

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b> .....	1
<b>1.1 Die Reinstoffdatenbank</b> .....	3
<b>2 Die Viskosität von Fluiden</b> .....	6
<b>2.1 Experimentelle Bestimmung der Viskosität</b> .....	9
2.1.1 Messtechniken.....	9
2.1.2 Das Ubbelohde-Kapillarviskosimeter.....	9
2.1.3 Aufbau einer computergestützten automatischen Viskosimeteranlage.....	12
2.1.4 Das Steuerungsprogramm.....	14
2.1.5 Ablauf einer Messung.....	15
2.1.6 Ergebnisse der Viskositätsmessungen.....	19
<b>2.2 Korrelation der Viskosität</b> .....	29
<b>2.3 Vorhersage der Viskosität mit Gruppenbeitragsmethoden</b> .....	33
2.3.1 Berechnung von Reinstoffdaten mit Gruppenbeitragsmethoden.....	34
2.3.2 Das Modell nach Joback und Reid.....	37
2.3.3 Das Modell nach Orrick und Erbar.....	39
2.3.4 Das Modell nach van Velzen, Lopes Cardozo und Langenkamp.....	41
2.3.5 Vergleich der Modelle nach Joback/Reid, Orrick/Erbar und van Velzen/Lopes Cardozo/Langenkamp.....	44
2.3.6 Überarbeitung des Modells nach Joback und Reid.....	49
2.3.7 Das Modell nach Reichenberg.....	54
<b>3 Die Wärmeleitfähigkeit von Fluiden</b> .....	57
<b>3.1 Experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit</b> .....	60
3.1.1 Messtechniken.....	60
3.1.2 Das Modell der instationären Hitzdrahtmethode.....	61
3.1.3 Messapparatur zur Bestimmung der Gaswärmeleitfähigkeit.....	63
3.1.4 Ablauf einer Messung.....	65
3.1.5 Auswertung der Messung.....	67
3.1.6 Steuerungsprogramm-Oberfläche.....	68
3.1.7 Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen.....	69
<b>3.2 Korrelation der Wärmeleitfähigkeit</b> .....	73
<b>3.3 Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit mit Gruppenbeitragsmethoden</b> .....	76

3.3.1 Das Modell nach Nagvekar und Daubert.....	77
3.3.2 Das Modell nach Sastri und Rao.....	79
3.3.3 Vergleich der Modelle nach Nagvekar/Daubert und Sastri/Rao.....	86
3.3.4 Das Modell nach Roy und Thodos.....	89
3.3.5 Entwicklungsansatz für ein Gruppenbeitragsmodell zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen.....	92
<b>4 Zusammenfassung</b> .....	<b>98</b>
<b>5 Literaturverzeichnis</b> .....	<b>100</b>
<b>6 Symbolverzeichnis</b> .....	<b>104</b>
<b>Anhang</b> .....	<b>106</b>
A Messergebnisse für Flüssigkeitsviskositäten.....	106
B Messergebnisse für Gaswärmeleitfähigkeiten.....	110
C Neue Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach Joback.....	111
D Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach Joback.....	113
E Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach Orrick und Erbar.....	114
F Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach van Velzen, Lopes Cardozo und Langenkamp.....	115
G Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach Reichenberg.....	117
H Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach Nagvekar und Daubert.....	118
I Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach Sastri und Rao.....	121
J Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach Roy und Thodos.....	122

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom März 1996 bis zum Juni 2000 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin des Fachbereiches Chemie in der Arbeitsgruppe Technische Chemie bei Herrn Prof. Dr. J. Gmehling.

An dieser Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. J. Gmehling für die interessante Aufgabenstellung, die Anregungen zu meiner Arbeit und die großzügige Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. A. Brehm danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke der Bayer AG Leverkusen, Abteilung Stoffdaten/Thermodynamik, vertreten durch Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Dohrn und Herrn Dr. R. Treckmann, die Herrn Dipl.-Chem. H. Grensemann und mir die experimentellen Arbeiten zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen ermöglicht haben, und ich danke den Herren S. David, T. Nicke und R. Treu, die diese Arbeiten durch ihre praktische Hilfe unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. H. Grensemann und Herrn Dipl.-Chem. C. Ihmels, die durch ihren engagierten Einsatz und ihre sehr guten Diplomarbeiten einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Ganz besonders möchte mich auch bei meinen Freunden und Kollegen im Projekt „Faktendatenbank für Reinstoffdaten“, Herrn Dipl.-Chem. O. Aufderhaar, Herrn Dipl.-Chem. L. Becker, Herrn Dipl.-Chem. C. Ihmels und Herrn Dipl.-Chem. M. Petri, bedanken. Ein besseres Team kann man sich nicht wünschen.

Zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Wilfried Cordes für die Erstellung einiger Programme, die für die Modelltests verwendet wurden.

Ferner danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Technische Chemie und der Abteilung Stoffdaten/Thermodynamik der Bayer AG Leverkusen, die durch Diskussionsbereitschaft und tatkräftige Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke meiner Familie und meinen Freunden für ihre vielfältige Unterstützung.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Mann.

# 1 Einleitung

Die Transporteigenschaften gehören neben den kalorischen Größen und den PVT-abhängigen Stoffdaten zu den wichtigsten thermophysikalischen Daten eines Stoffes. Zu den Transportgrößen zählen der Diffusionskoeffizient, der den Massetransport beschreibt, die Viskosität, die den Impulstransport beschreibt, und die Wärmeleitfähigkeit, die den Wärmetransport beschreibt.<sup>1</sup> Bedeutung kommt der Viskosität vor allem in den Bereichen zu, in denen Substanzen gepumpt oder gerührt werden müssen. Hier ist die Kenntnis der Viskosität für die Auslegung technischer Anlagen von entscheidender Bedeutung, insbesondere da, wo große Unterschiede in der Viskosität während eines Prozesses beobachtet werden, z. B. im Bereich der Polymersynthese und Verarbeitung. Die Wärmeleitfähigkeit ist eine entscheidende Größe bei allen Prozessen, die mit Wärmeübertragung zusammenhängen und wird entsprechend vor allem für die technische Auslegung von Wärmetauschern sowie Heiz- und Kühlanlagen benötigt. Die Auslegung von Produktionsanlagen in der chemischen Industrie erfolgt heutzutage mit Hilfe von Prozesssimulatoren. Die Kenntnis zuverlässiger Stoffdaten ist für eine erfolgreiche Prozesssimulation von entscheidender Bedeutung, da die thermophysikalischen und thermodynamischen Daten der reinen Komponenten und der Mischungen die Basis der Modellierung der Stoffsysteme darstellen. Diese Stoffdaten können auf unterschiedliche Weise erhalten werden. Die zuverlässigste, aber auch zeit- und kostenintensivste Methode ist die experimentelle Bestimmung der Stoffgrößen. Ist die experimentelle Bestimmung aus den genannten Gründen oder aus Gründen der thermischen oder chemischen Instabilität der Substanzen nicht möglich, so muss die gesuchte Stoffgröße abgeschätzt werden. Für diesen Weg der Stoffdatenermittlung gibt es zahlreiche Methoden, die auf unterschiedlichen Ansätzen beruhen (z. B. auf dem Prinzip der korrespondierenden Zustände). Als besonders erfolgreich für verschiedene Stoffgrößen haben sich die Gruppenbeitragsmethoden erwiesen, deren Vorhersage der Stoffeigenschaft auf der Struktur der Substanz beruht.

Ziel dieser Arbeit war die Bearbeitung der Thematik der Stoffdatenermittlung für Transportgrößen von Reinstoffen. Hierzu werden experimentelle Arbeiten zur Bestimmung der Viskosität von Flüssigkeiten und zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen (Letzteres bei der Bayer AG, Leverkusen) durchgeführt. Im theoretischen Teil werden

---

<sup>1</sup> Da die Beschreibung von Reinstoffeigenschaften Gegenstand dieser Arbeit sein soll, werden in dieser Arbeit nur die Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit betrachtet.

Korrelationsmethoden für die Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit vorgestellt und Vorhersagemethoden für die Viskosität von Gasen und Flüssigkeiten sowie für die Wärmeleitfähigkeit von Gasen und Flüssigkeiten mithilfe der Datenbasis der Reinstoffdatenbank der Dortmunder Datenbank getestet, bewertet und gegebenenfalls überarbeitet. Außerdem wird ein einