magnetventile bzw. über die Drosselventile geregelt. Dabei schwankt der eingestellte Druck immer um den Wert von $1013,25 \pm 2,5$ mbar. Der eingestellte Druckwert ist also ein Mittelwert. Die Druckunterschiede und der damit erzeugte Fehler während des Versuchslaufes sind im Gegensatz zum systematischen Fehler aber wieder vernachlässigbar klein.

Die Druckschwankungen und somit ein möglicher Fehler fallen bei einer Messung bei Umgebungsdruck noch kleiner aus.

Messtemperatur

Die Dichte wird, wie schon häufig angesprochen, bei einer Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ über das Dichtemessgerät DMA 45 gemessen. Zur Temperierung der Messzelle wurde ein Thermostat vorgeschaltet. Der Thermostat hat eine Toleranz $\pm 0,05^\circ\text{C}$, von der die eingestellte Temperatur abweichen kann und somit auch zu einer Verfälschung der Temperatur in der Messzelle des DMA 45 führt. In weiterer Folge kommt es zu Fehlern bei der Dichtebestimmung. Auch dieser Fehler ist im Gegensatz zum systematischen Fehler so gering, dass dieser vernachlässigt werden kann.

Probenahmeröhrchen

Die Probenahmeröhrchen werden jedes Mal nach dem Vermessen einer Probe gereinigt. Trotzdem können schlecht gereinigte Röhrchen zu Fehlern führen. Der mögliche Fehler ist aber auch hier wieder sehr gering und kann vernachlässigt werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Diplomarbeit war es, eine Laborübung zur Dampf- Flüssig- Gleichgewichtsmessung des Zweiphasensystems Methanol- Wasser aufzubauen.

Montage und Inbetriebnahme der VLE 602

Während der Montage und Inbetriebnahme der Gleichgewichtsapparatur hat sich gezeigt, dass die Montage- und Bedienungsanleitungen der Fa. Fischer zwar brauchbar, aber nicht gerade verständlich ausgeführt wurden. Um jemanden die Arbeit zu erleichtern, der vielleicht vor einer ähnlichen Problemstellung steht, wurden in dieser Diplomarbeit die Montage und Bedienung der Anlage noch einmal ausführlich und einfacher erklärt.

Die Gleichgewichtsapparatur wurde bisher bei Umgebungsdruck und bei atmosphärischen Bedingungen (1013,25 mbar) betrieben. Es wurde auch die Funktion der Apparatur bei höheren Drücken (bis 4 bar) und bei Unterdruck überprüft. Daten wurden daraus keine ermittelt. Für eine zukünftige Diplomarbeit wäre es eine Aufgabe, ein Stoffsystem bei höheren Drücken oder auch bei Unterdruck zu vermessen und diese Daten wieder mit Literaturdaten zu vergleichen. Beim Betrieb im Unterdruck ist es dann aber sinnvoll die Wasserstrahlpumpe gegen eine E- Vakuumpumpe auszutauschen, da die Wasserstrahlpumpe in der Apparatur einen max. Unterdruck von ca. 350 mbar absolut erreicht.

Versuchsauswertung und Fehlerabschätzung

Die Versuche bei gleichen Versuchsparametern haben eine hohe Reproduzierbarkeit. Durch einen systematischen Fehler bei den Probenahmen treten beim Versuch vom 29.09.2008 (Versuch A) Fehler von bis zu +4,04% auf. Betrachtet man alle Versuchsreihen so sind diese +4,04% die maximale Abweichung die während der Versuchsläufe entstanden ist. Man kann nach Durchsicht aller Versuchsreihen und Daten davon ausgehen, dass durch den systematischen Fehler Abweichungen von +3,5% bis +4% entstehen. Die Abweichungen sind, bedingt durch die Rechnung, immer positiv zu betrachten. Der Fehler wurde in Balkendiagrammen sowie in Txy- Vergleichsdiagrammen (Versuchsdaten; Literaturdaten) angegeben (siehe Anhang).

Ausblick

Verbesserungswürdig an der Versuchsapparatur sind sicher die Analytik bzw. die Probenahme die zur Ermittlung der Daten zur Verfügung stehen. Die Probenahme mit den Probenahmeröhrchen ist zwar einfach, hat aber einen einem systematischen Fehler der entsprechende Abweichungen bedingt. Für die Laborübung ist diese Methode ausreichend genau.

Für das Vermessen von technisch interessanten Systemen, die eventuell auch für Stoffdatenbanken oder Firmen interessant sind, muss eine andere Probenahmemethode (Probenahme mittels Spritze über Septum) angewendet werden. Es wäre für eine zukünftige Diplomarbeit eine interessante Aufgabe eine entsprechende Online Messung zu installieren um den systematischen Fehler zu vermeiden und nicht ständig in den Gleichgewichtsprozess einzugreifen. Wie diese Online Messung gestaltet werden müsste, ist noch zu überlegen.

Da die VLE 602 keine Hochpräzisionsapparatur ist, treten als Fehlerquellen auch Temperaturungenauigkeiten ($\pm 0,05^\circ\text{C}$) und Druckschwankungen ($\pm 2,5 \text{ mbar}$) beim Betrieb im Über- und Unterdruck auf. Gegen die Temperaturungenauigkeit kann nichts unternommen werden. Für die Laborübung könnten die Druckschwankungen dadurch unterbunden werden, dass man das Stoffsystem Methanol- Wasser bei Umgebungsdruck vermisst.

8. Quellen- und Literaturverzeichnis

1. Thermodynamik der Gemische (2003), A. Pfennig; Springer Verlag Berlin Heidelberg New York ISBN 3-540-02776-9
2. Thermodynamik, Gmehling, J.; Kolbe, B.; VCH- Verlagsgesellschaft, Weinheim
3. Gleichgewicht Flüssigkeit Dampf, E. Hala, J. Pick, V. Fried, O. Vilim, Akademie Verlag Berlin, 1960
4. Skriptum Chemische Thermodynamik I, Ao. Univ.- Prof. Dipl. Ing. Dr. techn. Hans Hue-mer, Graz, Februar 2009
5. VERORDNUNG (EG) Nr. 1907/2006 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES-RATES vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Be-schränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Ver-ordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommissi-on, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission.
6. VERORDNUNG (EG) Nr. 440/2008 DER KOMMISSION vom 30. Mai 2008 zur Festle-gung von Prüfmethode gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH)
7. Optimierung einer Furfural- Produktionsanlage (2003), Gangl, Wolfgang, Dipl.- Ing.
8. Messung und Korrelation von Dampf- Flüssig- Gleichgewichtsdaten des Systems Aceto-nitril- Propionitril- Wasser bei niedrigen Drücken (1982); Berger, Josef, Dipl.- Ing.
9. Vapour- Liquid- Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series Vol. I, Part 1; Gmeh-ling J., Onken U.
10. Abfrage des Stoffsystem Methanol- Wasser aus der Dortmund Data Bank (06.11.2008) von Wallek, Thomas, Dipl.- Ing. Dr. techn.
11. Dokumentation DMA 45: Rechnender Digitaler Dichtemesser für Flüssigkeiten und Gase (nach O. Kratky, H. Leopold und H. Stabinger, Graz); Anton Paar GmbH (8054 Graz)
12. Dokumentation Fischer Labodest VLE 602; Ref.: 375073 (März 2008); i-Fischer Enginee-ring GmbH, Dachdeckerstraße 1, 97297 Waldbüttelbrunn, Germany

9. Anhang

9.1. Versuchsprotokolle

Versuch 29.09.2008 (Versuch A)

Vorlage Wasser- Zugabe Methanol							
Nr.	Druck	T _{vap}	T _{liq}	Dichte _{vap}	Dichte _{liq}	P _{Heater}	Betrachtungszeitraum (Anfang-Ende)
[-]	[mbar]	[C]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[%]	[hh: min]
1	1013,25	100,00	100,00	0,9970	0,9970	50	0 min - 10 min
2	1013,25	92,45	86,55	0,9298	0,9831	50	10 min - 30 min
3	1013,25	88,45	82,20	0,9019	0,9734	50	35 min - 1h 00 min
4	1013,25	84,88	79,25	0,8793	0,9618	50	1h 10 min - 1h 25 min
5	1013,25	82,48	78,80	0,8659	0,9521	50	1h 30 min - 1h 55 min
6	1013,25	80,76	77,25	0,8572	0,9433	50	2h 05 min - 2h 20 min
7	1013,25	79,47	76,35	0,8517	0,9358	50	2h 25 min - 2h 45 min
8	1013,25	78,56	75,26	0,8477	0,9302	50	2h 52 min - 3h 12 min
9	1013,25	77,50	74,64	0,8419	0,9217	50	3h 17 min - 3h 37 min

Vorlage Methanol- Zugabe Wasser							
Nr.	Druck	T _{vap}	T _{liq}	Dichte _{vap}	Dichte _{liq}	P _{Heater}	Betrachtungszeitraum (Anfang-Ende)
[-]	[mbar]	[C]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[%]	[hh: min]
1	1013,25	64,50	64,50	0,7863	0,7863	50	0 min - 8 min
2	1013,25	67,46	64,80	0,7993	0,8216	50	8 min - 23 min
3	1013,25	69,01	65,97	0,8095	0,8342	50	29 min - 44 min
4	1013,25	70,84	67,35	0,8163	0,8570	50	50 min - 1h 05 min
5	1013,25	72,85	68,75	0,8262	0,8761	50	1h 11 min - 1h 40 min
6	1013,25	74,49	69,82	0,8307	0,8933	50	1h 47 min - 2h 03 min
7	1013,25	75,41	70,80	0,8331	0,9022	50	2h 08 min - 2h 28 min
8	1013,25	76,41	71,58	0,8382	0,9112	50	2h 33 min - 2h 48 min
9	1013,25	77,33	72,19	0,8422	0,9187	50	2h 55 min - 3h 10 min

Versuch 20.12.2008 (Versuch B)

Vorlage Wasser- Zugabe Methanol							
Nr.	Druck	T _{vap}	T _{liq}	Dichte _{vap}	Dichte _{liq}	P _{Heater}	Betrachtungszeitraum (Anfang-Ende)
[-]	[mbar]	[C]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[%]	[hh: min]
1	1013,25	100,00	100,00	0,9970	0,9970	50	0 min - 10 min
2	1013,25	93,76	90,15	0,9405	0,9857	50	10 min - 25 min
3	1013,25	88,52	84,93	0,9050	0,9741	50	30 min - 45 min
4	1013,25	85,21	81,68	0,8835	0,9637	50	50 min - 1h 05 min
5	1013,25	83,33	79,72	0,8735	0,9567	50	1h 10 min - 1h 25 min
6	1013,25	81,41	77,17	0,8632	0,9480	50	1h 30 min - 1h 45 min
7	1013,25	80,13	75,98	0,8588	0,9421	50	1h 50 min - 2h 05 min
8	1013,25	79,42	75,32	0,8555	0,9364	50	2h 10 min - 2h 25 min
9	1013,25	78,24	74,49	0,8535	0,9279	50	2h 30 min - 2h 45 min

Vorlage Methanol- Zugabe Wasser							
Nr.	Druck	T _{vap}	T _{liq}	Dichte _{vap}	Dichte _{liq}	P _{Heater}	Betrachtungszeitraum (Anfang-Ende)
[-]	[mbar]	[C]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[%]	[hh: min]
1	1013,25	64,50	64,50	0,7863	0,7863	50	0 min - 5 min
2	1013,25	68,88	65,98	0,8315	0,8574	50	5 min - 15 min
3	1013,25	70,85	68,24	0,8200	0,8596	50	20 min - 30 min
4	1013,25	71,63	68,97	0,8228	0,8662	50	35 min - 45 min
5	1013,25	72,36	79,76	0,8244	0,8730	50	50 min - 60 min
6	1013,25	73,91	71,20	0,8298	0,8922	50	1h 05 min - 1h 15 min
7	1013,25	75,25	72,41	0,8386	0,9024	50	1h 20 min - 1h 30 min
8	1013,25	76,00	73,17	0,8380	0,9094	50	1h 35 min - 1h 45 min
9	1013,25	77,30	74,46	0,8442	0,9201	50	1h 50 min - 2h 00 min

Bemerkung zum Versuch:

Vom Vorlagebehälter ist nicht immer Wasser in die Mischkammer geflossen. Röhrchen zum Mischkammer war voll!!!! Zum Schluss wurden die ganzen 50 ml Wasser in die Mischkammer gelassen → steiler Anstieg der Kurve im VLE- Unitop Protokoll bei 2h 06 min.

Versuch 29.12.2008 (Versuch C)

Vorlage Wasser- Zugabe Methanol							
Nr.	Druck	T _{vap}	T _{liq}	Dichte _{vap}	Dichte _{liq}	P _{Heater}	Betrachtungszeitraum (Anfang-Ende)
[-]	[mbar]	[C]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[%]	[hh: min]
1	1013,25	100,00	100,00	0,9970	0,9970	50	0 min - 10 min
2	1013,25	94,08	90,54	0,9413	0,9866	50	10 min - 25 min
3	1013,25	88,45	84,90	0,9056	0,9742	50	35 min - 45 min
4	1013,25	85,36	81,50	0,8833	0,9645	50	50 min - 1h 00 min
5	1013,25	82,88	79,03	0,8701	0,9548	50	1h 05 min - 1h 15 min
6	1013,25	81,07	77,19	0,8646	0,9463	50	1h 20 min - 1h 30 min
7	1013,25	79,72	75,83	0,8579	0,9381	50	1h 35 min - 1h 45 min
8	1013,25	78,78	74,66	0,8529	0,9325	50	1h 50 min - 2h 00 min
9	1013,25	77,63	73,59	0,8479	0,9248	50	2h 05 min - 2h 15 min

Vorlage Methanol- Zugabe Wasser							
Nr.	Druck	T _{vap}	T _{liq}	Dichte _{vap}	Dichte _{liq}	P _{Heater}	Betrachtungszeitraum (Anfang-Ende)
[-]	[mbar]	[C]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[%]	[hh: min]
1	1013,25	64,50	64,50	0,7863	0,7863	50	0 min - 10 min
2	1013,25	67,88	65,22	0,8086	0,8322	50	10 min - 25 min
3	1013,25	69,70	66,50	0,8130	0,8457	50	30 min - 40 min
4	1013,25	71,24	68,16	0,8206	0,8631	50	45 min - 55 min
5	1013,25	72,26	69,47	0,8270	0,8723	50	1h 00 min - 1h 10 min
6	1013,25	73,49	70,26	0,8318	0,8847	50	1h 15 min - 1h 25 min
7	1013,25	74,71	71,55	0,8363	0,8971	50	1h 30 min - 1h 40 min
8	1013,25	75,64	72,24	0,8393	0,9072	50	1h 45 min - 1h 55 min
9	1013,25	76,56	73,42	0,8427	0,9146	50	2h 00 min - 2h 15 min

Versuch 30.12.2008 (Versuch D)

Vorlage Wasser- Zugabe Methanol							
Nr.	Druck	T _{vap}	T _{liq}	Dichte _{vap}	Dichte _{liq}	P _{Heater}	Betrachtungszeitraum (Anfang-Ende)
[-]	[mbar]	[C]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[%]	[hh: min]
1	1013,25	100,00	100,00	0,9970	0,9970	50	0 min - 10 min
2	1013,25	93,27	89,72	0,9368	0,9840	50	10 min - 20 min
3	1013,25	85,05	81,56	0,8906	0,9650	50	25 min - 35 min
4	1013,25	82,79	79,02	0,8750	0,9546	50	40 min - 50 min
5	1013,25	81,04	77,05	0,8657	0,9458	50	55 min - 1h 05 min
6	1013,25	79,90	75,41	0,8589	0,9396	50	1h 10 min - 1h 20 min
7	1013,25	79,49	75,06	0,8549	0,9368	50	1h 25 min - 1h 35 min
8	1013,25	79,15	75,18	0,8542	0,9347	50	1h 40 min - 1h 50 min
9	1013,25	78,62	74,63	0,8528	0,9312	50	1h 55 min - 2h 05 min

Vorlage Methanol- Zugabe Wasser							
Nr.	Druck	T _{vap}	T _{liq}	Dichte _{vap}	Dichte _{liq}	P _{Heater}	Betrachtungszeitraum (Anfang-Ende)
[-]	[mbar]	[C]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[%]	[hh: min]
1	1013,25	64,50	64,50	0,7863	0,7863	50	0 min - 10 min
2	1013,25	68,24	65,30	0,8142	0,8437	50	10 min - 20 min
3	1013,25	70,03	66,73	0,8200	0,8495	50	25 min - 35 min
4	1013,25	71,31	67,94	0,8234	0,8618	50	40 min - 50 min
5	1013,25	72,63	69,00	0,8281	0,8783	50	55 min - 1h 05 min
6	1013,25	73,70	69,44	0,8333	0,8904	50	1h 10 min - 1h 20 min
7	1013,25	74,70	69,89	0,8376	0,8989	50	1h 25 min - 1h 35 min
8	1013,25	75,47	70,42	0,8395	0,9061	50	1h 40 min - 1h 50 min
9	1013,25	76,39	71,09	0,8427	0,9142	50	1h 55 min - 2h 05 min

Versuch 31.12.2008 (Versuch E)

Vorlage Wasser- Zugabe Methanol							
Nr.	Druck	T _{vap}	T _{liq}	Dichte _{vap}	Dichte _{liq}	P _{Heater}	Betrachtungszeitraum (Anfang-Ende)
[-]	[mbar]	[C]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[%]	[hh: min]
1	1013,25	100,00	100,00	0,9970	0,9970	50	0 min - 10 min
2	1013,25	93,57	89,73	0,9374	0,9843	50	10 min - 20 min
3	1013,25	88,48	82,12	0,9087	0,9744	50	25 min - 35 min
4	1013,25	85,06	78,96	0,8863	0,9630	50	40 min - 50 min
5	1013,25	82,73	76,97	0,8756	0,9543	50	55 min - 1h 05 min
6	1013,25	81,05	76,12	0,8649	0,9463	50	1h 10 min - 1h 20 min
7	1013,25	79,64	74,93	0,8600	0,9402	50	1h 25 min - 1h 35 min
8	1013,25	79,18	74,99	0,8561	0,9349	50	1h 40 min - 1h 50 min
9	1013,25	77,84	73,40	0,8516	0,9266	50	1h 55 min - 2h 05 min

Vorlage Methanol- Zugabe Wasser							
Nr.	Druck	T _{vap}	T _{liq}	Dichte _{vap}	Dichte _{liq}	P _{Heater}	Betrachtungszeitraum (Anfang-Ende)
[-]	[mbar]	[C]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[%]	[hh: min]
1	1013,25	64,50	64,50	0,7863	0,7863	50	0 min - 10 min
2	1013,25	67,55	64,98	0,8079	0,8315	50	10 min - 20 min
3	1013,25	69,38	66,16	0,8127	0,8412	50	25 min - 35 min
4	1013,25	70,77	67,20	0,8176	0,8568	50	40 min - 50 min
5	1013,25	72,30	68,95	0,8226	0,8709	50	55 min - 1h 05 min
6	1013,25	73,47	70,45	0,8301	0,8842	50	1h 10 min - 1h 20 min
7	1013,25	74,51	71,48	0,8331	0,8953	50	1h 25 min - 1h 35 min
8	1013,25	75,51	72,50	0,8375	0,9060	50	1h 40 min - 1h 50 min
9	1013,25	76,50	73,44	0,8398	0,9137	50	1h 55 min - 2h 05 min

Tabellen Versuchsauswertung

Versuch 29.09.2008			
Molanteile (MeOH)			
Nr.	T _{vap}	y	x
[-]	[C]	[-]	[-]
1	64,50	1,00	1,00
2	67,46	0,92	0,80
3	69,01	0,86	0,73
4	70,84	0,83	0,62
5	72,85	0,77	0,53
6	74,49	0,75	0,45
7	75,41	0,74	0,40
8	76,41	0,71	0,36
9	77,33	0,69	0,33
10	77,50	0,69	0,31
11	78,56	0,67	0,27
12	79,47	0,65	0,25
13	80,76	0,62	0,22
14	82,48	0,58	0,18
15	84,88	0,51	0,14
16	88,45	0,41	0,09
17	92,45	0,28	0,05
18	100,00	0,00	0,00

Versuch 20.12.2008			
Molanteile (MeOH)			
Nr.	T _{vap}	y	x
[-]	[C]	[-]	[-]
1	64,50	1,00	1,00
2	68,88	0,75	0,62
3	70,85	0,81	0,61
4	71,63	0,79	0,58
5	72,36	0,78	0,54
6	73,91	0,75	0,45
7	75,25	0,71	0,40
8	76,00	0,71	0,37
9	77,30	0,68	0,32
10	78,24	0,64	0,29
11	79,42	0,63	0,25
12	80,13	0,61	0,22
13	81,41	0,59	0,20
14	83,33	0,54	0,16
15	85,21	0,49	0,13
16	88,52	0,39	0,09
17	93,76	0,23	0,04
18	100,00	0,00	0,00

Versuch 29.12.2008			
Molanteile (MeOH)			
Nr.	T _{vap}	y	x
[-]	[C]	[-]	[-]
1	64,50	1,00	1,00
2	67,88	0,87	0,74
3	69,70	0,84	0,68
4	71,24	0,80	0,59
5	72,26	0,77	0,55
6	73,49	0,74	0,49
7	74,71	0,72	0,43
8	75,64	0,71	0,38
9	76,56	0,69	0,35
10	77,63	0,66	0,30
11	78,78	0,64	0,26
12	79,72	0,62	0,24
13	81,07	0,58	0,20
14	82,88	0,56	0,17
15	85,36	0,49	0,12
16	88,45	0,39	0,08
17	94,08	0,22	0,04
18	100,00	0,00	0,00

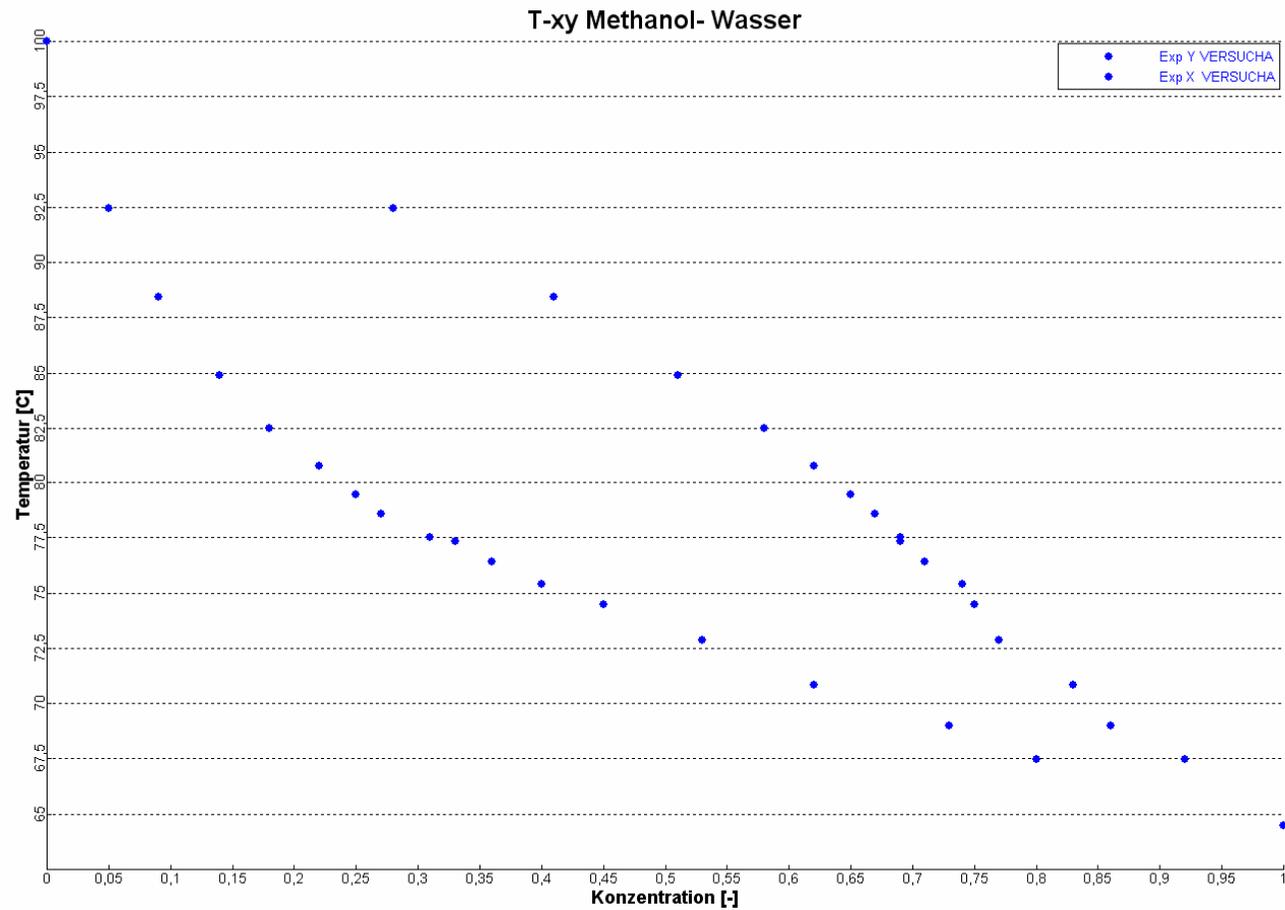
Versuch 30.12.2008			
Molanteile (MeOH)			
Nr.	T _{vap}	y	x
[-]	[C]	[-]	[-]
1	64,50	1,00	1,00
2	68,24	0,84	0,69
3	70,03	0,81	0,66
4	71,31	0,79	0,60
5	72,63	0,76	0,52
6	73,70	0,74	0,46
7	74,70	0,72	0,42
8	75,47	0,71	0,39
9	76,39	0,69	0,35
10	78,62	0,64	0,27
11	79,15	0,63	0,25
12	79,49	0,63	0,25
13	79,90	0,61	0,23
14	81,04	0,58	0,21
15	82,79	0,53	0,17
16	85,05	0,46	0,12
17	93,27	0,25	0,05
18	100,00	0,00	0,00

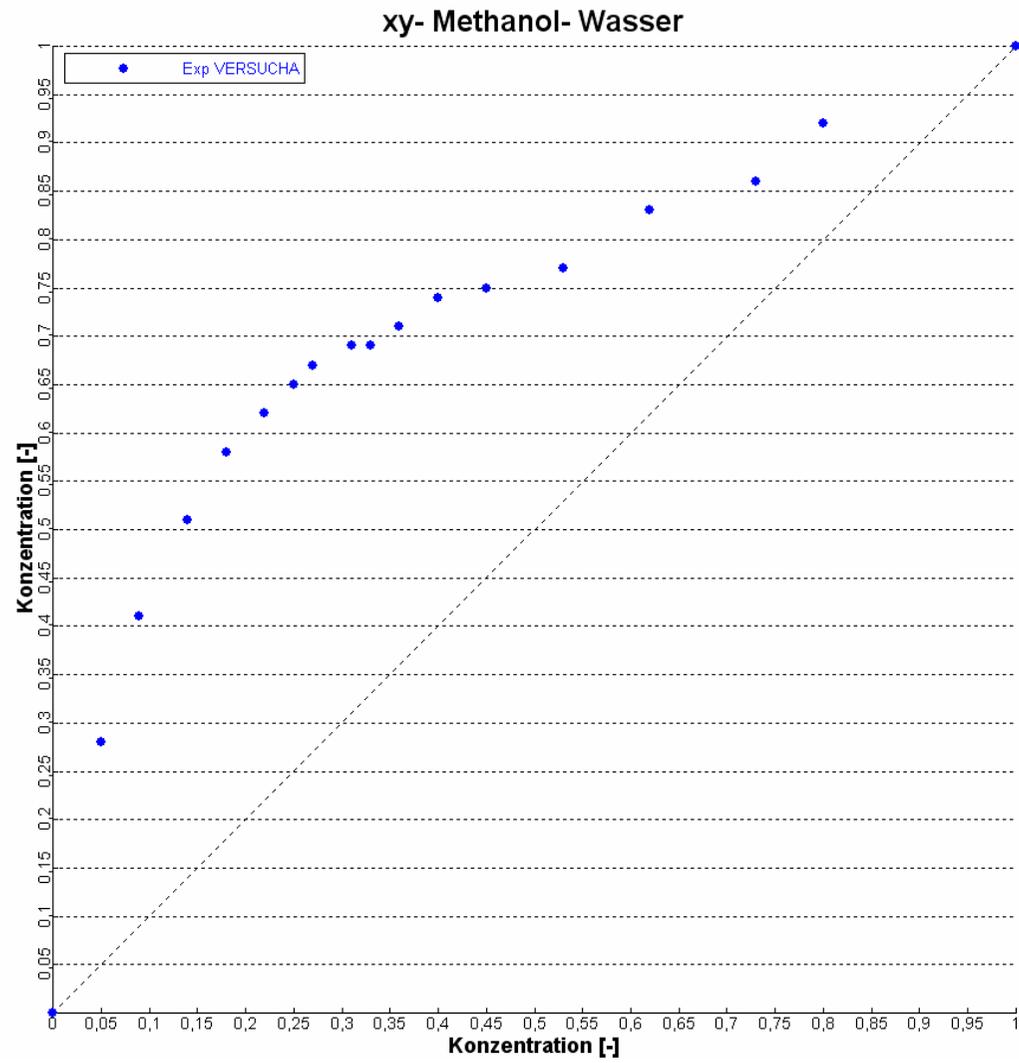
Versuch 31.12.2008			
Molanteile (MeOH)			
Nr.	T _{vap}	y	x
[-]	[C]	[-]	[-]
1	64,50	1,00	1,00
2	67,55	0,87	0,75
3	69,38	0,84	0,70
4	70,77	0,82	0,62
5	72,30	0,79	0,55
6	73,47	0,75	0,49
7	74,51	0,74	0,44
8	75,51	0,72	0,39
9	76,50	0,70	0,35
10	77,84	0,65	0,29
11	79,18	0,62	0,25
12	79,64	0,61	0,23
13	81,05	0,58	0,20
14	82,73	0,53	0,17
15	85,06	0,48	0,13
16	88,48	0,37	0,08
17	93,57	0,24	0,05
18	100,00	0,00	0,00

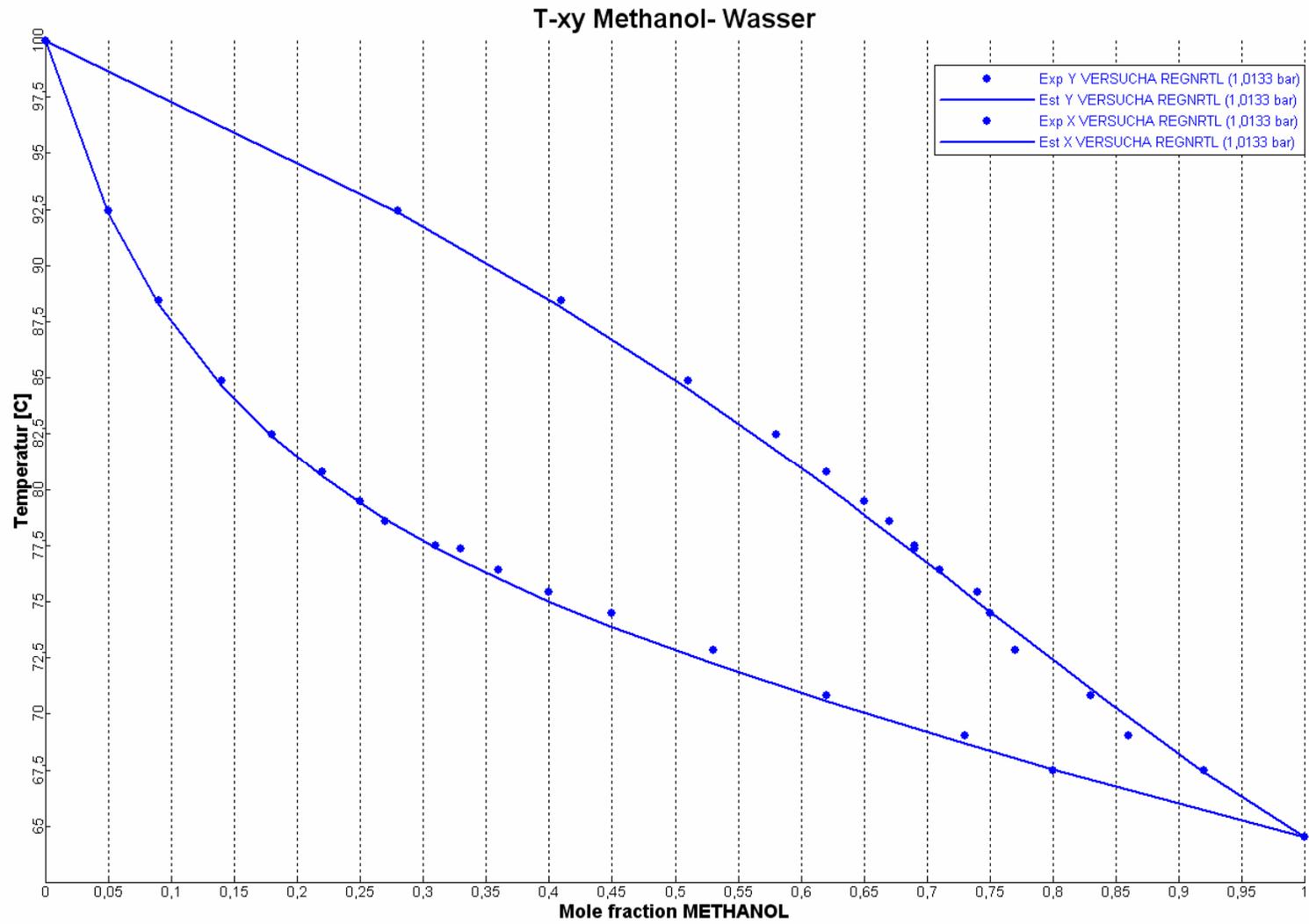
9.2. Diagramme Versuchsauswertung

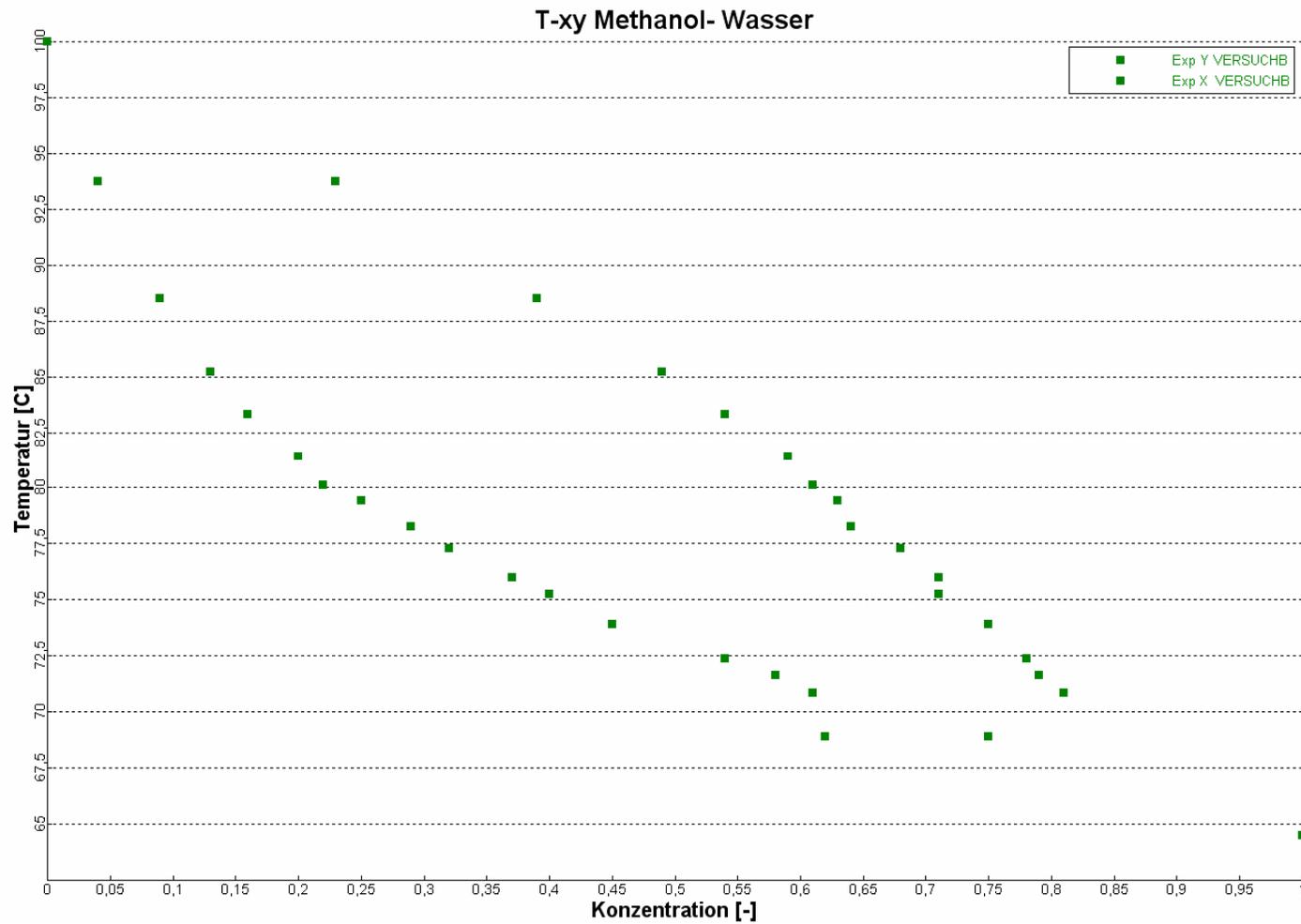
Bei allen Diagrammen ist mit der Konzentration die Konzentration MeOH zu verstehen. (Konzentration bezogen auf MeOH)

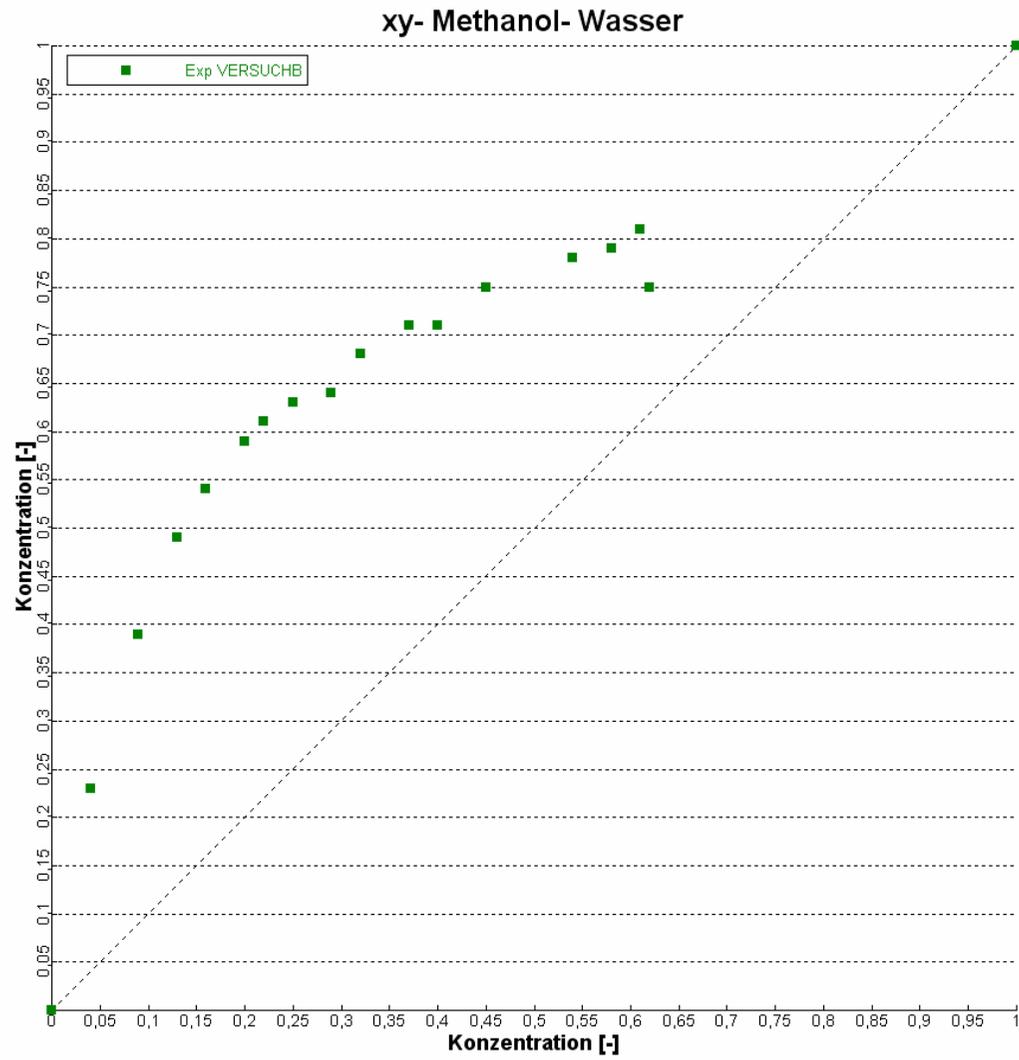
Versuch 29.09.2008 (Versuch A)

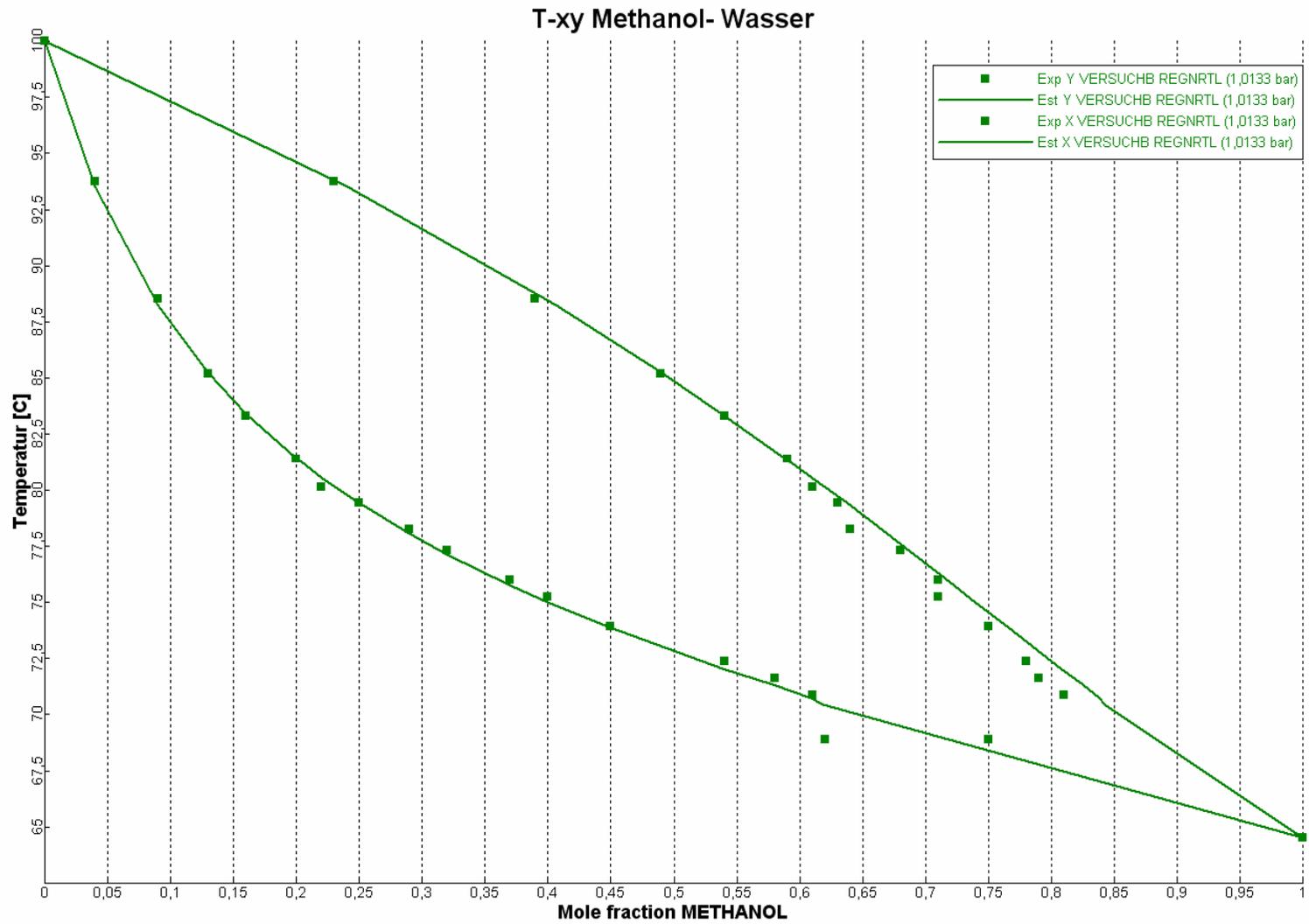


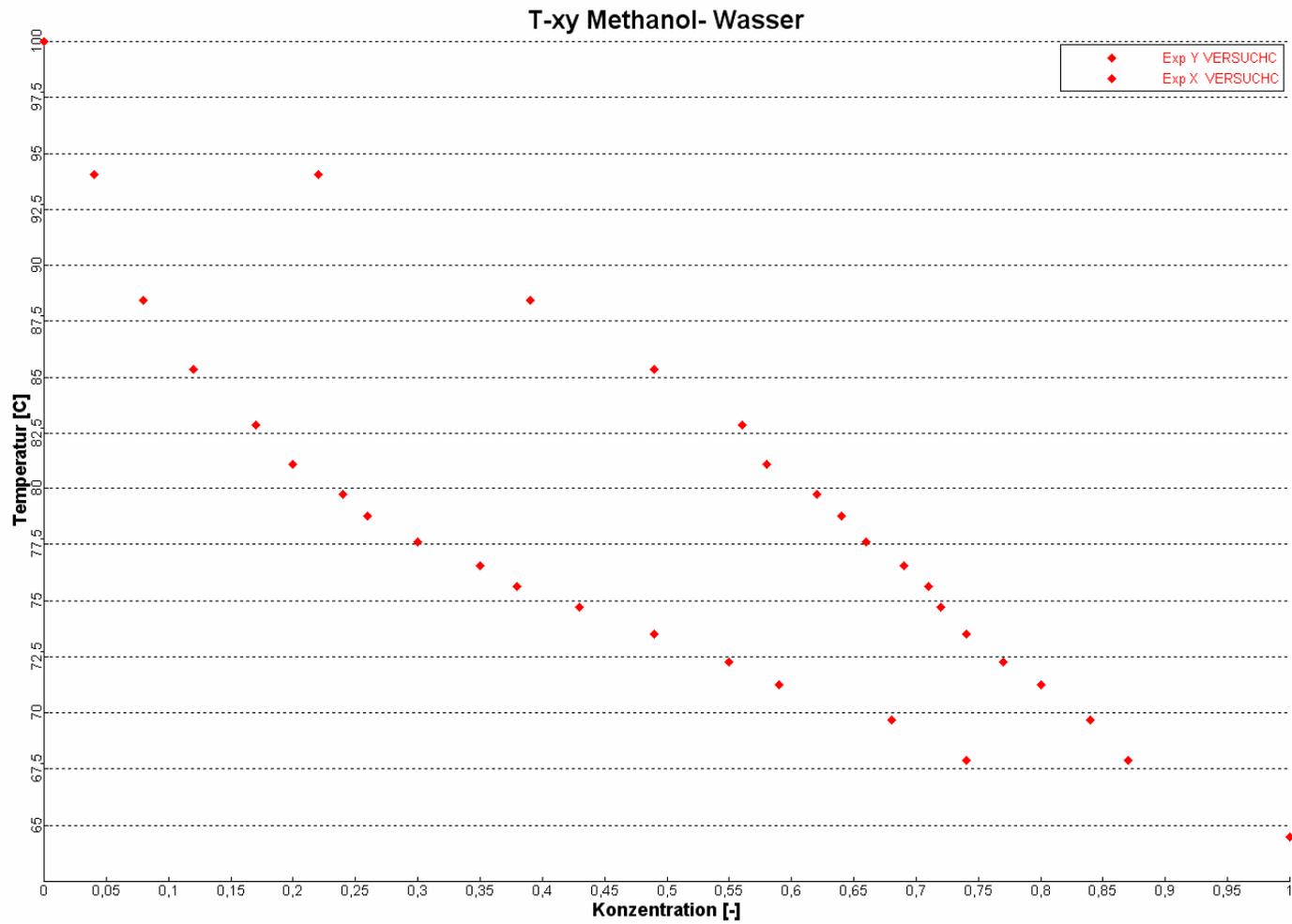


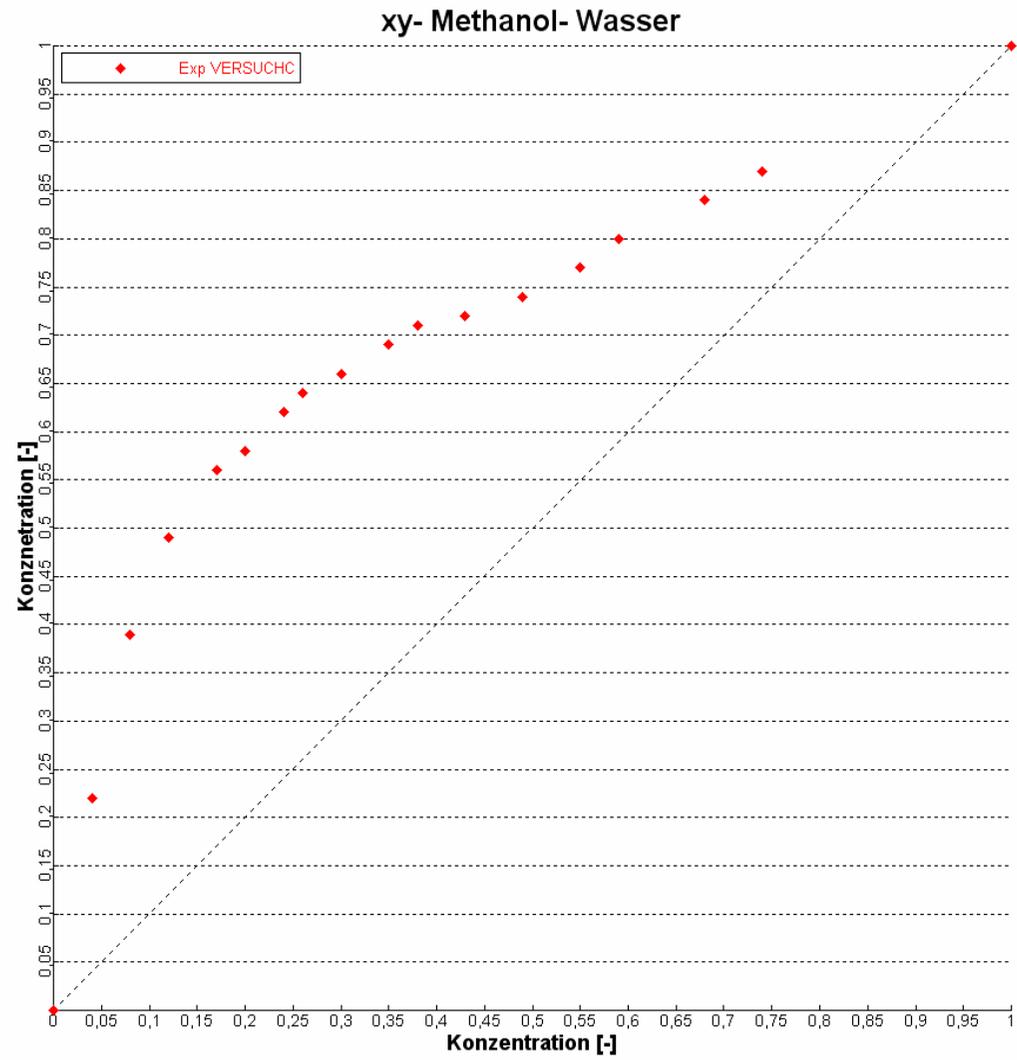


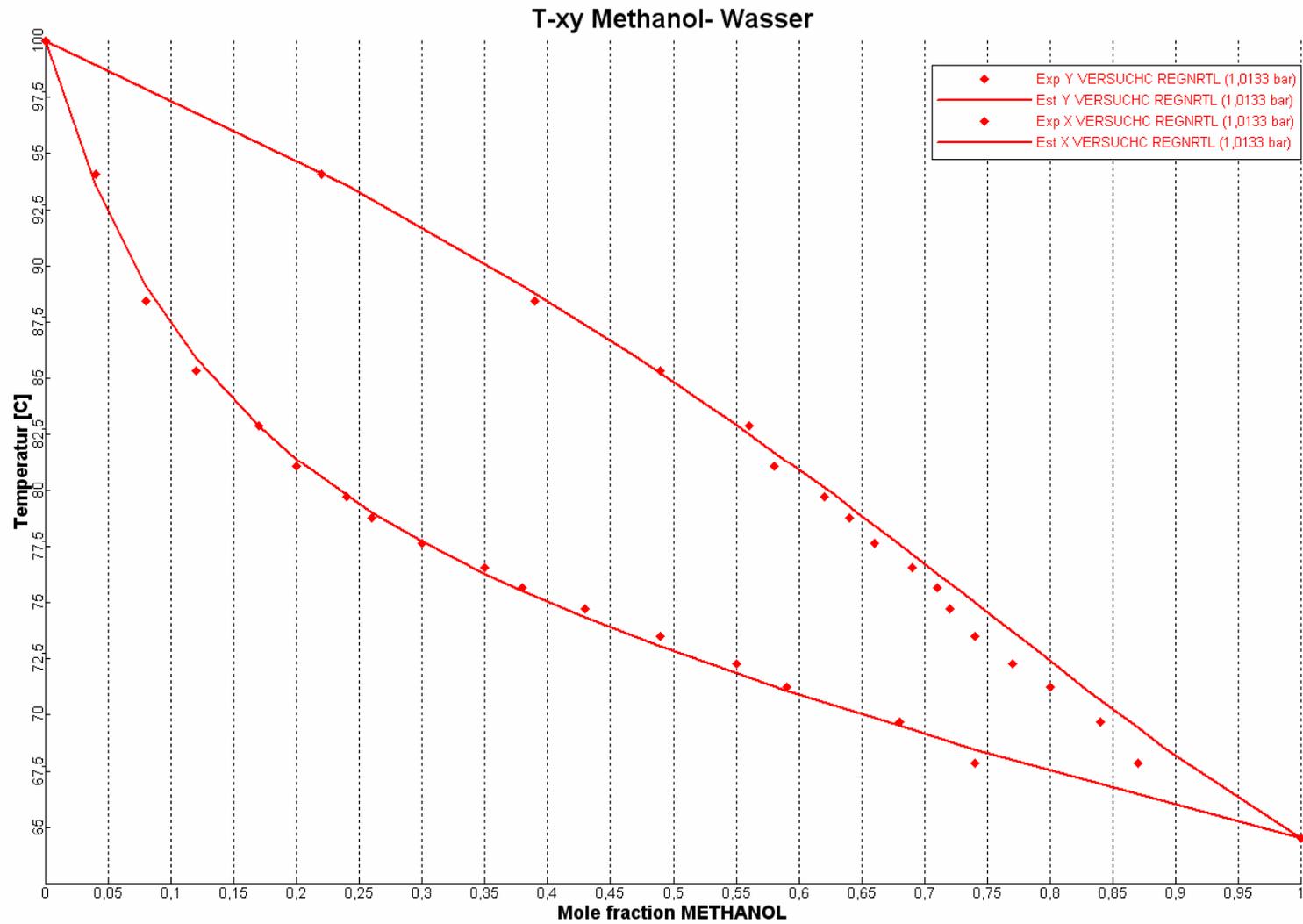
Versuch 20.12.2008 (Versuch B)



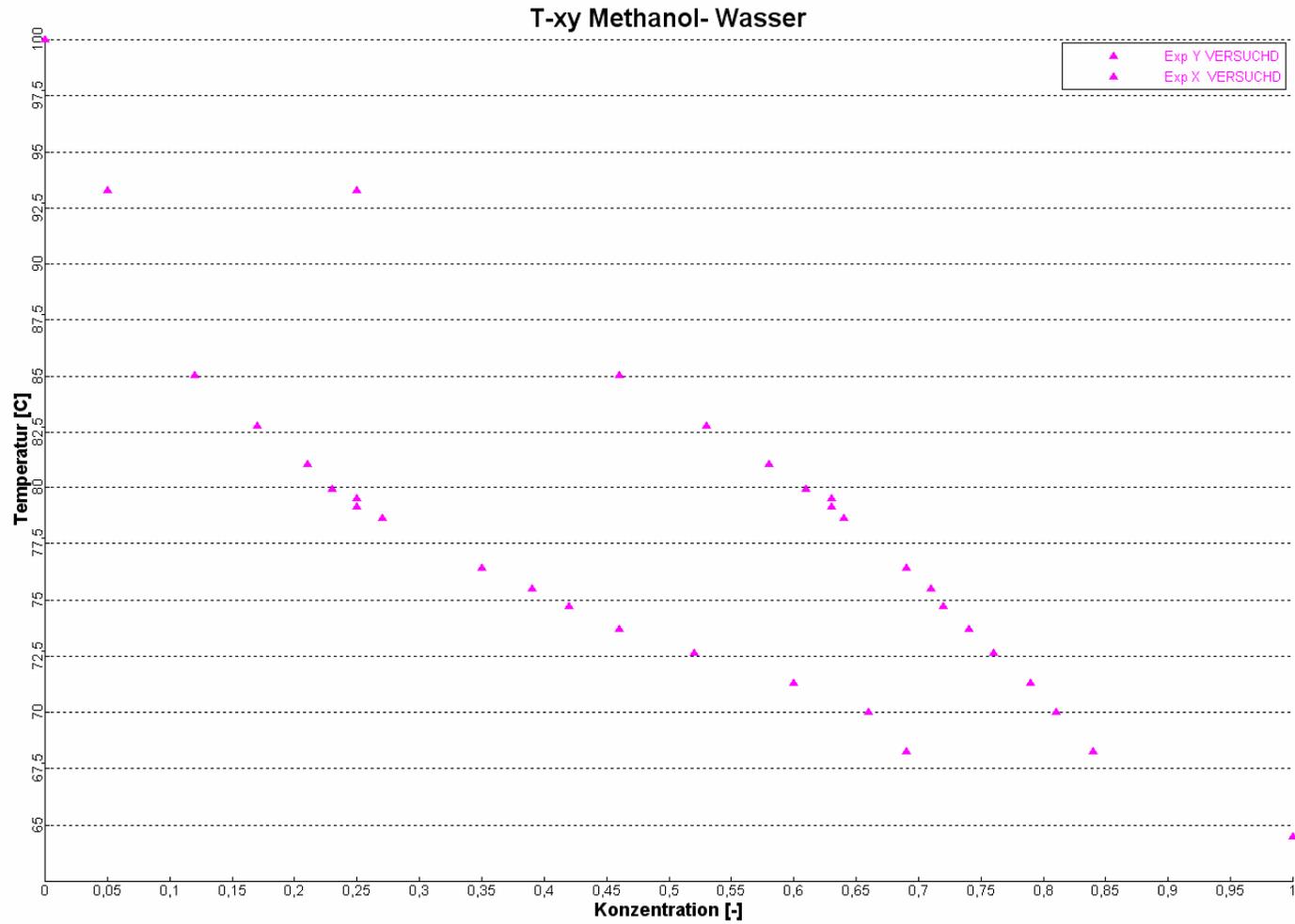


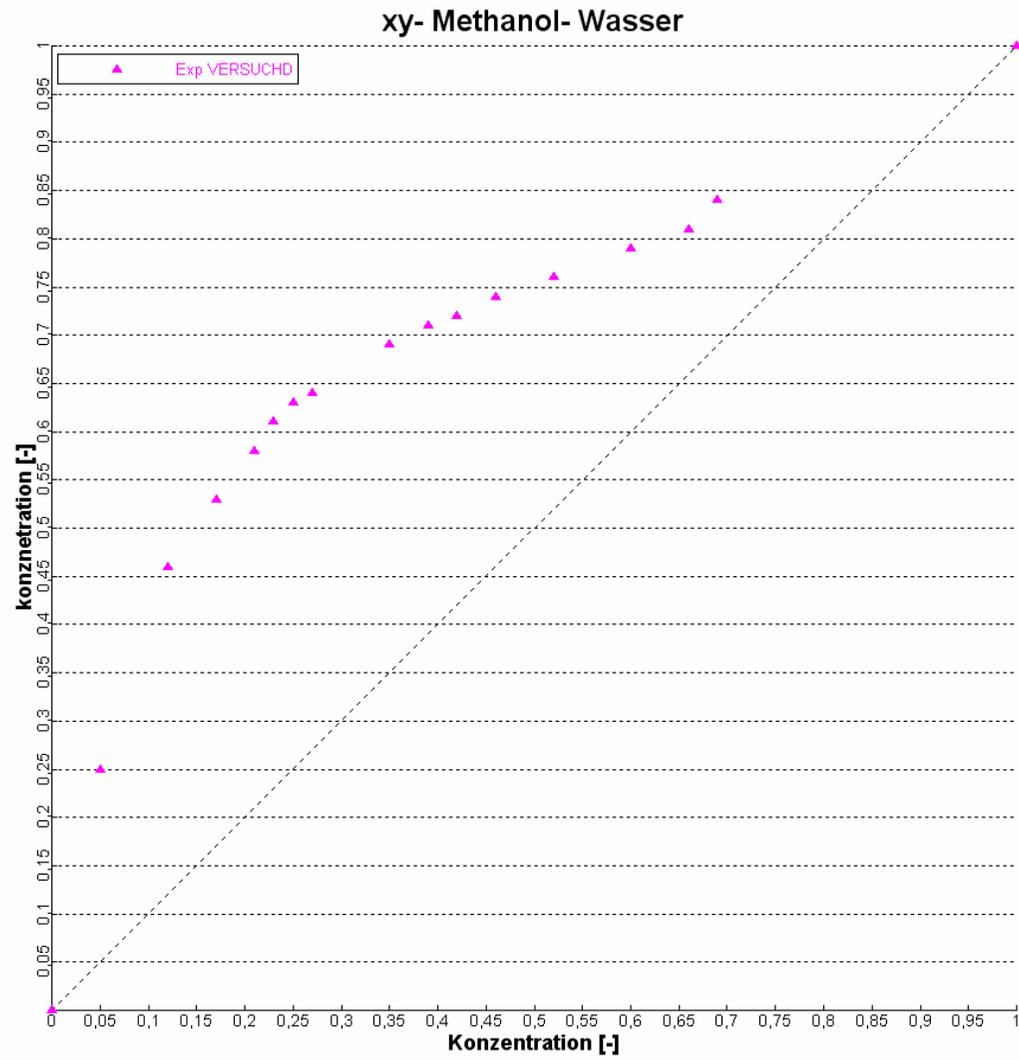
Versuch 29.12.2008 (Versuch C)

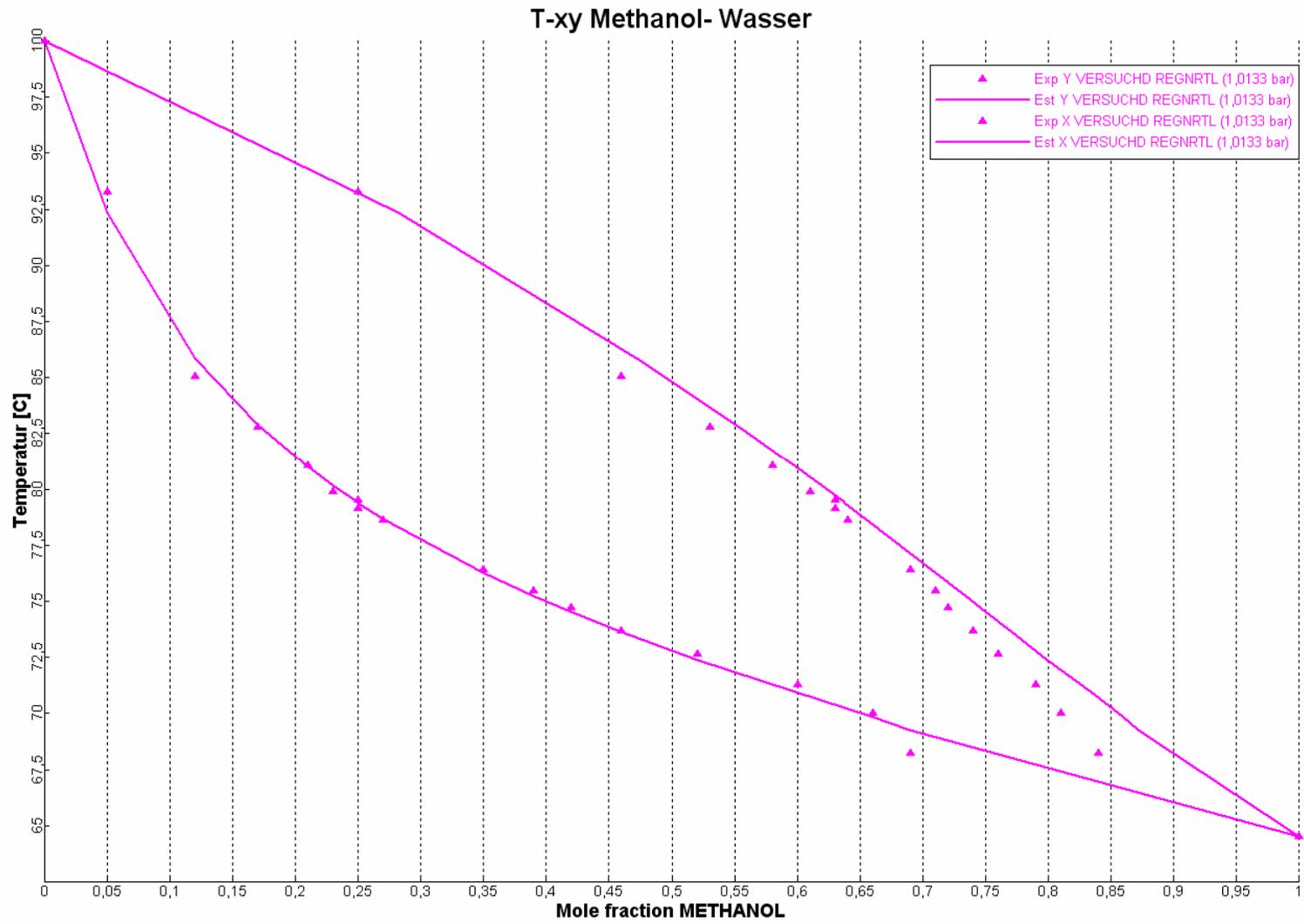


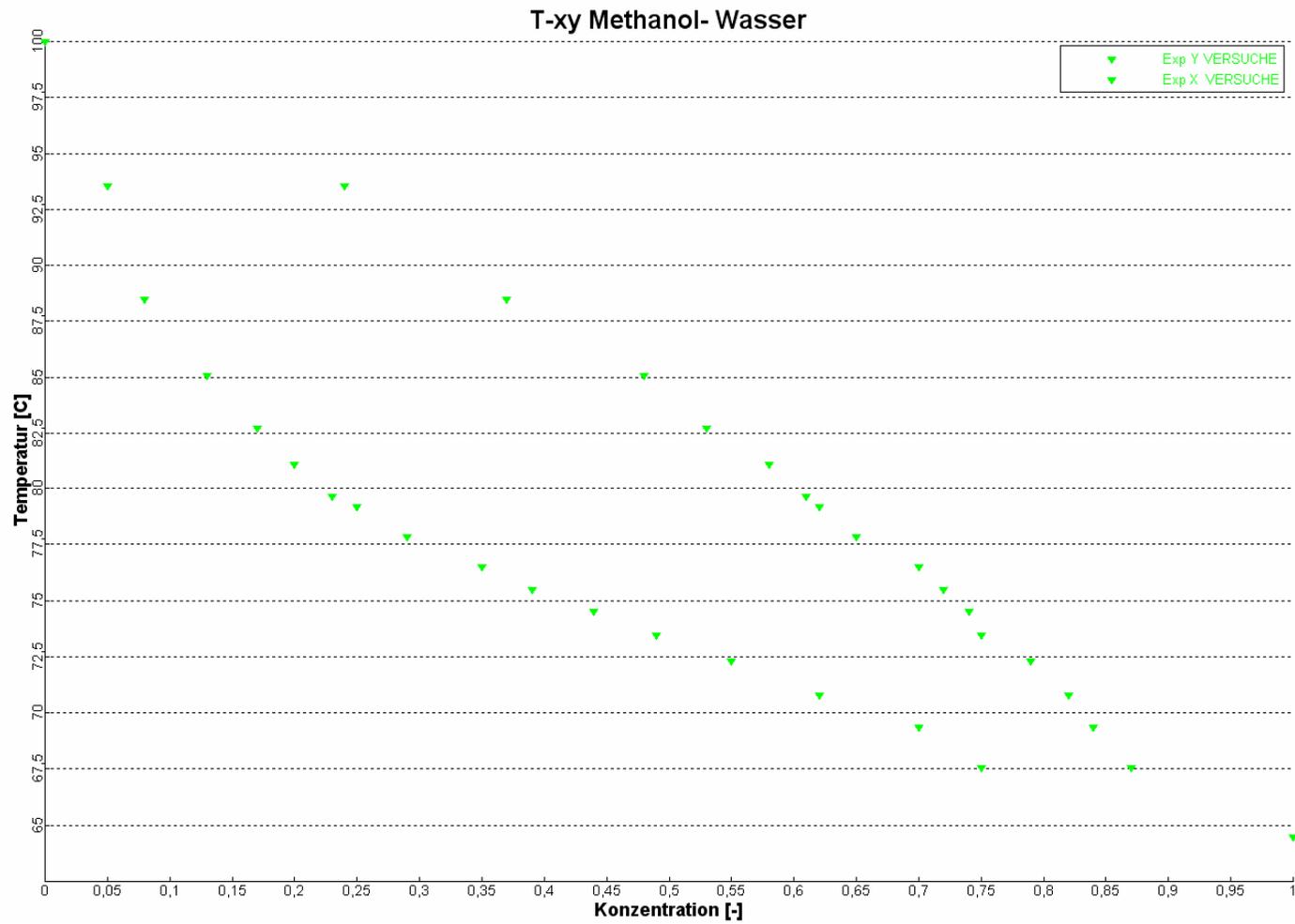


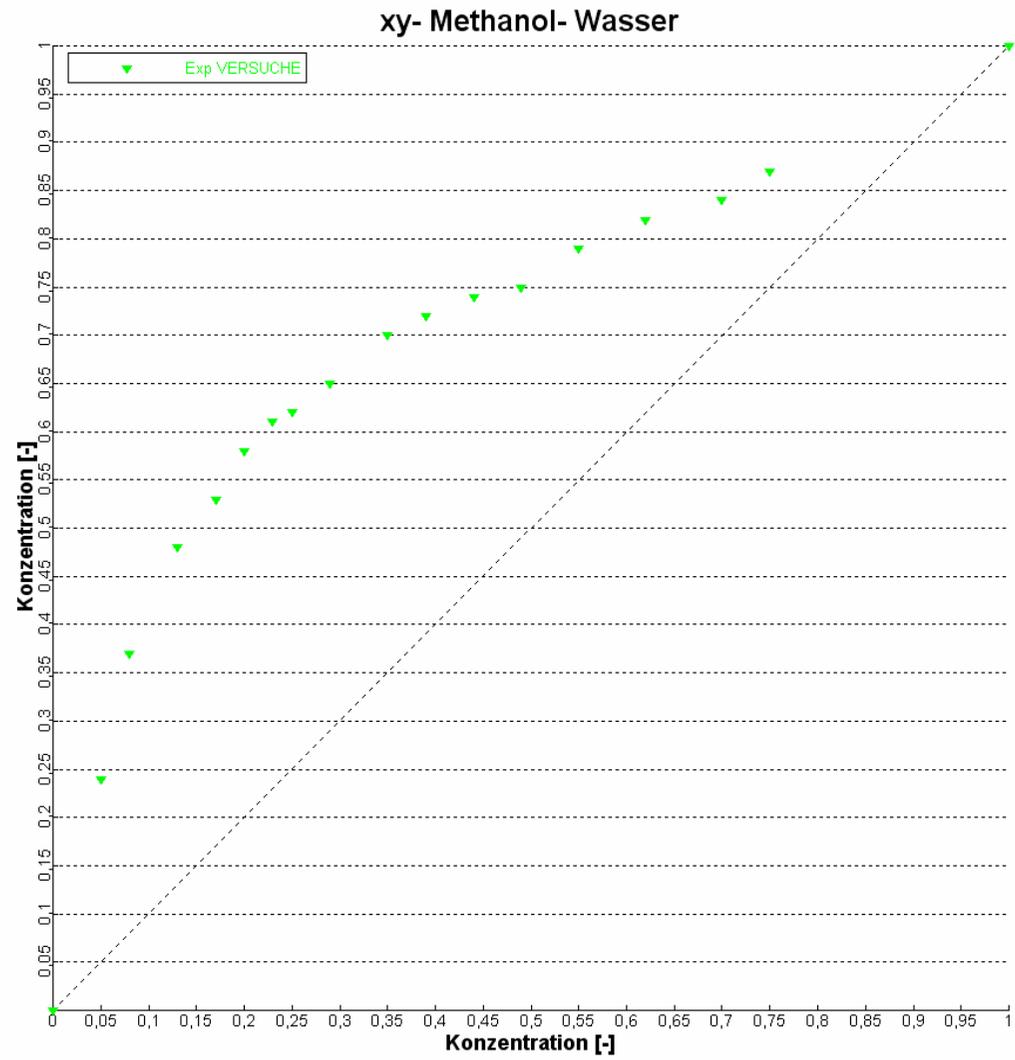
Versuch 30.12.2008 (Versuch D)

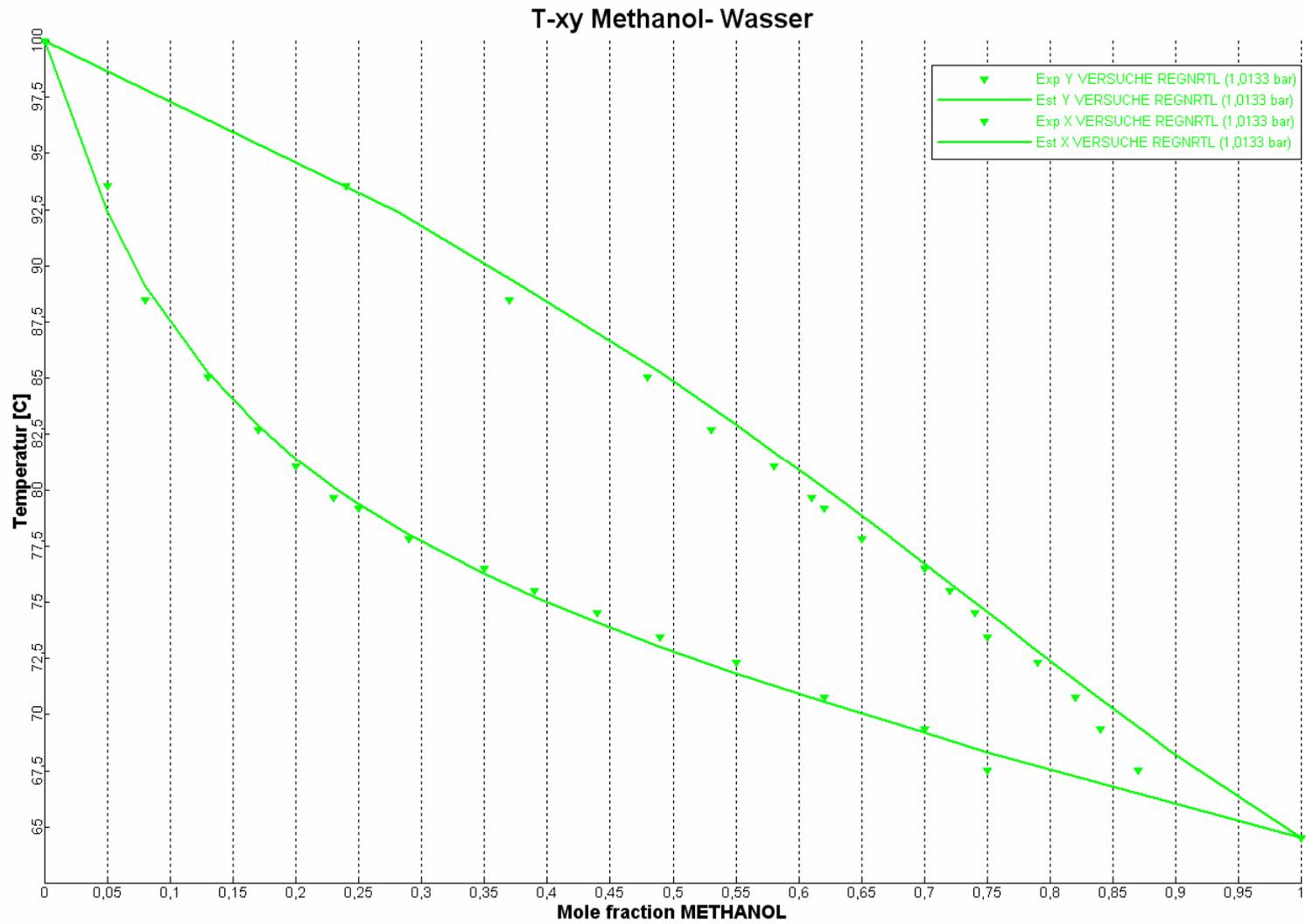


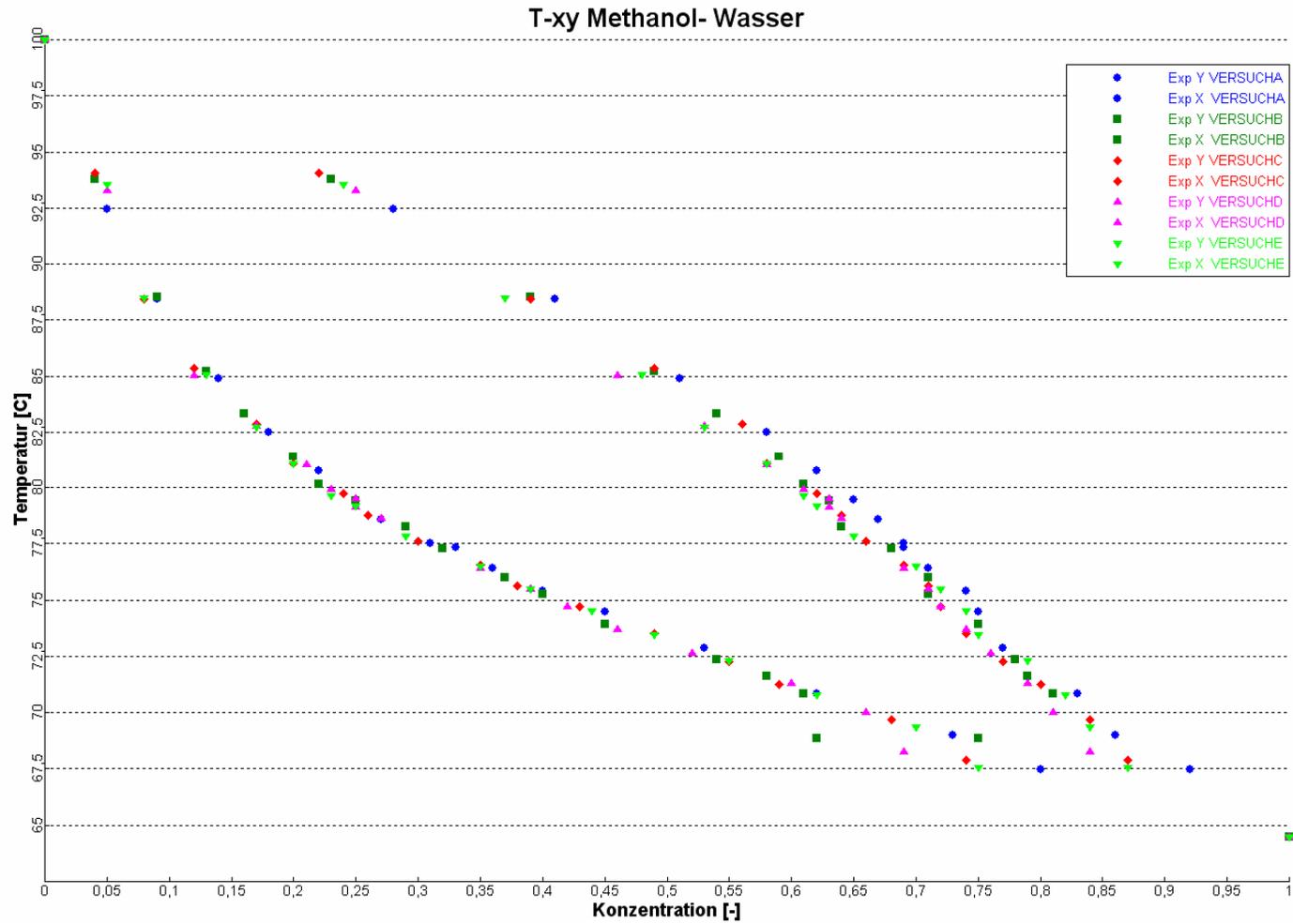


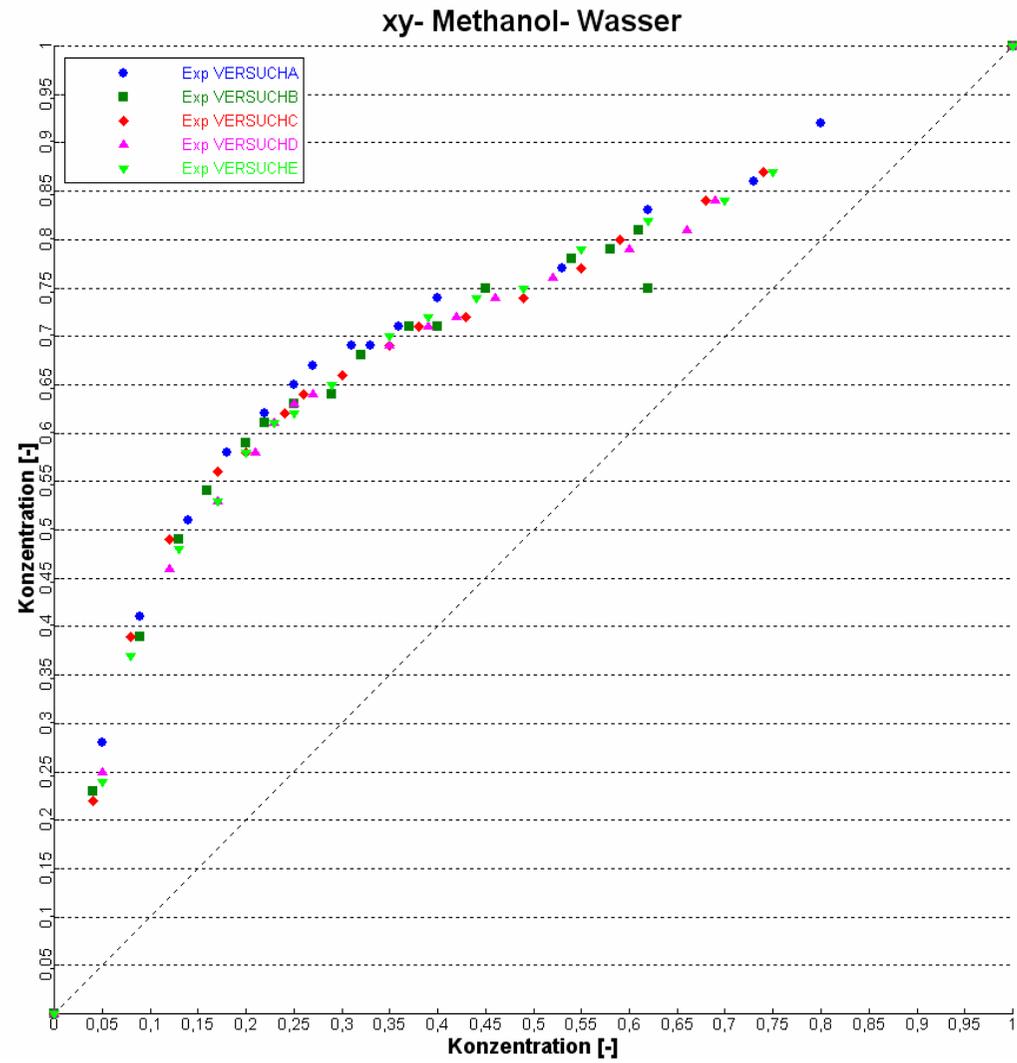


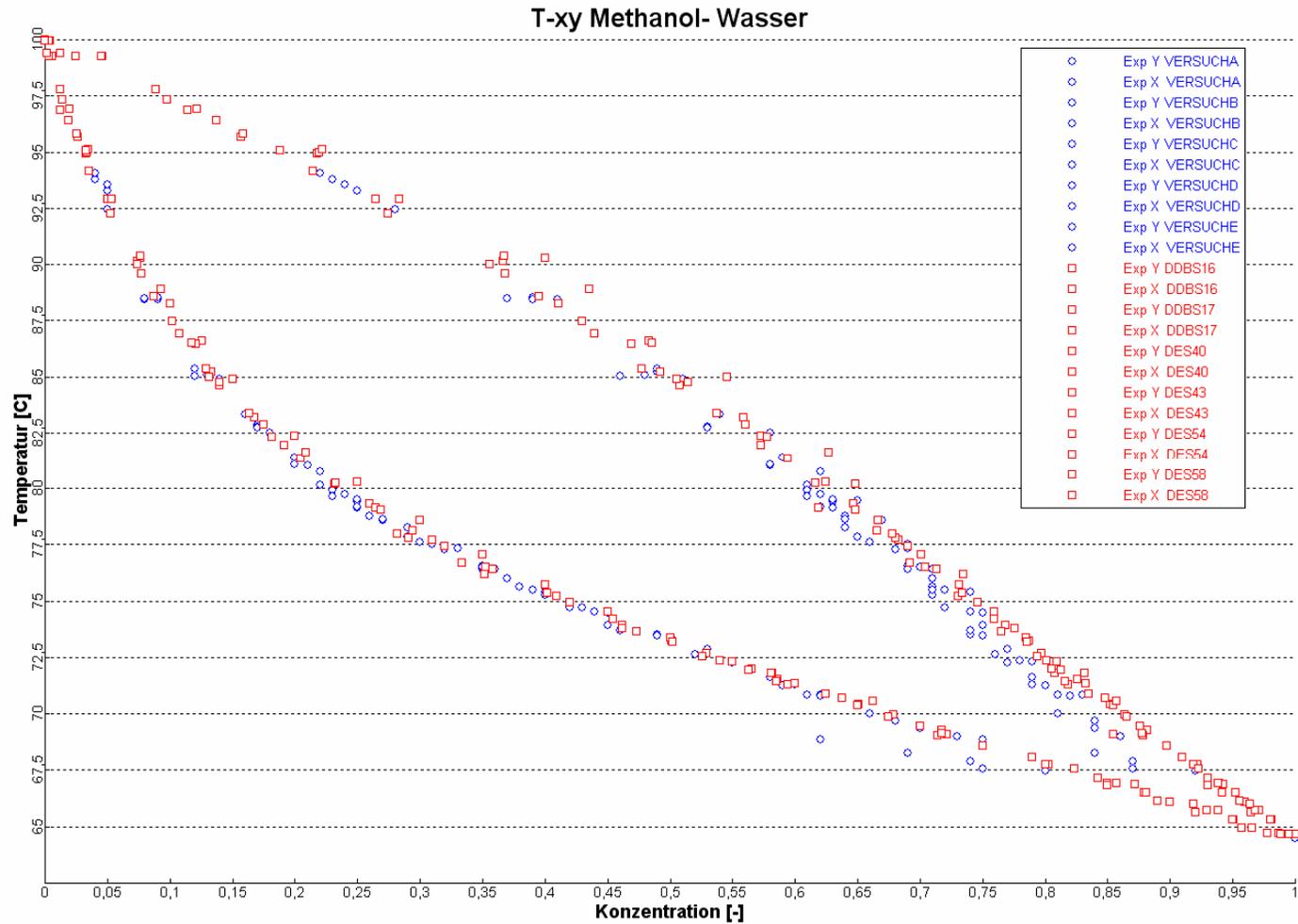
Versuch 31.12.2008 (Versuch E)

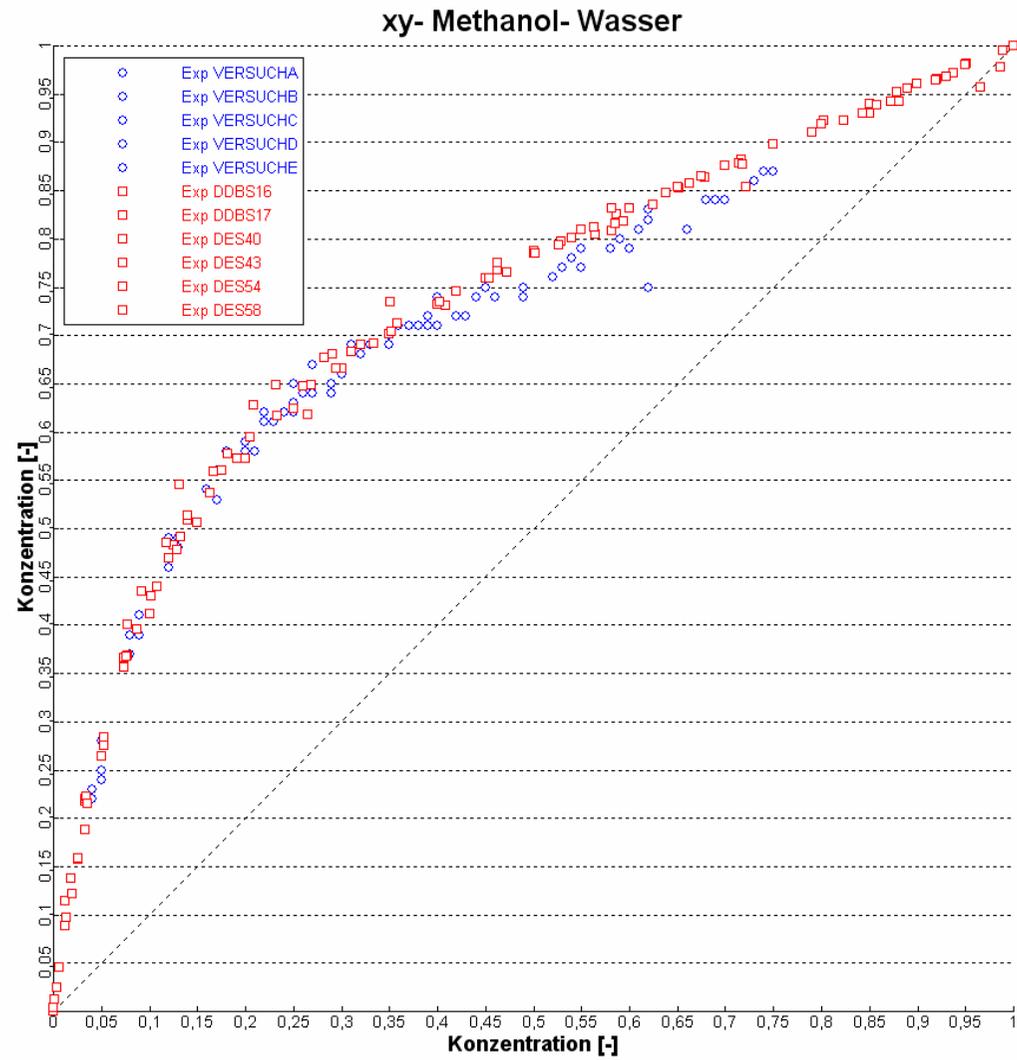




Txy- und xy- Diagramm aller Versuche



Txy- und xy- Diagramm aller Versuche vs. Literaturdaten



9.3. Tabellen Fehlerabschätzung

Fehlerabschätzung Dichten

Versuch 29.09.2008					
Nr.	T _{vap}	Dichte vap	Dichte liq	Dichte vap neu	Dichte liq neu
[-]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]
1	64,50	786,3	786,3	-	-
2	67,46	799,3	821,6	805,7	827,3
3	69,01	809,5	834,2	815,5	839,5
4	70,84	816,3	857,0	822,1	861,5
5	72,85	826,2	876,1	831,7	880,0
6	74,49	830,7	893,3	836,1	896,6
7	75,41	833,1	902,2	838,4	905,3
8	76,41	838,2	911,2	843,3	914,0
9	77,33	842,2	918,7	847,2	921,2
10	77,50	841,9	921,7	846,9	924,1
11	78,56	847,7	930,2	852,5	932,4
12	79,47	851,7	935,8	856,4	937,8
13	80,76	857,2	943,3	861,7	945,0
14	82,48	865,9	952,1	870,1	953,5
15	84,88	879,3	961,8	883,1	962,9
16	88,45	901,9	973,4	905,0	974,2
17	92,45	929,8	983,1	932,0	983,5
18	100,00	997,0	997,0	-	-

Versuch 20.12.2008					
Nr.	T _{vap}	Dichte vap	Dichte liq	Dichte vap neu	Dichte liq neu
[-]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]
1	64,50	786,3	786,3	-	-
2	68,88	831,5	857,4	836,8	861,9
3	70,85	820,0	859,6	825,7	864,0
4	71,63	822,8	866,2	828,4	870,4
5	72,36	824,4	873,0	830,0	877,0
6	73,91	829,8	892,2	835,2	895,6
7	75,25	838,6	902,4	843,7	905,5
8	76,00	838,0	909,4	843,1	912,2
9	77,30	844,2	920,1	849,1	922,6
10	78,24	853,5	927,9	858,1	930,1
11	79,42	855,5	936,4	860,1	938,4
12	80,13	858,8	942,1	863,3	943,9
13	81,41	863,2	948,0	867,5	949,6
14	83,33	873,5	956,7	877,5	958,0
15	85,21	883,5	963,7	887,2	964,8
16	88,52	905,0	974,1	908,0	974,8
17	93,76	940,5	985,7	942,3	986,1
18	100,00	997,0	997,0	-	-

Versuch 29.12.2008					
Nr.	T _{vap}	Dichte vap	Dichte liq	Dichte vap neu	Dichte liq neu
[-]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]
1	64,50	786,3	786,3	-	-
2	67,88	808,6	832,2	814,7	837,5
3	69,70	813,0	845,7	818,9	850,6
4	71,24	820,6	863,1	826,3	867,4
5	72,26	827,0	872,3	832,5	876,3
6	73,49	831,8	884,7	837,1	888,3
7	74,71	836,3	897,1	841,5	900,3
8	75,64	839,3	907,2	844,4	910,1
9	76,56	842,7	914,6	847,7	917,3
10	77,63	847,9	924,8	852,7	927,1
11	78,78	852,9	932,5	857,5	934,6
12	79,72	857,9	938,1	862,4	940,0
13	81,07	864,6	946,3	868,9	947,9
14	82,88	870,1	954,8	874,2	956,2
15	85,36	883,3	964,5	887,0	965,5
16	88,45	905,6	974,2	908,5	974,9
17	94,08	941,3	986,6	943,1	986,9
18	100,00	997,0	997,0	-	-

Versuch 30.12.2008					
Nr.	T _{vap}	Dichte vap	Dichte liq	Dichte vap neu	Dichte liq neu
[-]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]
1	64,50	786,3	786,3	-	-
2	68,24	814,2	843,7	820,1	848,6
3	70,03	820,0	849,5	825,7	854,3
4	71,31	823,4	861,8	829,0	866,2
5	72,63	828,1	878,3	833,5	882,1
6	73,70	833,3	890,4	838,6	893,8
7	74,70	837,6	898,9	842,7	902,1
8	75,47	839,5	906,1	844,6	909,0
9	76,39	842,7	914,2	847,7	916,9
10	78,62	852,8	931,2	857,5	933,3
11	79,15	854,2	934,7	858,8	936,7
12	79,49	854,9	936,8	859,5	938,7
13	79,90	858,9	939,6	863,4	941,5
14	81,04	865,7	945,8	869,9	947,5
15	82,79	875,0	954,6	878,9	956,0
16	85,05	890,6	965,0	894,0	966,0
17	93,27	936,8	984,0	938,7	984,4
18	100,00	997,0	997,0	-	-

Versuch 31.12.2008					
Nr.	T _{vap}	Dichte vap	Dichte liq	Dichte vap neu	Dichte liq neu
[-]	[C]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]	[kg/dm ³]
1	64,50	786,3	786,3	-	-
2	67,55	807,9	831,5	814,0	836,8
3	69,38	812,7	841,2	818,6	846,2
4	70,77	817,6	856,8	823,4	861,3
5	72,30	822,6	870,9	828,2	875,0
6	73,47	830,1	884,2	835,5	887,8
7	74,51	833,1	895,3	838,4	898,6
8	75,51	837,5	906,0	842,6	908,9
9	76,50	839,8	913,7	844,9	916,4
10	77,84	851,6	926,6	856,3	928,9
11	79,18	856,1	934,9	860,6	936,9
12	79,64	860,0	940,2	864,4	942,0
13	81,05	864,9	946,3	869,2	947,9
14	82,73	875,6	954,3	879,5	955,7
15	85,06	886,3	963,0	889,9	964,1
16	88,48	908,7	974,4	911,5	975,1
17	93,57	937,4	984,3	939,3	984,7
18	100,00	997,0	997,0	-	-

Fehlerabschätzung Molanteile

Versuch 29.09.2008 (Versuch A)									
Nr.	T	x	y	x_{neu}	y_{neu}	Δx ($x - x_{neu}$)	Δy ($y - y_{neu}$)	$\Delta x/x$	$\Delta y/y$
[-]	[C]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[%]	[%]
1	64,50	1,000	1,000	1,000	1,000	0,0000	0,0000	0,00	0,00
2	67,46	0,797	0,921	0,768	0,884	0,0294	0,0372	3,69	4,04
3	69,01	0,733	0,863	0,706	0,829	0,0263	0,0332	3,59	3,85
4	70,84	0,620	0,825	0,599	0,794	0,0218	0,0309	3,52	3,75
5	72,85	0,529	0,773	0,510	0,745	0,0186	0,0282	3,52	3,64
6	74,49	0,447	0,750	0,431	0,723	0,0158	0,0271	3,54	3,61
7	75,41	0,405	0,738	0,390	0,712	0,0144	0,0265	3,55	3,59
8	76,41	0,363	0,713	0,350	0,687	0,0129	0,0254	3,56	3,56
9	77,33	0,328	0,693	0,316	0,668	0,0117	0,0246	3,56	3,55
10	77,50	0,314	0,694	0,303	0,670	0,0112	0,0246	3,56	3,55
11	78,56	0,275	0,666	0,265	0,642	0,0098	0,0235	3,56	3,53
12	79,47	0,250	0,646	0,241	0,623	0,0089	0,0228	3,55	3,52
13	80,76	0,216	0,619	0,208	0,598	0,0077	0,0218	3,54	3,52
14	82,48	0,178	0,577	0,171	0,557	0,0063	0,0203	3,53	3,51
15	84,88	0,136	0,513	0,131	0,495	0,0048	0,0181	3,51	3,52
16	88,45	0,088	0,406	0,085	0,392	0,0031	0,0144	3,49	3,55
17	92,45	0,050	0,277	0,048	0,267	0,0017	0,0098	3,51	3,56
18	100,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	0,00	0,00

Versuch 20.12.2008 (Versuch B)									
Nr.	T	x	y	x_{neu}	y_{neu}	Δx ($x - x_{neu}$)	Δy ($y - y_{neu}$)	$\Delta x/x$	$\Delta y/y$
[-]	[C]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[%]	[%]
1	64,50	1,000	1,000	1,000	1,000	0,0000	0,0000	0,00	0,00
2	68,88	0,618	0,746	0,597	0,719	0,0217	0,0269	3,52	3,60
3	70,85	0,608	0,806	0,586	0,776	0,0214	0,0298	3,52	3,70
4	71,63	0,576	0,791	0,556	0,762	0,0202	0,0291	3,51	3,67
5	72,36	0,543	0,783	0,524	0,754	0,0191	0,0286	3,52	3,66
6	73,91	0,452	0,755	0,436	0,728	0,0160	0,0273	3,54	3,61
7	75,25	0,404	0,711	0,389	0,685	0,0143	0,0253	3,55	3,56
8	76,00	0,371	0,714	0,358	0,688	0,0132	0,0254	3,56	3,57
9	77,30	0,321	0,683	0,310	0,659	0,0114	0,0242	3,56	3,54
10	78,24	0,285	0,637	0,275	0,615	0,0102	0,0224	3,56	3,52
11	79,42	0,247	0,628	0,238	0,606	0,0088	0,0221	3,55	3,52
12	80,13	0,221	0,612	0,214	0,590	0,0078	0,0215	3,54	3,52
13	81,41	0,195	0,590	0,189	0,570	0,0069	0,0207	3,53	3,51
14	83,33	0,158	0,541	0,152	0,522	0,0055	0,0190	3,52	3,52
15	85,21	0,128	0,493	0,124	0,476	0,0045	0,0174	3,50	3,53
16	88,52	0,085	0,392	0,082	0,378	0,0030	0,0139	3,49	3,55
17	93,76	0,040	0,229	0,038	0,220	0,0014	0,0081	3,54	3,55
18	100,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	0,00	0,00

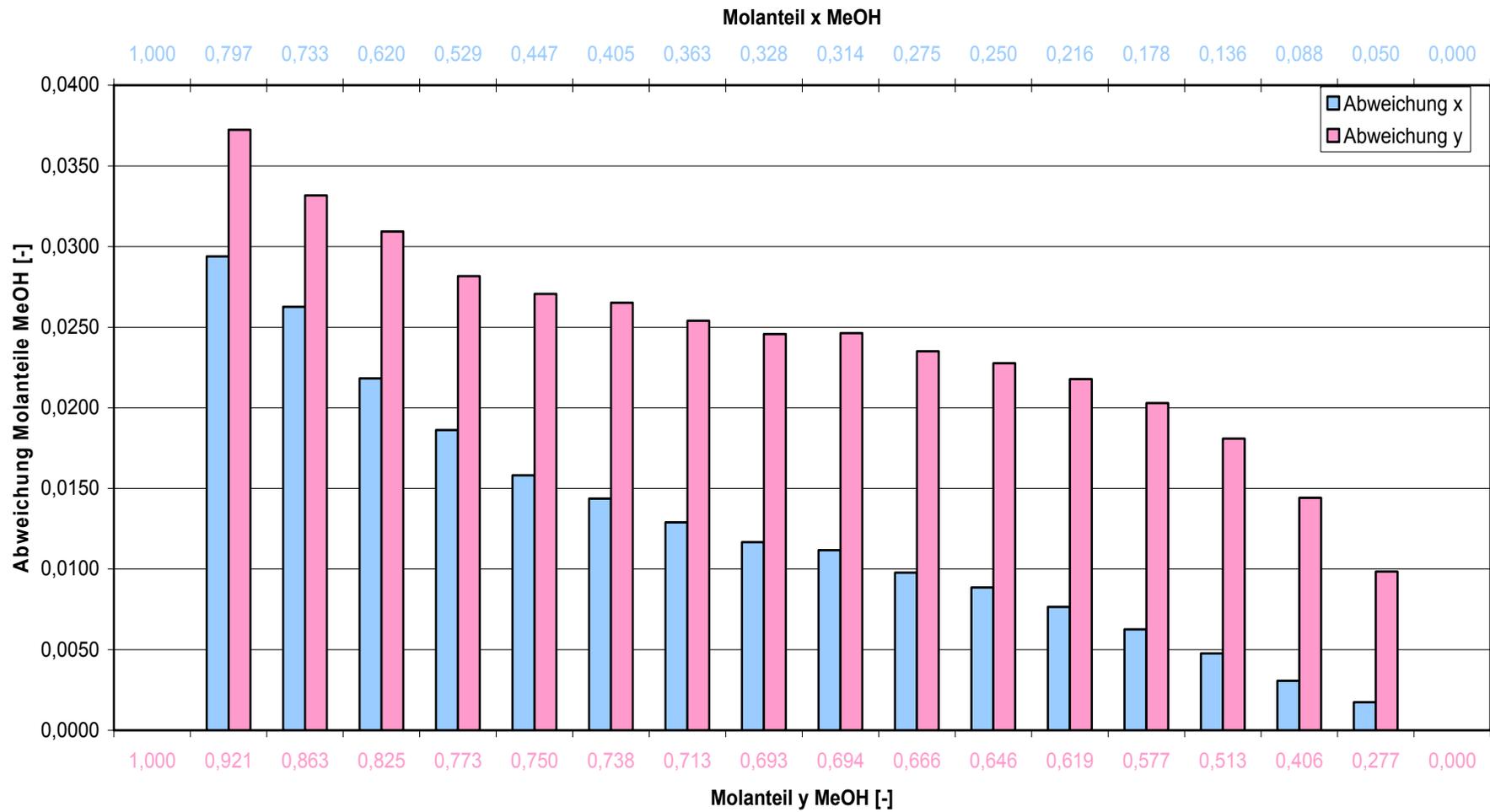
Versuch 29.12.2008 (Versuch C)									
Nr.	T	x	y	x_{neu}	y_{neu}	Δx ($x - x_{neu}$)	Δy ($y - y_{neu}$)	$\Delta x/x$	$\Delta y/y$
[-]	[C]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[%]	[%]
1	64,50	1,000	1,000	1,000	1,000	0,0000	0,0000	0,00	0,00
2	67,88	0,743	0,868	0,716	0,834	0,0267	0,0335	3,60	3,86
3	69,70	0,675	0,843	0,652	0,811	0,0239	0,0320	3,54	3,79
4	71,24	0,591	0,802	0,570	0,773	0,0208	0,0297	3,51	3,70
5	72,26	0,547	0,769	0,527	0,741	0,0192	0,0280	3,52	3,64
6	73,49	0,488	0,745	0,470	0,718	0,0172	0,0268	3,53	3,60
7	74,71	0,429	0,722	0,414	0,696	0,0152	0,0258	3,55	3,57
8	75,64	0,381	0,707	0,368	0,682	0,0136	0,0252	3,55	3,56
9	76,56	0,347	0,690	0,334	0,666	0,0123	0,0245	3,56	3,55
10	77,63	0,300	0,665	0,289	0,641	0,0107	0,0235	3,56	3,53
11	78,78	0,265	0,640	0,255	0,618	0,0094	0,0225	3,56	3,52
12	79,72	0,239	0,616	0,231	0,594	0,0085	0,0217	3,55	3,52
13	81,07	0,203	0,584	0,196	0,563	0,0072	0,0205	3,54	3,51
14	82,88	0,166	0,557	0,160	0,538	0,0058	0,0196	3,52	3,52
15	85,36	0,125	0,494	0,120	0,477	0,0044	0,0174	3,50	3,53
16	88,45	0,085	0,389	0,082	0,375	0,0030	0,0138	3,49	3,55
17	94,08	0,036	0,225	0,035	0,217	0,0013	0,0080	3,56	3,55
18	100,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	0,00	0,00

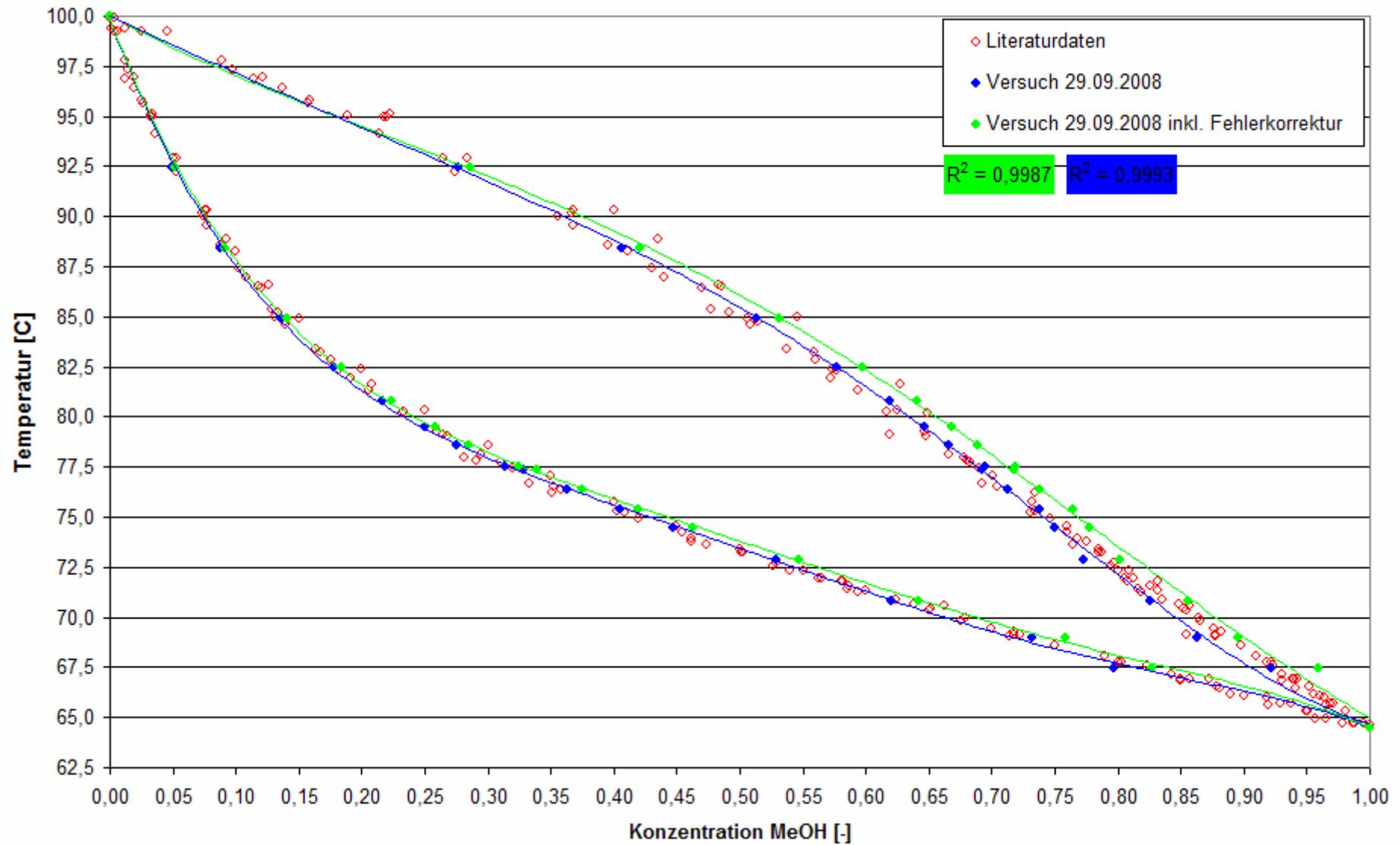
Versuch 30.12.2008 (Versuch D)									
Nr.	T	x	y	x_{neu}	y_{neu}	Δx ($x - x_{neu}$)	Δy ($y - y_{neu}$)	$\Delta x/x$	$\Delta y/y$
[-]	[C]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[%]	[%]
1	64,50	1,000	1,000	1,000	1,000	0,0000	0,0000	0,00	0,00
2	68,24	0,685	0,837	0,661	0,805	0,0243	0,0316	3,54	3,78
3	70,03	0,657	0,806	0,634	0,776	0,0232	0,0298	3,53	3,70
4	71,31	0,597	0,788	0,576	0,759	0,0210	0,0289	3,51	3,67
5	72,63	0,518	0,764	0,500	0,736	0,0183	0,0277	3,52	3,63
6	73,70	0,460	0,737	0,444	0,711	0,0163	0,0265	3,54	3,59
7	74,70	0,420	0,716	0,405	0,690	0,0149	0,0255	3,55	3,57
8	75,47	0,386	0,706	0,373	0,681	0,0137	0,0251	3,55	3,56
9	76,39	0,349	0,690	0,336	0,666	0,0124	0,0245	3,56	3,55
10	78,62	0,270	0,641	0,261	0,618	0,0096	0,0226	3,56	3,52
11	79,15	0,255	0,634	0,246	0,612	0,0090	0,0223	3,55	3,52
12	79,49	0,245	0,631	0,236	0,608	0,0087	0,0222	3,55	3,52
13	79,90	0,233	0,611	0,224	0,590	0,0083	0,0215	3,55	3,52
14	81,04	0,205	0,578	0,198	0,558	0,0073	0,0203	3,54	3,51
15	82,79	0,167	0,534	0,161	0,515	0,0059	0,0188	3,52	3,52
16	85,05	0,123	0,460	0,118	0,443	0,0043	0,0163	3,50	3,54
17	93,27	0,046	0,245	0,045	0,236	0,0016	0,0087	3,52	3,55
18	100,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	0,00	0,00

Versuch 31.12.2008 (Versuch E)									
Nr.	T	x	y	x_{neu}	y_{neu}	Δx ($x - x_{neu}$)	Δy ($y - y_{neu}$)	$\Delta x/x$	$\Delta y/y$
[-]	[C]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[%]	[%]
1	64,50	1,000	1,000	1,000	1,000	0,0000	0,0000	0,00	0,00
2	67,55	0,746	0,872	0,719	0,838	0,0269	0,0337	3,60	3,87
3	69,38	0,698	0,845	0,673	0,813	0,0248	0,0321	3,55	3,80
4	70,77	0,621	0,818	0,599	0,788	0,0219	0,0305	3,52	3,73
5	72,30	0,553	0,792	0,534	0,763	0,0195	0,0291	3,52	3,68
6	73,47	0,490	0,753	0,473	0,726	0,0173	0,0272	3,53	3,61
7	74,51	0,437	0,738	0,422	0,712	0,0155	0,0265	3,54	3,59
8	75,51	0,387	0,716	0,373	0,690	0,0137	0,0255	3,55	3,57
9	76,50	0,351	0,705	0,338	0,679	0,0125	0,0251	3,56	3,56
10	77,84	0,291	0,647	0,281	0,624	0,0104	0,0228	3,56	3,52
11	79,18	0,254	0,625	0,245	0,603	0,0090	0,0220	3,55	3,52
12	79,64	0,230	0,606	0,222	0,585	0,0082	0,0213	3,55	3,52
13	81,05	0,203	0,582	0,196	0,562	0,0072	0,0205	3,54	3,51
14	82,73	0,168	0,531	0,162	0,512	0,0059	0,0187	3,52	3,52
15	85,06	0,131	0,480	0,126	0,463	0,0046	0,0170	3,50	3,53
16	88,48	0,084	0,374	0,081	0,361	0,0029	0,0133	3,49	3,56
17	93,57	0,045	0,242	0,043	0,234	0,0016	0,0086	3,52	3,55
18	100,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	0,00	0,00

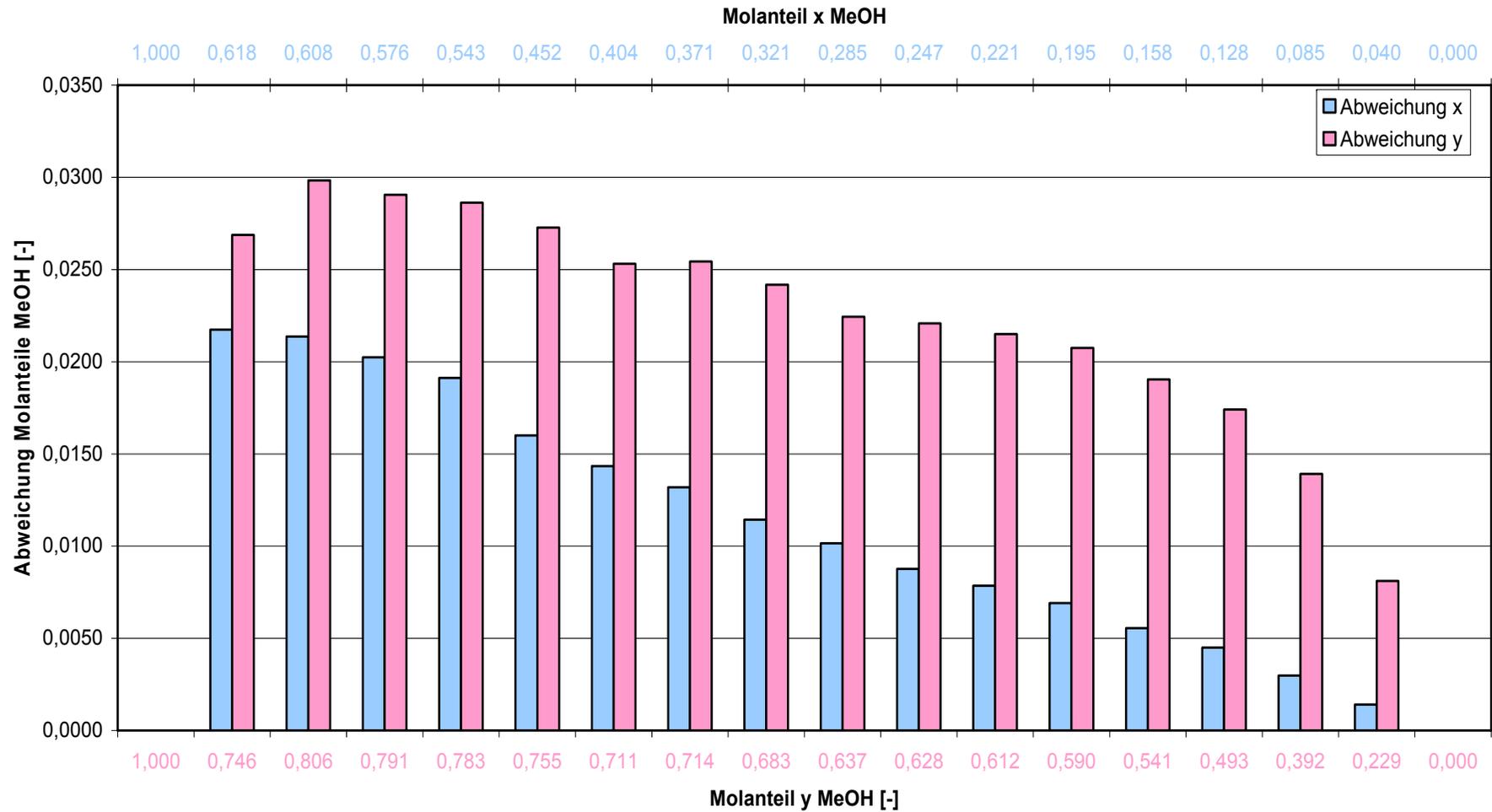
9.4. Diagramme Fehlerabschätzung

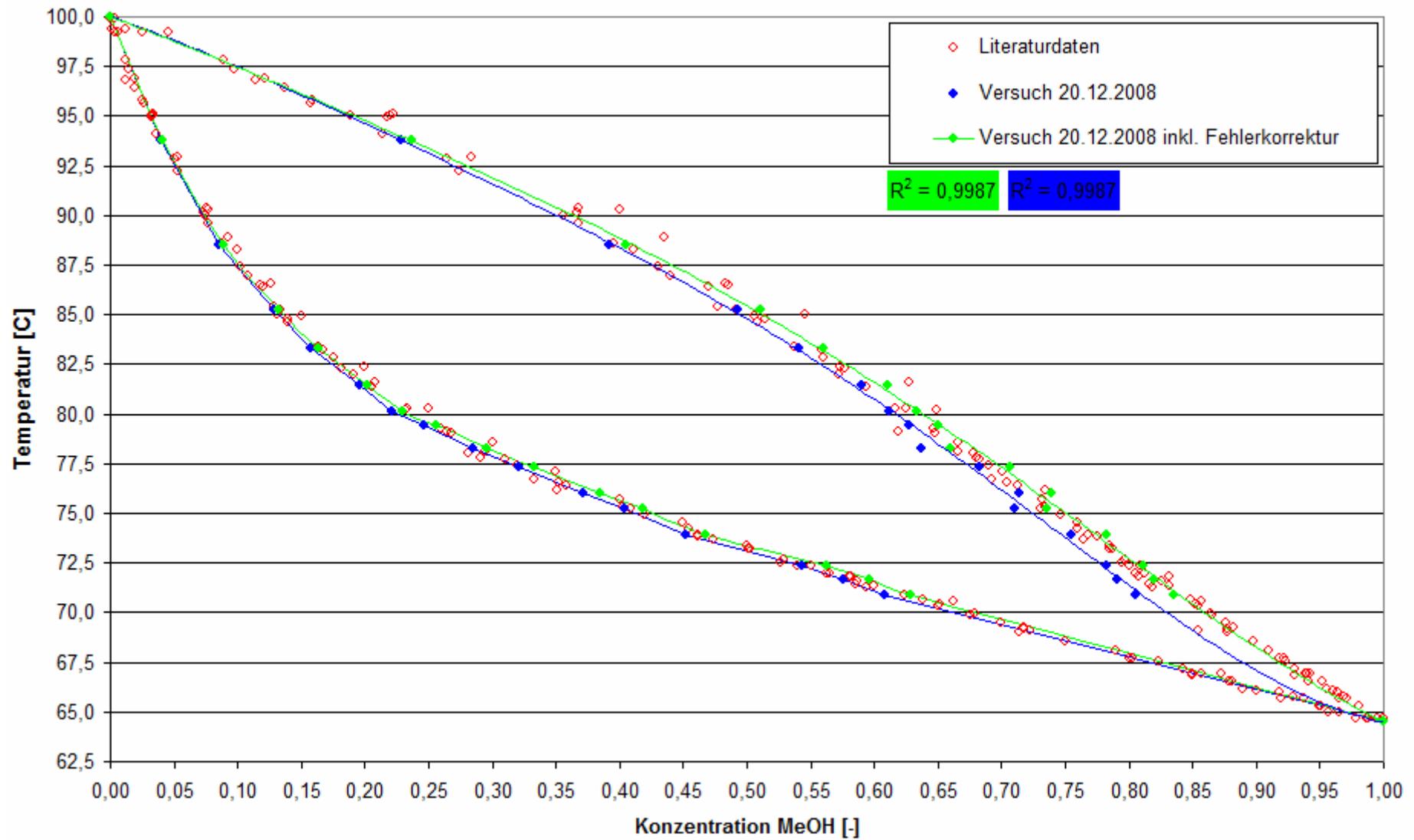
Versuch 29.09.2008



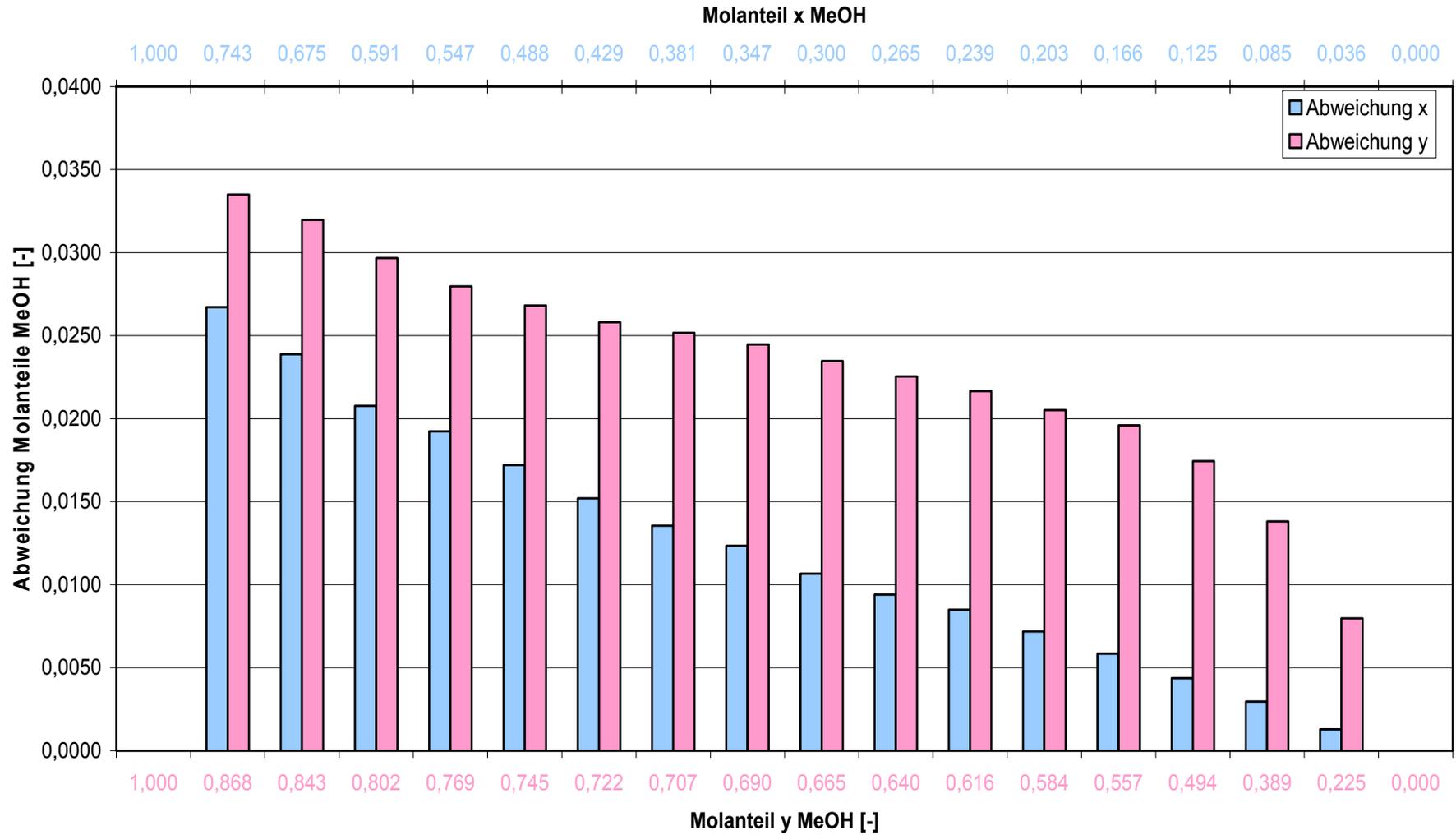


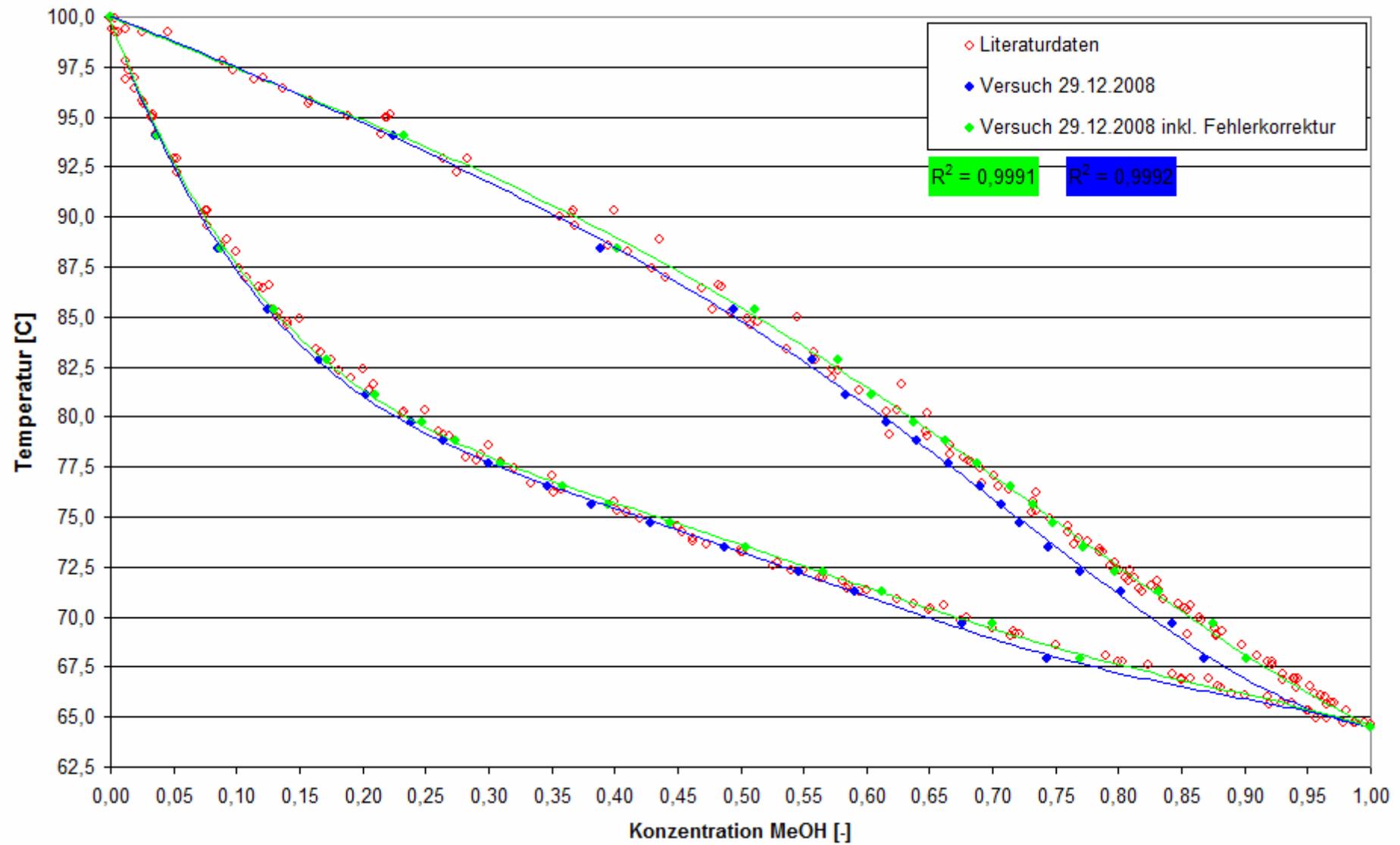
Versuch 20.12.2008



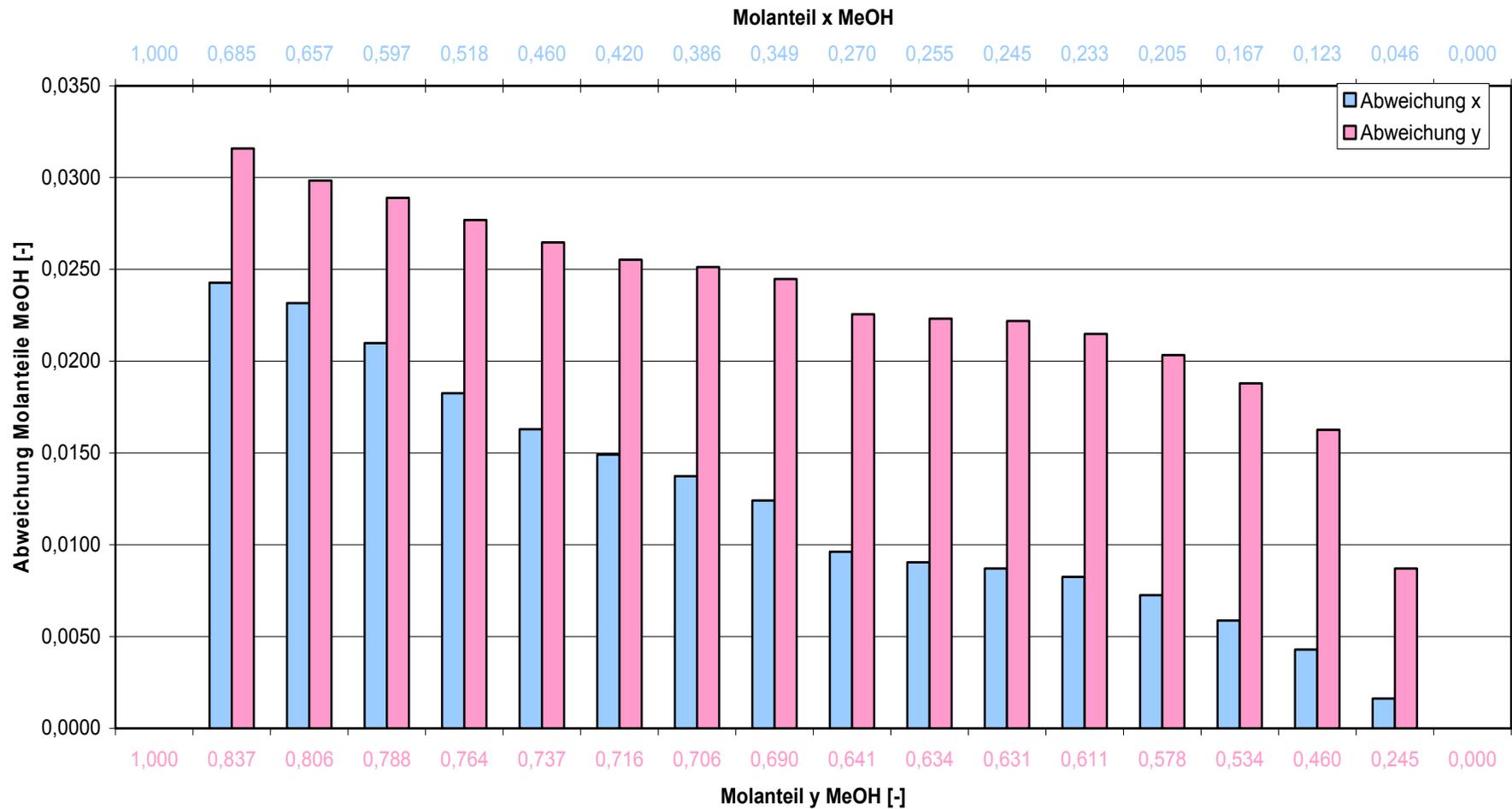


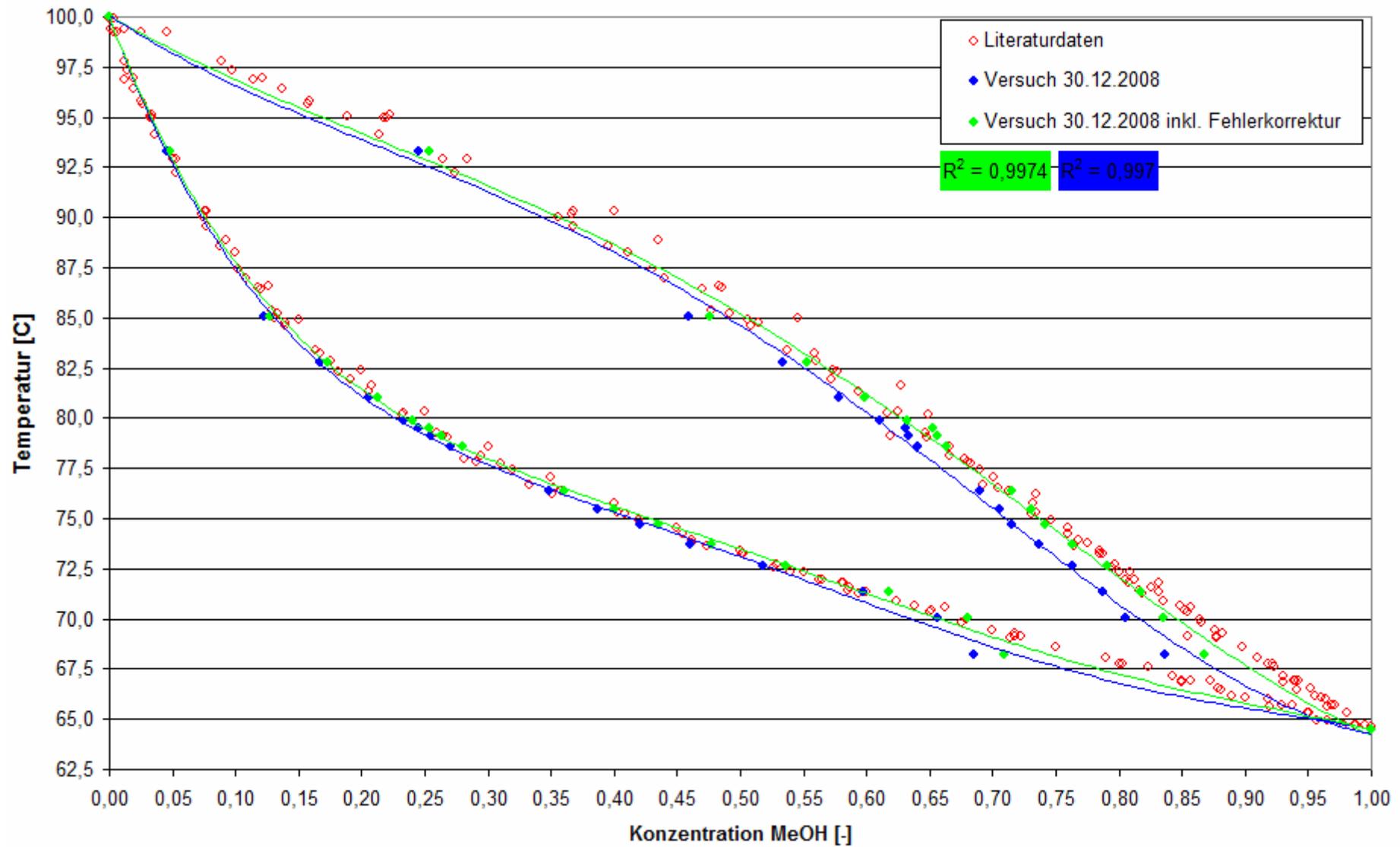
Versuch 29.12.2008



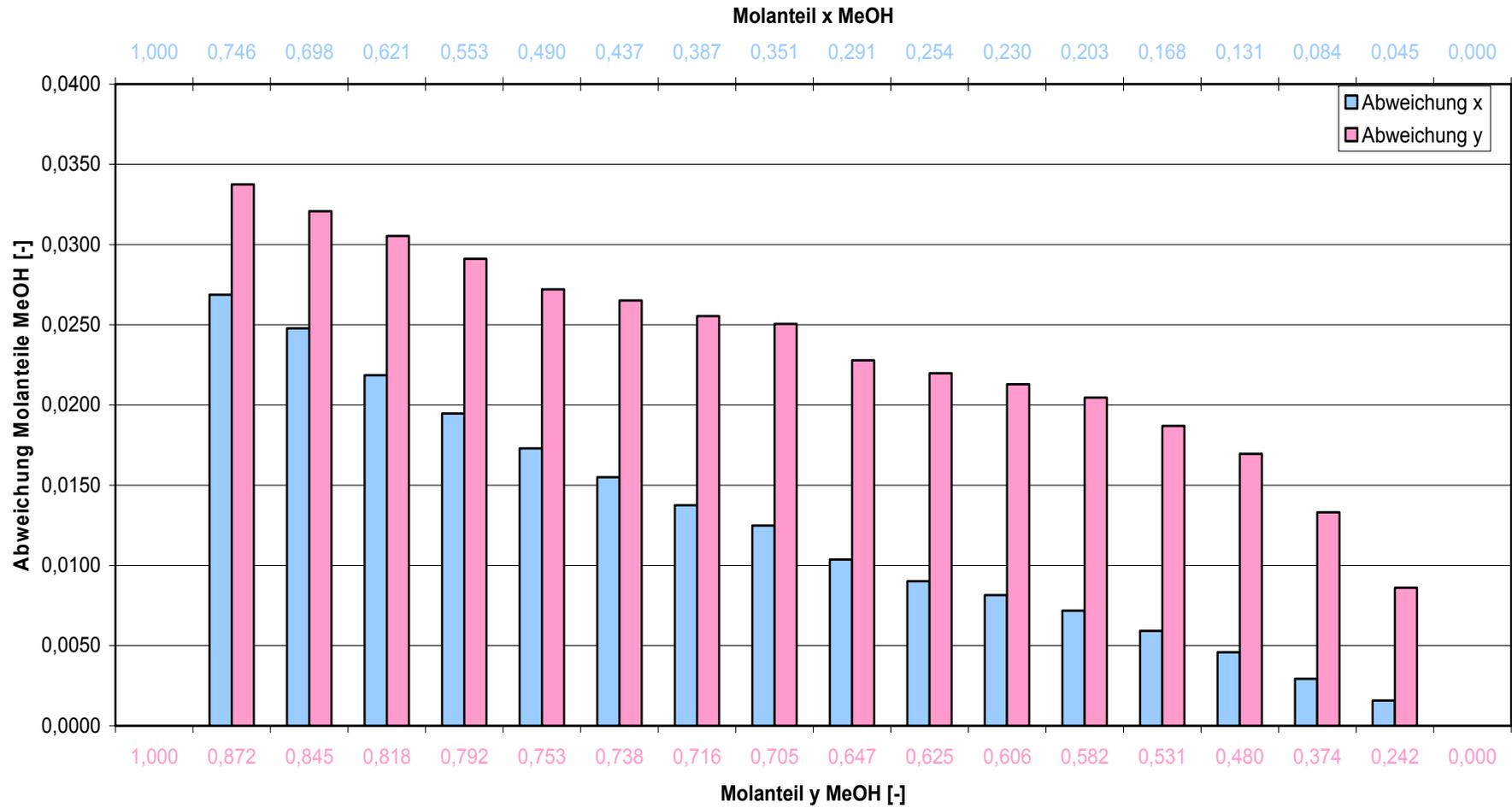


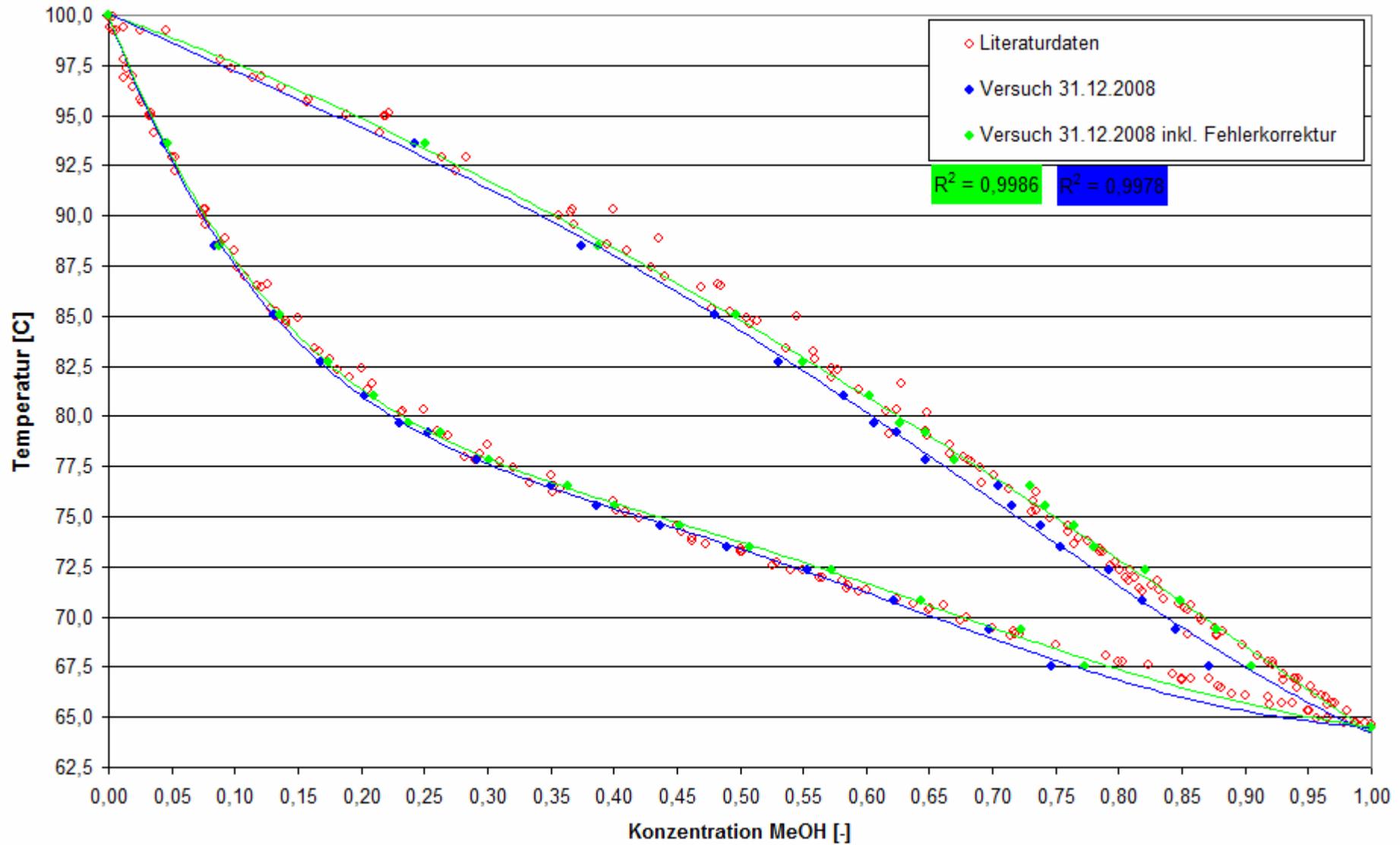
Versuch 30.12.2008





Versuch 31.12.2008





9.5. Versuchsvorbereitung für den Labor- Übungsleiter

Laborequipment

Für die Durchführung der Laborübung wird, neben den in der Diplomarbeit bereits behandelten Apparaturen, folgendes Equipment benötigt:

- Sartorius Waage (Messgenauigkeit $\pm 0,001$ g)
- Ultraschallbad
- 5 Stk. Mischkolben 200 ml inkl. Verschlussstopfen
- 2 Stk. Messzylinder 200 ml
- 5 Stk. Messbecher 100 ml
- 3 Stk. Spritzen 5 ml
- 10 Stk. Probenahmeröhrchen 10 ml inkl. Verschlusskappen
- 1 Stk. Aceton- Waschflasche
- 1 Stk. Wasserfester Laborstift
- Küchenrolle, Geschirrtücher, diverse Reinigungsmittel

Chemikalienmengen

Für jeweils eine Studentengruppe sind in der nachfolgenden Tabelle die ungefähr benötigten Mengen an Methanol angeführt. Die benötigte Wassermenge ist hierbei nicht angeführt, da dieses aus der Ionat- Wasserleitung (Deionisiertes Wasser) bezogen werden kann.

Benennung	Menge	Einheit
Methanol für Eichkurve	200	[ml]
Methanol für VLE 602- Versuchsreihe 1	80	[ml]
Methanol für VLE 602- Versuchsreihe 2	120	[ml]
Summe	400	[ml]

Tabelle 9.1: Methanolemengen (überschlägig) für die Laborübung

Neben der obig angeführten Methanolmenge sollte immer eine Flasche mit Waschaceton zur Verfügung gestellt werden. Das Waschaceton kann im Labor des Instituts für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik bezogen werden (Abfüllung aus dem Waschaceton-Fass).

Für die Gleichgewichtsapparatur VLE 602 wird für den Druckaufbau ein inertes Gas wie Stickstoff benötigt. Dies wird bei diesem Versuchsaufbau über eine Stickstoffflasche in die Gleichgewichtsapparatur eingebracht. Es muss nach jeder Laborübung der Füllstand der Stickstoffflasche überprüft werden und gegebenenfalls eine neue Flasche bestellt werden.

9.6. Laborskriptum zur VLE- Laborübung



Institut für Grundlagen
der Verfahrenstechnik
und Anlagentechnik

663.713 LU

Chemische Thermodynamik

Laborübung

Erstellt von:
Ing. Spruk Gerhard, MAS, MSc

Graz, Dezember 2008

1. Einführung	1
1.1. Allgemeine Zielsetzung des Labors	1
1.2. Ablauf der Laborübung.....	1
1.2.1. Vorbereitung auf das Labor	2
1.2.2. Durchführen der Übung im Labor.....	2
1.2.3. Verfassen des Laborprotokolls.....	3
1.2.4. Abschlussbesprechung.....	3
2. Allgemeine Sicherheitshinweise.....	4
3. VLE- Laborübung (Vapour- Liquid- Equilibrium).....	5
3.1. Ziel der VLE-Laborübung.....	5
3.2. Die VLE- Apparatur	5
3.2.1. Aufbauprinzip der VLE- Apparatur	5
3.2.2. Methodik der Messung.....	6
3.3. Durchführung des Versuches	7
3.3.1. Erstellung einer Kalibrierkurve für Methanol- Wasser (MeOH- H ₂ O)	7
3.3.2. Messung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts.....	8
3.4. Fehlerrechnung	10
3.5. Durchführung einer Regression für NRTL- Parameter in ASPEN- Plus ..	10

Abbildung 1: Prinzipskizze der VLE- Apparatur	5
Abbildung 2: Kalibrierkurve MeOH- H ₂ O	7
Abbildung 3: Txy- Diagramm durch Versuche.....	8
Abbildung 4: xy- Diagramm durch Versuche.....	9
Abbildung 5: Aspen Startup.....	10
Abbildung 6: Aspen Template	10
Abbildung 7: Auswahl der Komponenten	11
Abbildung 8: Auswahl der thermodynamischen Methode	11
Abbildung 9: Bestätigung der NRTL- Parameter.....	12
Abbildung 10: Erstellen der Maske zur Dateneingabe	12
Abbildung 11: Auswahl der Komponenten	13
Abbildung 12: Dateneingabe	13
Abbildung 13: Erstellen einer neuen Maske.....	14
Abbildung 14: Auswahl der Regressionsmethode	14
Abbildung 15: Auswahl der Parameter	15
Abbildung 16: Start der Berechnung	15
Abbildung 17: Resultate	16
Abbildung 18: Txy- Diagramm inkl. Regressionsdaten	16

1. Einführung

1.1. Allgemeine Zielsetzung des Labors

Das Ziel des Labors ist, den Studierenden die Möglichkeit einer umfassenden Behandlung von Aufgabenstellungen aus dem Bereich der chemischen Thermodynamik zu bieten.

In der Praxis werden die Aufgabenstellungen auf sehr ähnliche Weise bearbeitet bzw. die Daten und Ergebnisse solcher Versuche für viel Geld zugekauft. Deshalb sind die in den Laborübungen erworbenen Kenntnisse und Erfahrungen für die Praxis sehr wertvoll.

1.2. Ablauf der Laborübung

Für die Teilnahme an den Laborübungen werden Grundkenntnisse aus den Bereichen VLE und LLE der chemischen Thermodynamik vorausgesetzt.

Die Laborübung besteht aus zwei Teilübungen:

- 1) Flüssig- Flüssig- Gleichgewicht eines ternären Systems (LLE)
- 2) Dampf- Flüssig- Gleichgewicht eines binären Systems (VLE)

Für jede dieser Teilübungen wird eine Note vergeben. Eine positive Beurteilung des Labors kann nur dann erfolgen, wenn beide Teilübungen positiv absolviert worden sind. Der arithmetische Mittelwert der beiden Noten ergibt schließlich die Gesamtnote für die Lehrveranstaltung.

Die Laborübung ist wie folgt aufgebaut:

- 1) Eingangskolloquium vor jeder Teilübung
- 2) Vorbesprechung der Übung im Detail
- 3) Organisation der Gruppe, Vorberechnungen und Versuchsplanung
- 4) Praktische Durchführung der Übung einschließlich Ergebnisabschätzungen (Überprüfung der Plausibilität der gemessenen Daten)
- 5) Herstellen der Laborordnung
- 6) Durchführen der ASPEN- Regression und Erstellen des Laborprotokolls zu Hause (beide Übungen in ein Protokoll, ein Protokoll pro Gruppe)
- 7) Protokollabgabe (pdf per E-mail) + Terminvorschlag für Abschlussbesprechung
- 8) Abschlussbesprechung bei Anwesenheit der gesamten Gruppe

Die Gruppeneinteilung und der Zeitplan zu den Laborübungen wird per E- Mail bekannt gegeben. Unbegründetes Fernbleiben von der Laborübung hat eine negative Beurteilung zur Folge.

1.2.1. Vorbereitung auf das Labor

Die Vorbereitung auf das Labor hat mit den Laborunterlagen zu erfolgen.

Die Teilnehmer sollten:

- Kenntnisse haben über die Sicherheitsbestimmungen im Labor und die Laborordnung (siehe Punkt 2)
- Überblickswissen haben über VLE und LLE aus den Vorlesungen CT I und CT II
- Bescheid wissen über den Ablauf der Laborübung. (Worum geht es in der Laborübung?)
- etwaige Berechnungen etc. vorbereiten

Diese Punkte werden am Tag des Labors vom Laborbetreuer im Rahmen des Eingangskolloquiums überprüft. Das Kolloquium ist Bestandteil der Beurteilung. Sollte die Vorbereitung unzureichend sein oder der Teilnehmer nicht zum Kolloquium erscheinen, so wird die Übung negativ beurteilt.

1.2.2. Durchführen der Übung im Labor

Die Versuche müssen zunächst geplant werden. Der Ablauf der Übung ist genau zu dokumentieren. Bei der Durchführung der Versuche gilt, dass die Realität der Messung abgebildet werden soll. Alle Messwerte müssen aufgenommen werden. Etwaige grobe Ausreißer können bei der Auswertung „unter den Tisch“ fallen gelassen werden, wenn eine entsprechende Begründung und Argumentation vorliegt.

Bei der Durchführung von Messserien die Plausibilität der gemessenen Punkte unmittelbar nach der Messung zu prüfen; bei offensichtlichen Ausreißern ist der jeweilige Messpunkt zu wiederholen. Das heißt, dass die Ergebnisse der Versuche bereits im Labor überschlägig auszuwerten sind.

Während des Labors sind mögliche Fehlerquellen zu dokumentieren. Diese sind in der Fehlerrechnung (Gaußsche Fehlerfortpflanzung) zu berücksichtigen, der die Versuchsergebnisse im Laborprotokoll unterzogen werden. Ziel hierbei ist es, sich mit Ausreißern, Messfehlern und Streuungen auseinander zu setzen. Zu diesem Zweck kann auch der Vergleich mit Messergebnissen aus der Literatur herangezogen werden. Auch der Vergleich mit einem Simulationsrechnungs-Programm ist erwünscht.

Die Übung bietet den Teilnehmern die Möglichkeit, zu den gestellten Aufgaben umfassend Fragen zu stellen.

1.2.3. Verfassen des Laborprotokolls

Die Laborprotokolle sind bis zum bekannt gegebenen Stichtag als pdf per E-Mail zu übermitteln. Laborprotokolle, die zu einem späteren Zeitpunkt einlangen, werden nicht mehr berücksichtigt und negativ beurteilt. Bis zum Abgabetag haben die Teilnehmer die Möglichkeit, Fragen zu stellen und das Protokoll gegebenenfalls zu überarbeiten. Nach der Abgabe ist eine Korrektur nicht mehr möglich. Wird das Laborprotokoll negativ beurteilt, gilt diese Beurteilung für alle Teilnehmer der Laborgruppe.

Die Laborprotokolle müssen sauber mit einem Textverarbeitungs- oder Textsatzprogramm verfasst werden. Alle Diagramme, Skizzen, Zeichnungen und Formeln usw. müssen in das Dokument eingebunden sein.

Die Aufteilung des Protokolls in mehrere Dateien ist nicht erlaubt. Das Laborprotokoll gilt als abgegeben, wenn vom Laborbetreuer eine Antwort E- Mail über den korrekten Empfang der Datei erhalten wurden.

Für das Laborprotokoll wird folgender Aufbau empfohlen:

- 1) Deckblatt mit Titel der Übung, Laborgruppe sowie Namen und Matrikelnummer der Teilnehmer
- 2) Inhalts-, Abbildungs- und Formelverzeichnis
- 3) Beschreibung der Aufgabenstellung
- 4) Beschreibung der Durchführung des Versuches
- 5) Darstellung der Messergebnisse
- 6) Rechnerische Aufbereitung der Messergebnisse
- 7) Fehlerbetrachtung und Diskussion der Ergebnisse
- 8) Regression der Messwerte mit Hilfe von AspenPlus
- 9) Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse
- 10) eventuelle Anhänge

1.2.4. Abschlussbesprechung

Die Abschlussbesprechung ist ebenfalls Bestandteil der Beurteilung. Bei der Protokollabgabe ist gleich ein Termin für die Abschlussbesprechung vorzuschlagen. Bei der Abschlussbesprechung gilt Anwesenheitspflicht für alle Teilnehmer der jeweiligen Gruppe. Ein Fehlen bei der Abschlussbesprechung hat eine negative Note zur Folge.

Bei der Befragung zum Labor sollten alle Teilnehmer einer Gruppe den Inhalt des Protokolls kennen. Sollte sich herausstellen, dass ein Teilnehmer den Inhalt des Laborprotokolls nicht kennt, hat dies für ihn zwangsläufig eine Negativbeurteilung zur Folge.

2. Allgemeine Sicherheitshinweise

Vor dem Arbeiten im Labor und an den Laborgeräten müssen die folgenden Sicherheitshinweise gelesen und verstanden werden. Zusätzlich wird vor der Laborübung eine Sicherheitseinweisung stattfinden, die mit Unterschrift zu bestätigen ist. Andernfalls ist das Arbeiten im Labor nicht gestattet.

- Den Anweisungen des Laborbetreuers ist Folge zu leisten
- Das Aufbewahren von Lebensmitteln sowie das Essen und Trinken im Labor ist verboten
- Rauchen, Feuer und offenes Licht sind im Labor verboten (Explosionsgefahr)
- Alle Verletzungen, und sind sie noch so klein, sind sofort dem Laborbetreuer zu melden
- Vorsicht beim Umgang mit den Chemikalien: Bei den Laborübungen wird mit giftigen Chemikalien hantiert. Bei der LLE- Übung wird mit Toluol gearbeitet, das eine stark fruchtschädigende Wirkung aufweist. Bei der VLE- Übung kommt Methanol zum Einsatz, das giftig ist.
Falls Sie zum Zeitpunkt der Laborübung schwanger sind, melden Sie dies umgehend dem Laborleiter vor Beginn der Übung; sie erhalten dann eine Ersatz-Aufgabenstellung zugewiesen.
- Chemikalien nicht trinken
- Chemikalien nicht herumspritzen oder herumschütten
- Arbeiten mit den Chemikalien ausschließlich unter den Abzügen
- Flaschen verschlossen halten zwecks Vermeidung von Dämpfen im Arbeitsbereich
- Vorsicht beim Umgang mit den Nadeln und Spritzen (Schnitt- und Stichgefahr)
- Bei Kontakt der Chemikalien mit den Händen: sofort die Hände waschen
- Bei Spritzern von Chemikalien in die Augen: Augen sofort mit Wasser oder entsprechender Augendusche auswaschen. Etikett der Chemikalienflasche abziehen und Augenarzt aufsuchen (Etikett muss dem Arzt gezeigt werden). Nötigenfalls Notruf 144 verständigen
- Bei Kontakt der Chemikalien mit den Schleimhäuten (Mund, Nase, Rachen,...) Mund und Nase sofort mit Wasser ausspülen! Etikett von der Chemikalienflasche abziehen und sofort Arzt aufsuchen (Etikett muss dem Arzt gezeigt werden). Nötigenfalls Notruf 144 verständigen.
- Die Sauberkeit und Ordnung am Arbeitsplatz muss gewährleistet sein
- Vor dem Arbeiten im Labor muss der Fluchtweg studiert und abgegangen werden. Bei entsprechendem Alarm das Labor sofort verlassen und schnell zum Sammelpunkt gehen.
- Bei leichten Verbrennungen die verbrannte Stelle sofort 15- 20 Minuten unter kaltes, sauberes Wasser halten.
- Bei schweren Verbrennungen sofort Notruf 144 verständigen.

Zusätzlich zu den obig angeführten allgemeinen Sicherheitshinweisen, sind noch die Sicherheitshinweise der Hersteller zu den einzelnen Laborgeräten zu beachten!

3. VLE- Laborübung (Vapour- Liquid- Equilibrium)

3.1. Ziel der VLE-Laborübung

Im Rahmen der Praktikumsübung ist das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE) des binären Systems Methanol - Wasser experimentell zu bestimmen. Die Siedetemperaturen und Dampfzusammensetzungen sind in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der mit dem Dampf im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeit zu bestimmen. Der Verlauf des Siedediagramms (T-x-y- Diagramm) sowie das x-y- Diagramm ist zu berechnen und entsprechend darzustellen.

Weiters sind die Ergebnisse einer Fehlerrechnung zu unterziehen. Die Ergebnisse der Fehlerrechnung müssen in den Diagrammen (Fehlerschlauch etc.) aufbereitet werden.

Abschließend sind die Ergebnisse der Messungen für weitere Berechnungen (z.B. Auslegung einer Destillationskolonne) aufzubereiten. Dazu sollen durch Regression der Messdaten geeignete NRTL- Parameter gewonnen werden. Die Güte des NRTL- Modells zur Beschreibung des experimentell gewonnenen Datensatzes soll überprüft und grafisch dargestellt werden.

3.2. Die VLE- Apparatur

Mit der Gleichgewichtsapparatur VLE 602 können Dampf- Flüssig- Gleichgewichte bei unterschiedlichem Druck gemessen werden. Dabei können Messungen sowohl bei Vakuum als auch Druck bis 3 bar abs. vorgenommen werden.

3.2.1. Aufbauprinzip der VLE- Apparatur

Die unten dargestellte Abbildung zeigt den prinzipiellen Aufbau der VLE- Apparatur.

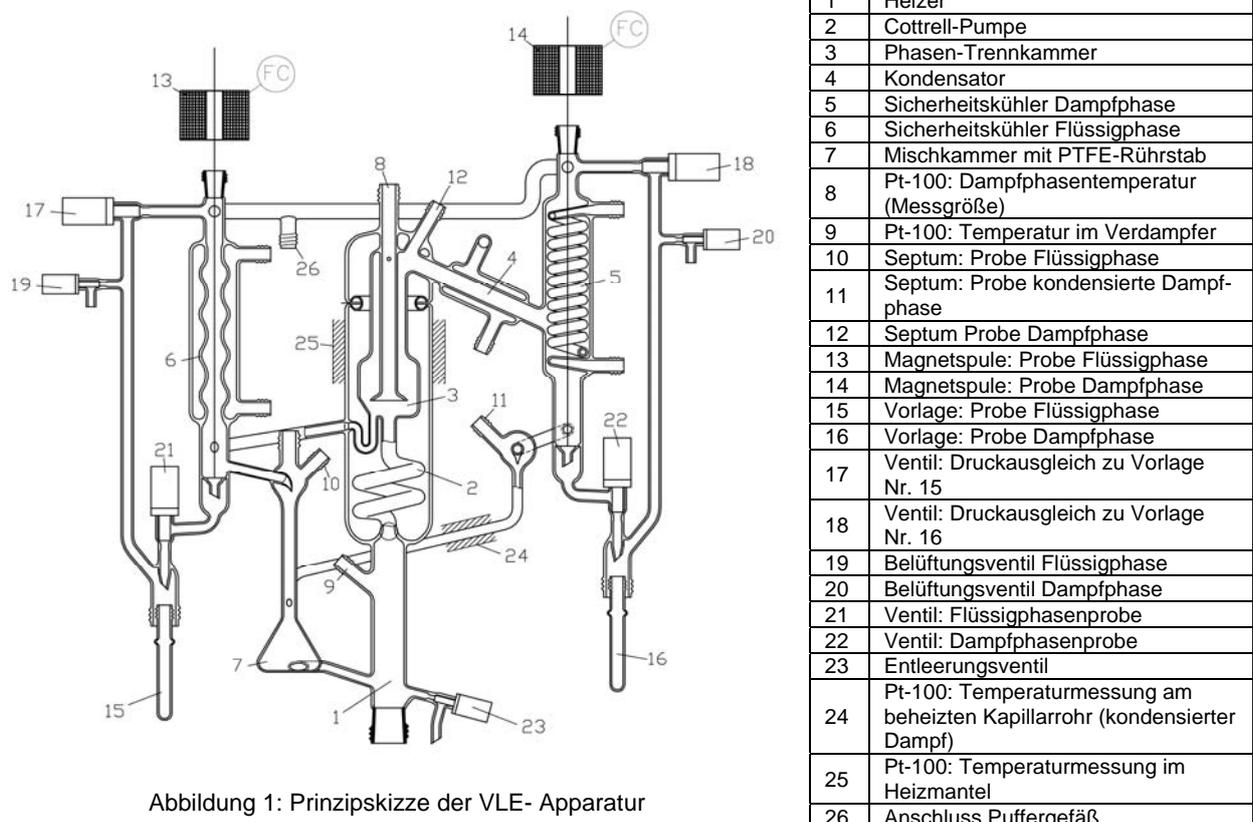


Abbildung 1: Prinzipskizze der VLE- Apparatur

3.2.2. Methodik der Messung

Die Gleichgewichtsbestimmung basiert auf der Umlaufmethode. Diese Methode wird meistens benutzt zu Bestimmung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten.

- Ein Teil des Flüssigkeitsgemisches wird durch den elektrischen Quarzheizer (1) verdampft.
- Der aufsteigende Dampf transportiert siedende Flüssigkeit nach oben. Es kommt zu einem intensiven Wärme- und Stoffaustausch in einem „Kontaktrohr“, genannt „Cottrell“-Pumpe (2). Die beiden Phasen werden in einem Abscheidegefäß wieder getrennt (3). Die Dampfphase wird in einem nachgeschaltetem Kondensator (5) kondensiert.
- Der Gleichgewichtszustand wird erreicht durch stetige Rückführung von Flüssigphase und kondensierter Dampfphase in die Mischkammer (7), in der beide Phasen wieder gemischt werden.
- Die Konzentrationen von Flüssig- und Dampfphase werden durch Proben (15, 16) ermittelt, die bei stationären Bedingungen gezogen werden.

Nach den Probenahmen sind die Konzentrationen von beiden Phasen zu bestimmen.

Die Umlaufmethode benötigt relativ viel Flüssigkeit verglichen mit der statischen Methode.

Der Vorteil, neben dem einigermaßen simplen Aufbau der Apparatur, ist das schnelle Einstellen des Gleichgewichtszustandes bei gleichzeitig exakter Messung der Siedetemperatur (Messung der Dampftemperatur).

3.3. Durchführung des Versuches

3.3.1. Erstellung einer Kalibrierkurve für Methanol- Wasser (MeOH- H₂O)

Die Vermessung der Proben aus der VLE- Apparatur mittels Gaschromatograph würde zu große Kosten und zu viel Zeit in Anspruch nehmen. Deshalb wird für unser Zweistoffgemisch eine entsprechende Kalibrierkurve erstellt.

Dazu werden 5 Proben unterschiedlicher Zusammensetzung gemischt und gleichzeitig gewogen. Mittels des Dichtemessgerätes DMA 45 wird die Dichte der jeweiligen Mischung bestimmt. Über die Berechnung des Massen- bzw. Molenbruches, der über die Dichte aufgetragen wird entsteht eine Kalibrierkurve (Abbildung 16). Aus dieser können dann jederzeit die Konzentrationen der Dampf- und Flüssigphase aus der VLE- Apparatur herausgelesen bzw. zurückgerechnet werden.

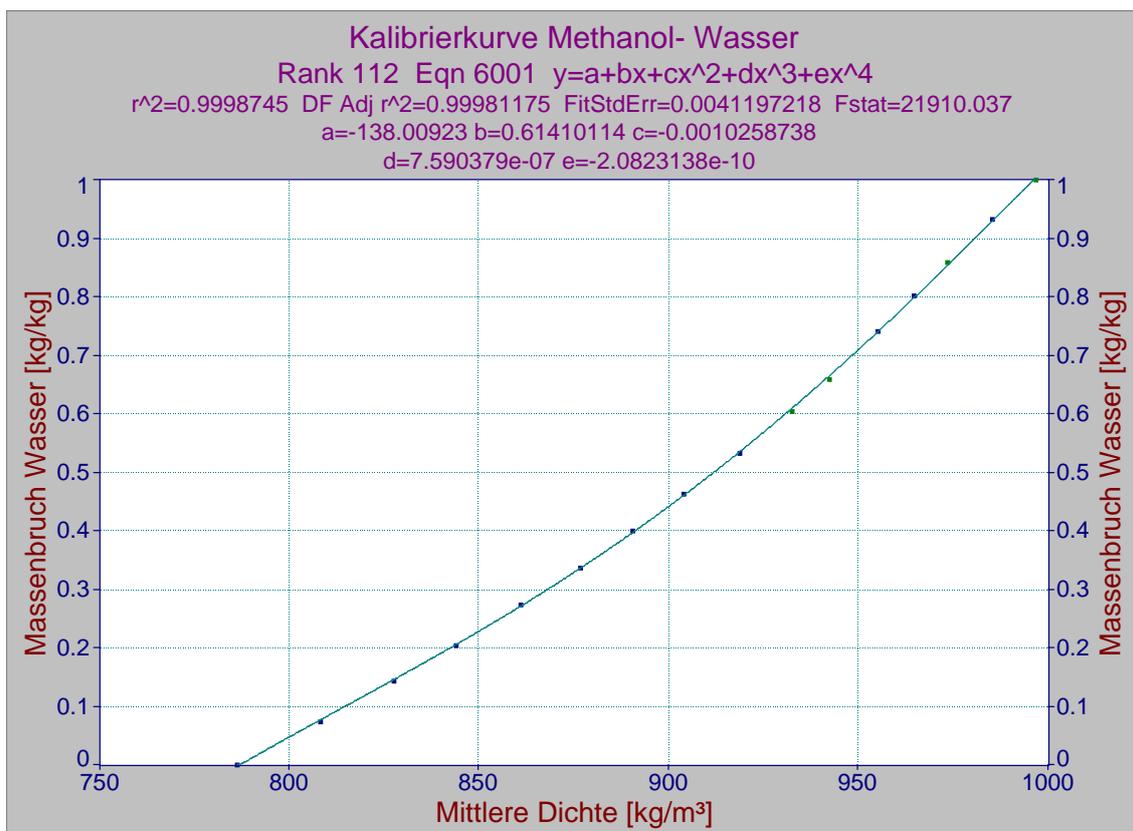


Abbildung 2: Kalibrierkurve MeOH- H₂O

Die Reinstoffe brauchen nicht vermessen werden und haben folgende Werte:

Wasser bei T = 25°C			Methanol bei T = 25°C		
Dichte	0,9970	kg/dm ³	Dichte	0,7863	kg/dm ³
Molekulargewicht	18,015	kg/kmol	Molekulargewicht	32,042	kg/kmol

Wichtiger Tipp!!!

**Die Auswertung der Kalibrierkurve mittels Excel ergibt sehr unbefriedigende Werte.
Unbedingt das Programm TableCurve verwenden.**

3.3.2. Messung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts

Mit der Apparatur VLE 602 werden Dampf-Flüssig-Gleichgewichte der Mischung Methanol-Wasser bei einem Druck von 1013,25 mbar gemessen.

Dazu wird üblicherweise eine Komponente (H_2O) in der Mischkammer der Apparatur vorgelegt und danach die zweite Komponente (MeOH) schrittweise hinzugefügt. Der Flüssigkeitsspiegel sollte dabei ca. 2-3 cm über dem Quarzheizer liegen.

Nach dem Hinzufügen wird das Gemisch über den Quarzheizer erhitzt. Während des Betriebes der Apparatur muss ein kontinuierlicher, pulsierender Fluss der Flüssigphase feststellbar sein. Sollte wenig Flüssigkeit strömen, muss die Füllhöhe angepasst werden! Auf der „Dampfseite“ der Apparatur können die Tropfen pro Sekunde gezählt werden. Die Leistung des Quarzheizers ist dann optimal eingestellt, wenn der kondensierte Dampfstrom im Bereich von 1-2 Tropfen pro Sekunde liegt. Dieser Wert ist leicht an der Abtropfnase überprüfbar.

Die Einstellzeit für das Phasengleichgewicht muss für jede Mischung ermittelt werden. Das Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn die Dampftemperatur innerhalb von 15-30 Minuten konstant bleibt. Ist das Gleichgewicht erreicht, so können die Proben von der Dampf- und Flüssigseite gezogen und wiederum mit dem Dichtemessgerät DMA 45 vermessen werden.

Über die Kalibrierkurve kann man die Konzentrationen der Dampf- bzw. Flüssigseite berechnen. Somit erhält man den ersten Punkt des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts.

Nach den Probenahmen wird wieder etwas von der zweiten Komponente (MeOH) in die Mischkammer gelassen und wiederum so lange gewartet, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Danach wieder Probe ziehen und vermessen. (Zweiter Punkt des Dampf- Flüssig-Gleichgewichts).

Diese Vorgehensweise wird so lange wiederholt, bis man genügend Punkte für aussagekräftige Diagramme hat (siehe Abbildung 17 und 18).

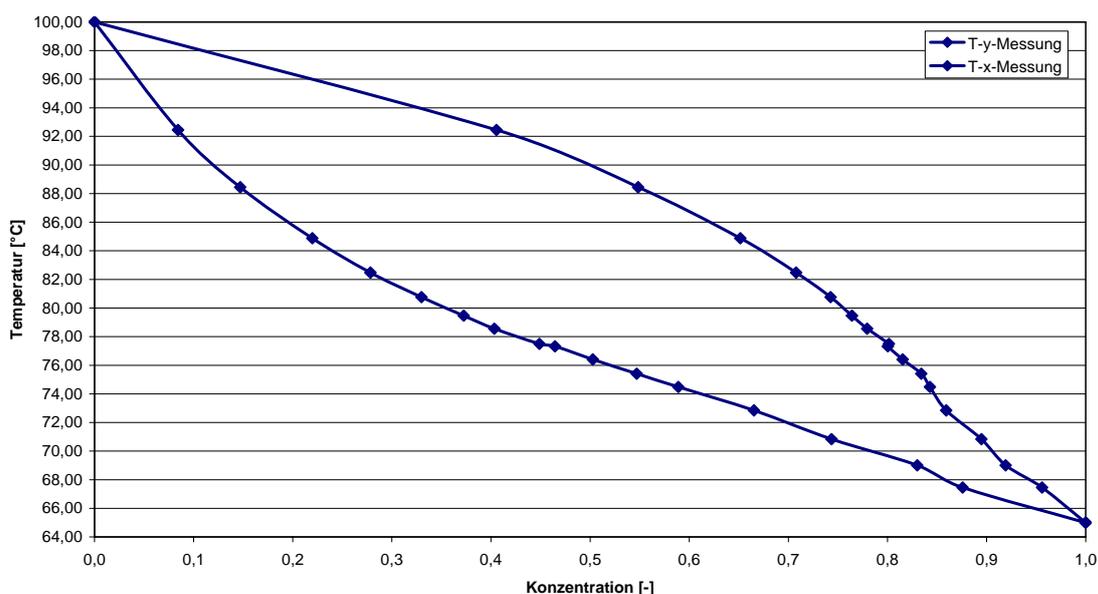


Abbildung 3: Txy- Diagramm durch Versuche

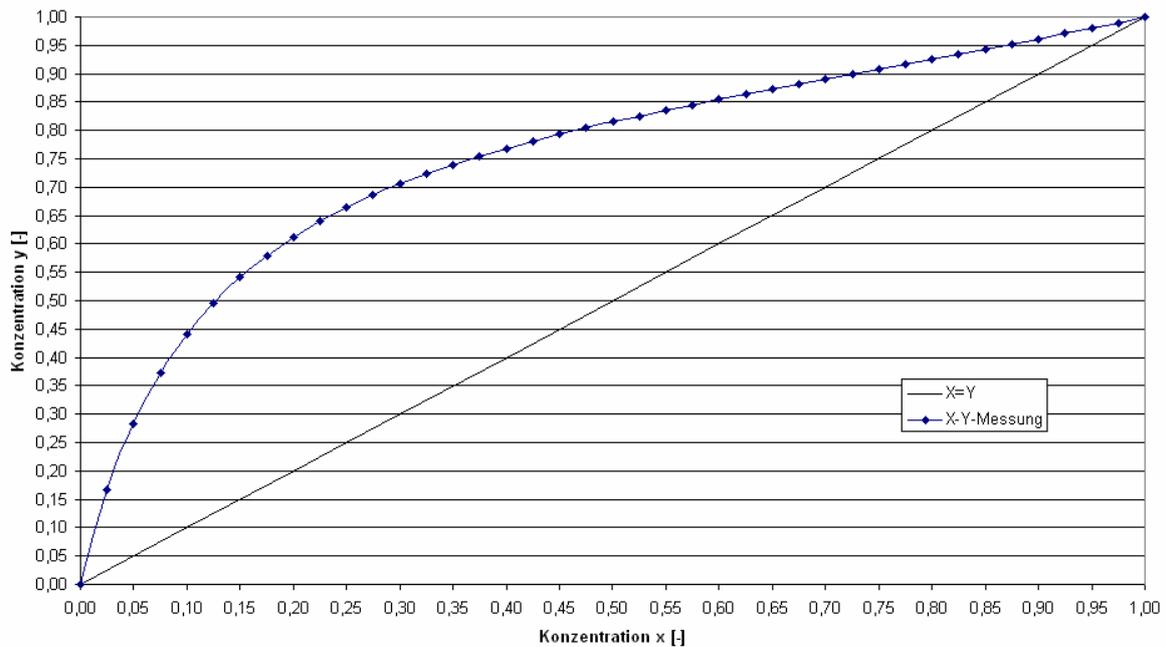


Abbildung 4: xy- Diagramm durch Versuche

Da die Mischkammer der Apparatur nur ein begrenztes Volumen hat, muss man sich den Gleichgewichtspunkten von zwei verschiedenen „Richtungen“ aus annähern. Das heißt, dass man einmal Wasser vorlegt und dann immer wieder Methanol hinzufügt bzw. dass man im zweiten Schritt Methanol vorlegt und dann immer wieder Wasser hinzufügt.

Bei einem Wechsel der „Richtungen“ muss die Anlage abgeschaltet, entleert und gesäubert werden.

Für die Laborübung müssen insgesamt 10 Gleichgewichtspunkte gemessen werden.

H₂O → Methanol		
H ₂ O- Vorlage	75	ml
MeOH- Zugabe 1	5	ml
MeOH- Zugabe 2	5	ml
MeOH- Zugabe 3	10	ml
MeOH- Zugabe 4	10	ml
MeOH- Zugabe 5	10	ml

Methanol → H₂O		
MeOH- Vorlage	75	ml
H ₂ O- Zugabe 1	5	ml
H ₂ O- Zugabe 2	5	ml
H ₂ O- Zugabe 3	5	ml
H ₂ O- Zugabe 4	10	ml
H ₂ O- Zugabe 5	10	ml

Die Reinstoffdaten müssen dabei nicht vermessen werden. Diese werden entweder bei der Laborübung vom Betreuer zur Verfügung gestellt oder sind gegebenenfalls aus der Literatur zu entnehmen.

3.4. Fehlerrechnung

Während des Versuches sind mögliche Fehlerquellen und aufgetretene Schwierigkeiten zu notieren. Die Messergebnisse sind einer Fehlerrechnung mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung zu unterziehen. Die Ergebnisse der Fehlerrechnung sind in den Diagrammen darzustellen.

3.5. Durchführung einer Regression für NRTL- Parameter in ASPEN- Plus

Abschließend sollen für den Messdatensatz die NRTL- Parameter durch Regression bestimmt werden. Die erhaltenen Parameter sind in einer Tabelle zu dokumentieren. Nach der Parameterbestimmung soll untersucht werden, wie gut das NRTL- Modell die Versuchsergebnisse beschreibt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in einem geeigneten Diagramm darzustellen.

Die NRTL- Gleichung lautet:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right)$$

Die Parameter G_{ij} und τ_{ij} werden in Aspen wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} G_{ij} &= \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) ; \quad G_{ii} = 1 \\ \tau_{ij} &= a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T ; \quad \tau_{ii} = 0 \\ \alpha_{ij} &= c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15K) \end{aligned}$$

Die sechs Parameter a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} und f_{ij} können mit Hilfe von Aspen aus den VLE- Messdaten ermittelt werden. In diesem Fall beschränken wir uns auf die drei Parameter a_{ij} , b_{ij} und c_{ij} . Die restlichen Parameter werden willkürlich Null gesetzt.

Aspen wird unter „Start/ Programme/ AspenTech/ Aspen Engineering Suite/ Aspen Properties 2004.1/ Aspen Properties User Interface“ gestartet. Es erscheint das Fenster „Aspen Properties Startup“. Hier kann im Vorhinein festgelegt werden, dass nach dem metrischen System gearbeitet wird. Dazu geht man auf „Template“ und wählt „General with Metric Units“ aus (Abbildung 19, Abbildung 20)

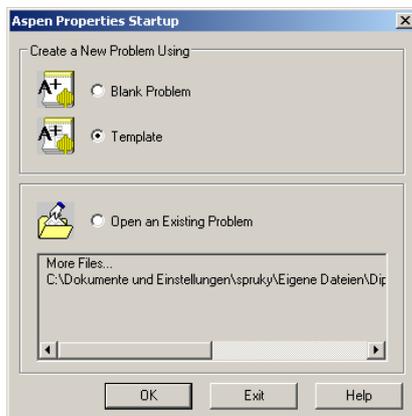


Abbildung 5: Aspen Startup

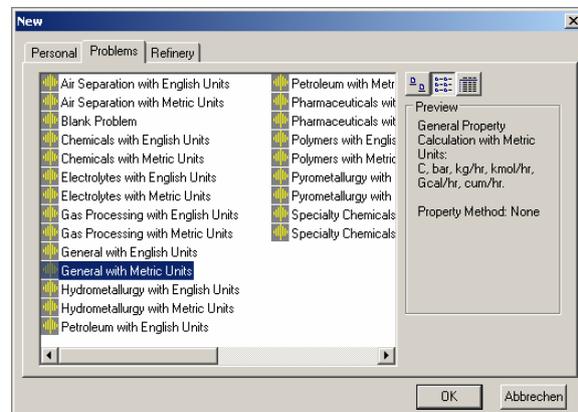


Abbildung 6: Aspen Template

Nun erscheint eine Eingabemaske. Unter dem Menüpunkt „Components/ Specifications“ werden die Komponenten des Zweistoffsystems (Methanol, Water) im Feld „Component ID“ eingegeben und jeweils mit der Eingabetaste bestätigt (siehe Abbildung 21). Wird der Name richtig erkannt, so werden die restlichen Spalten der Tabelle automatisch eingetragen.

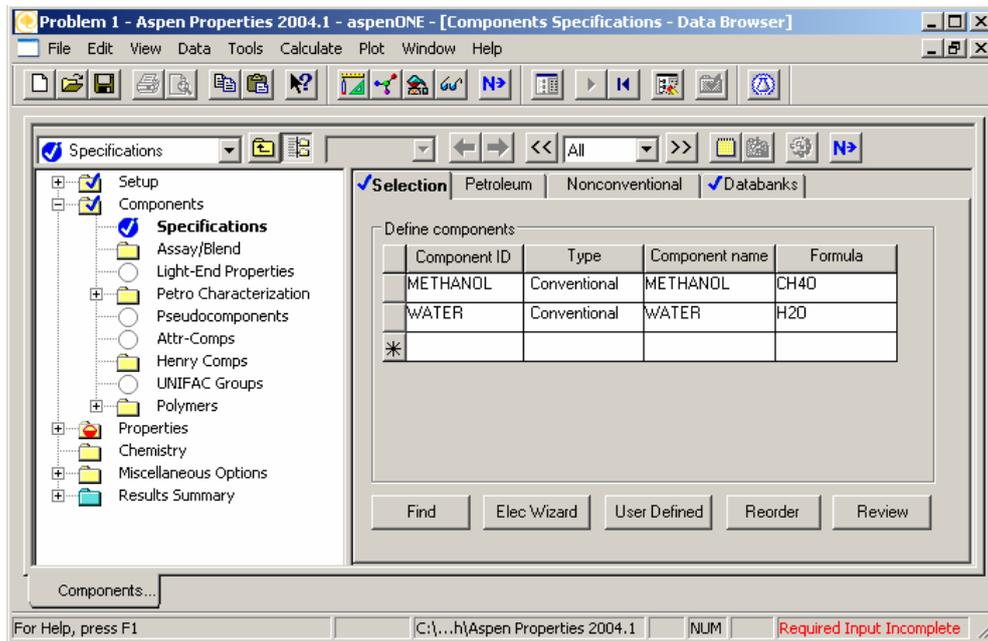


Abbildung 7: Auswahl der Komponenten

Wurde die Auswahl vollständig durchgeführt, wird dies von Aspen mit einer Farbänderung (roter Kreis wird blau abgehakt) mitgeteilt. Da dies nach der Auswahl der Komponenten der Fall ist, kann zum nächsten Menüpunkt übergegangen werden. Unter „Properties/ Specifications“ muss im Feld „Base method“ die thermodynamische Methode definiert werden. Es wird NRTL ausgewählt (Abbildung 22).

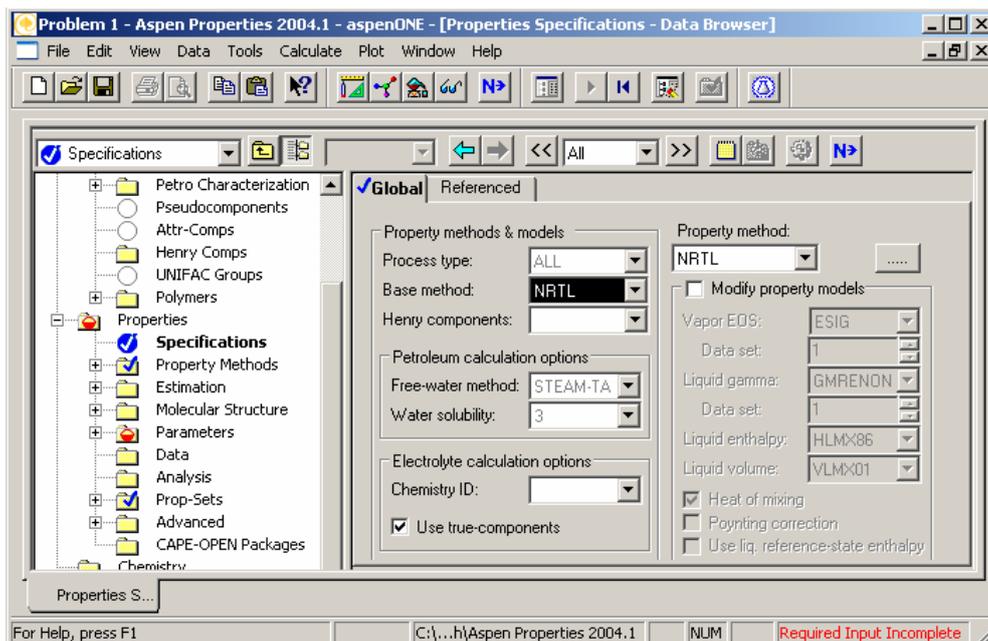


Abbildung 8: Auswahl der thermodynamischen Methode

Nach der Beendigung der Eingabe wird das Feld „Parameters“ rot markiert, da Aspen eine Bestätigung der vorhandenen NRTL- Parameter erwartet. Ein Anklicken des Feldes „Parameter/ Binary Interaction/ NRTL-1“ wird von Aspen als Bestätigung angesehen. Nun erscheint das Feld „Parameters“ blau abgehakt (Abbildung 23).

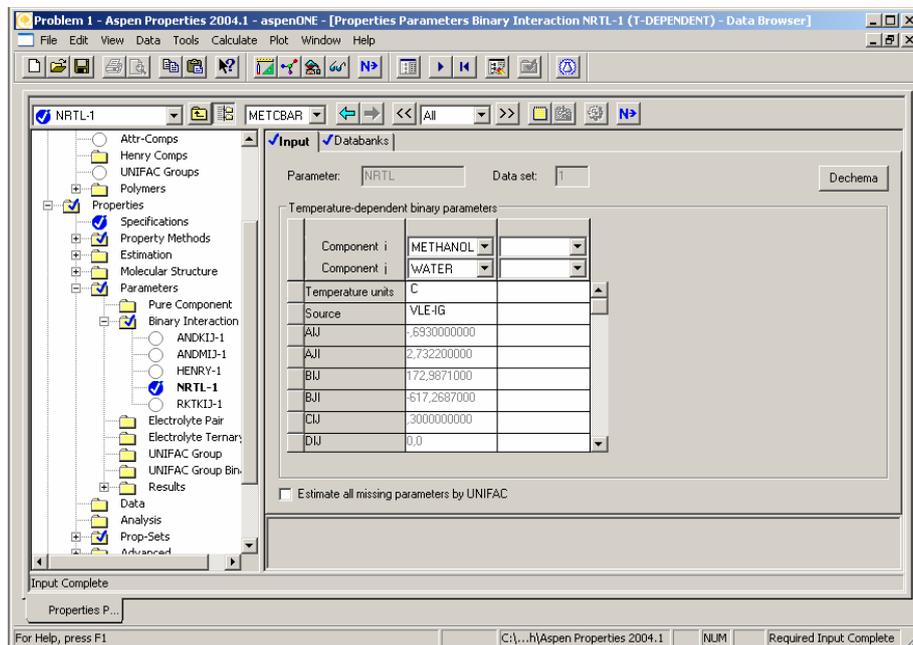


Abbildung 9: Bestätigung der NRTL- Parameter

Im Menüpunkt „Properties/ Data/ New“ muss eine neue Maske für die Dateneingabe erstellt werden, wobei jeder beliebige Datenblattname definiert werden kann (beispielsweise: „Versuch“). Als Typ muss „Mixture“ ausgewählt werden (Abbildung 24).

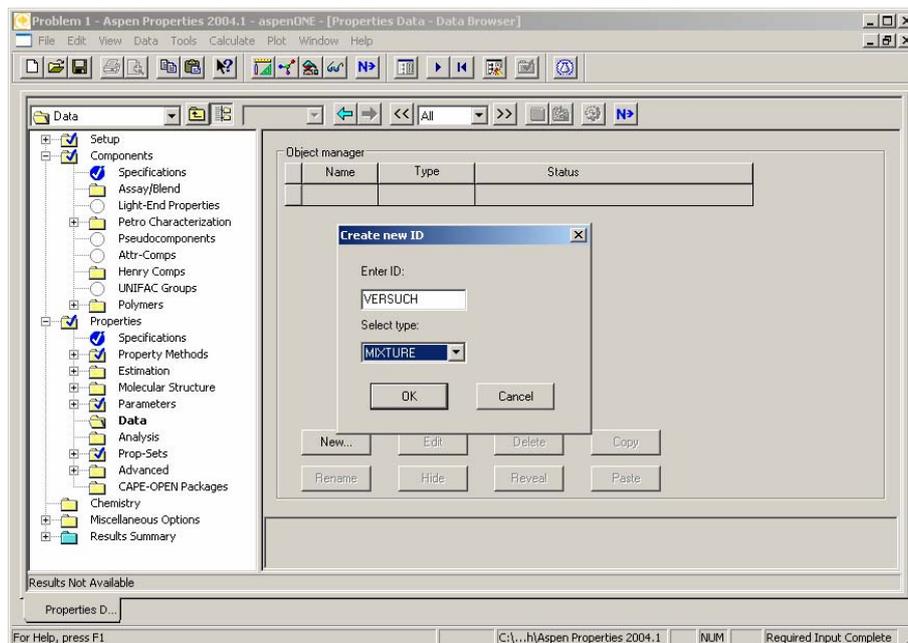


Abbildung 10: Erstellen der Maske zur Dateneingabe

Durch Bestätigung gelangt man in den Folder „Setup“, in dem die zu berechnenden Komponenten durch Klick auf „>>“ ausgewählt werden müssen (es werden alle 2 Stoffe gewählt). Zusätzlich muss noch der Datentypus definiert werden. Die vordefinierten Kürzel sind in der Hilfe vollständig erklärt. Da beim Versuch angenommen wurde, dass sich der Druck nicht ändert und ein Dampf- Flüssig System vorliegt muss die Auswahl „TXY“ getroffen werden ($P = \text{const.}$, $XY = \text{g.- fl.}$). Im Feld „Pressure“ muss der konstante Druck 1013,25 mbar eingegeben werden. Um die Eingabe zu erleichtern kann noch ausgewählt werden, ob in Molbrüchen oder in Molprozenten eingetragen wird (Abbildung 25):

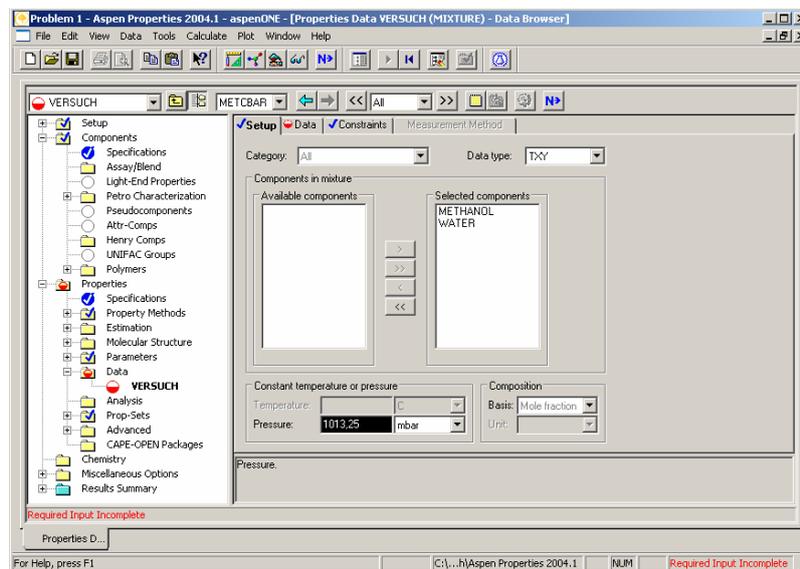


Abbildung 11: Auswahl der Komponenten

Nun kann mit der Dateneingabe begonnen werden. Im Folder „Data“ wird in der ersten Zeile der aufscheinenden Tabelle die Standardabweichung eingestellt. Diese wird bei 0,1% belassen. Die Temperatur wird auf Celsius C geändert. In die folgenden Zeilen werden nun die beim Versuch erhaltenen Konzentrationen sowie die zugehörigen Temperaturwerte eingetragen, wobei in jeder neuen Zeile als Usage „Data“ ausgewählt wird (Abbildung 26).

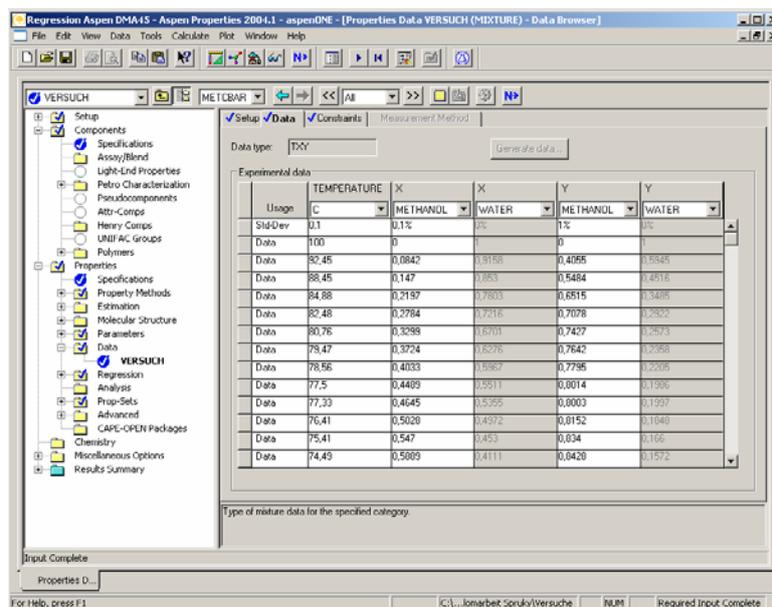


Abbildung 12: Dateneingabe

Jetzt kann mit der Regression begonnen werden. Um eine Regression durchführen zu können, muss in der Menüleiste „Tools/ Regression“ angeklickt werden. Dann wird der Menüpunkt „Regression“ im linken Menü markiert. Auch hier muss eine neue Maske erstellt werden, die beispielsweise wieder Versuch genannt werden kann (Abbildung 27).

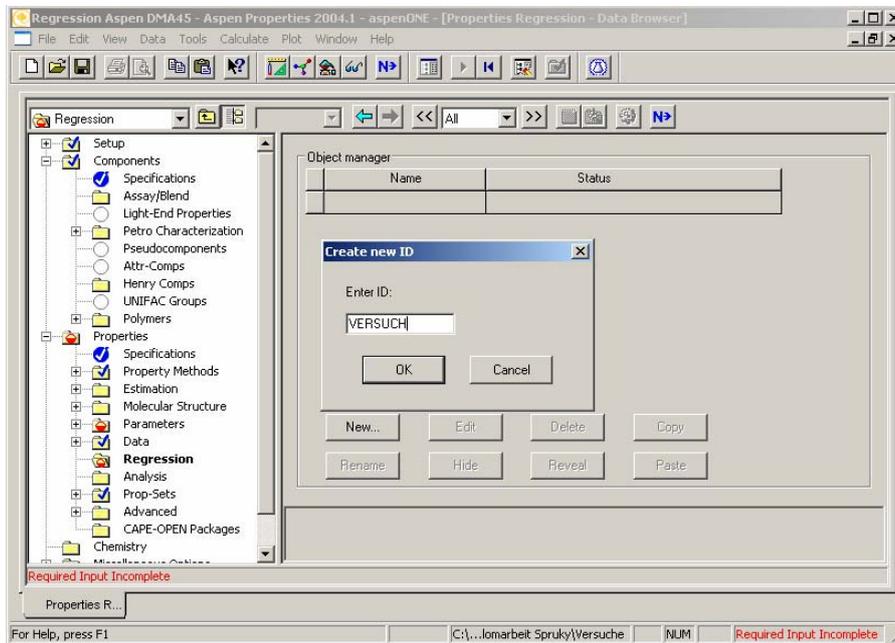


Abbildung 13: Erstellen einer neuen Maske

Im „Setup“ wird eingestellt, welche Daten zur Regression herangezogen werden, wobei als Voreinstellung bereits die im „Data set“ eingegebenen Messdaten angezeigt werden und nichts mehr umgestellt werden muss (Abbildung 28).

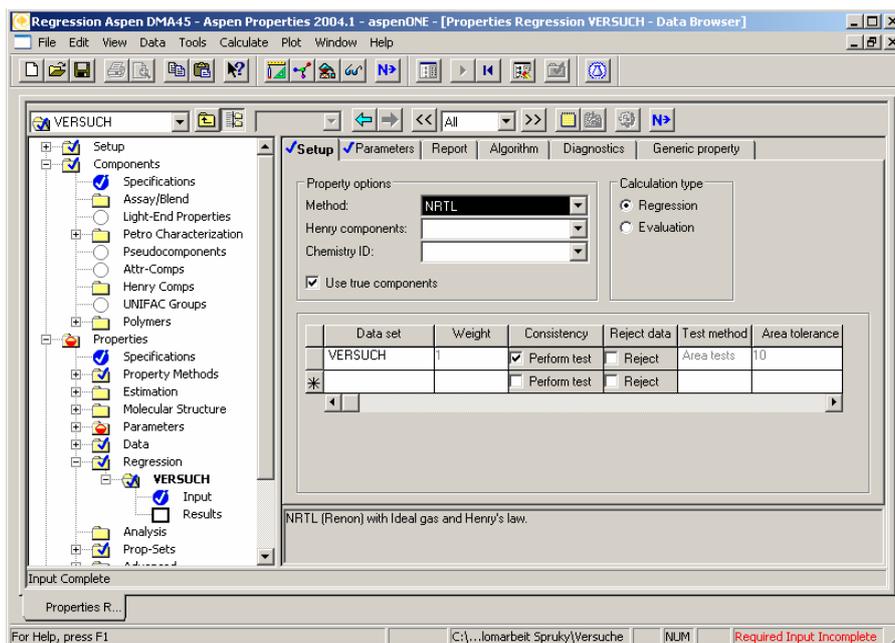


Abbildung 14: Auswahl der Regressionsmethode

Zusätzlich muss noch unter „Parameters“ definiert werden, welche Parameter korreliert werden sollen (Abbildung 29). Für jeden zu bestimmenden Parameter ist eine Spalte vorgesehen. Im Feld „Type“ wird die Voreinstellung „binary parameter“ belassen, im Feld „Name/Element“ wird jeweils NRTL1, NRTL2 oder NRTL3 eingestellt. Unter „Component or group“ wird das entsprechende Stoffpaar definiert und bei „Usage“ wird „Regress“ ausgewählt. Falls die Regression nicht funktionieren sollte, können hier einzelne Parameter durch die Einstellung „Exclude“ ausgeschlossen werden.

NRTL1 entspricht a_{ij} , NRTL2 b_{ij} und NRTL3 c_{ij} . Die Parameter a_{ij} und b_{ij} sind unsymmetrisch, c_{ij} ist hingegen symmetrisch ($c_{ij} = c_{ji}$) und muss als Stoffpaar nur einmal bestimmt werden. Daher müssen in Summe 5 Wechselwirkungsparameter (2 x NRTL1, 2 x NRTL2 und 1 x NRTL3 für jedes Stoffpaar) in der Tabelle eingestellt werden. Im besten Fall sollten alle 5 Parameter korreliert werden. Je nach Güte der Messdaten ist das aber nicht immer möglich.

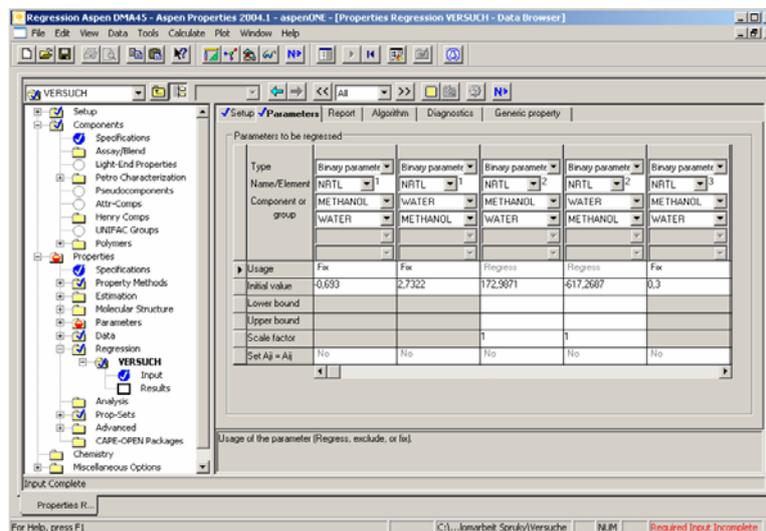


Abbildung 15: Auswahl der Parameter

Mit Druck auf die Starttaste „Play“ kann die Simulation nun gestartet werden. Vor Beginn der Simulation müssen noch die zu simulierenden Daten ausgewählt werden (Abbildung 12).

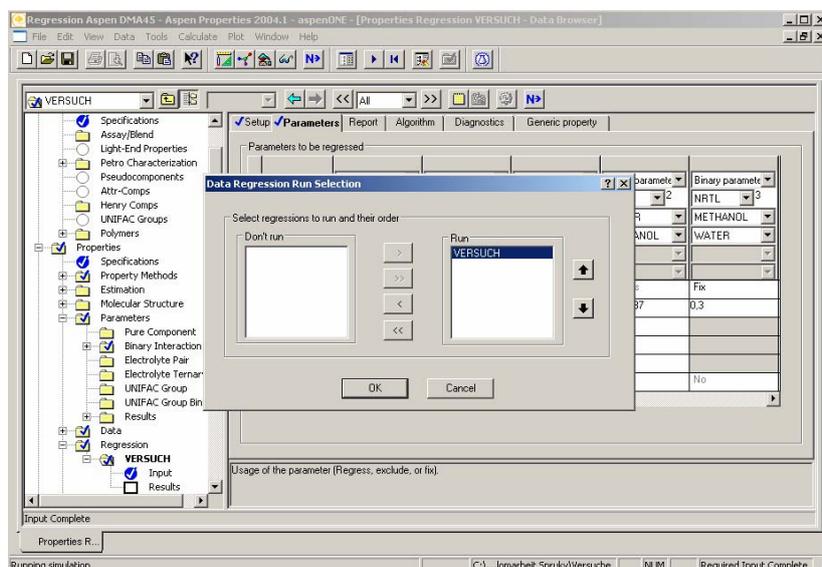


Abbildung 16: Start der Berechnung

Es wird die Regression gestartet und der Status links unten angezeigt. („Simulation running“). Während der Regression wird eine Dialogbox aufgerufen. Hier ist „Yes to all“ zu wählen. Nach erfolgreicher Beendigung der Regression können die erzeugten NRTL- Parameter unter „Properties/ Regression/ Versuch/ Results“ betrachtet werden (Abbildung 31).

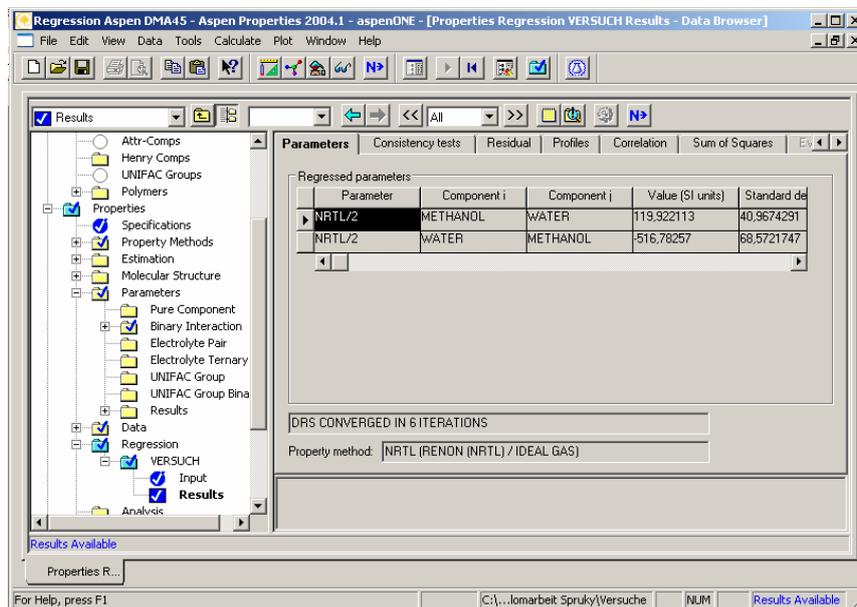


Abbildung 17: Resultate

Um eine passende Darstellung der berechneten Daten zu finden, wird im Menüpunkt „Plot“ der Plotwizzard aufgerufen. Dort können die zu zeichnenden Daten ausgewählt werden. Nach der Bestätigung dieser muss der Plottyp gewählt werden. Wir wählen die Darstellung T- xy („Siedediagramm“).

Nach der Bestätigung der Auswahl wird das fertige T- xy mit den gemessenen Konzentrationspunkten und der gefitteten Kurve ausgegeben (Abbildung 32). Ebenso, wie oben beschrieben, kann auch das xy- Diagramm ausgewertet werden.

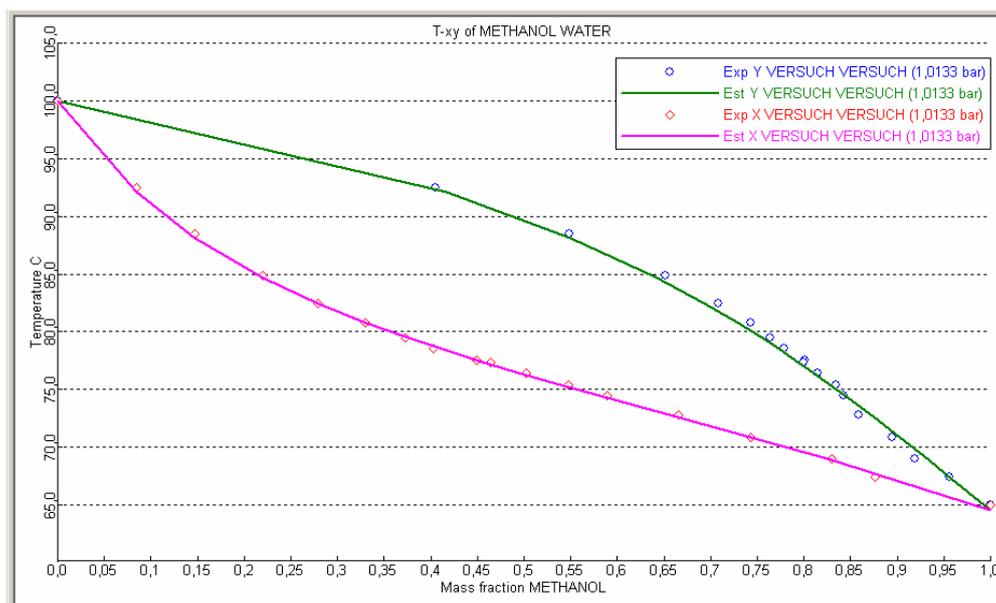


Abbildung 18: Txy- Diagramm inkl. Regressionsdaten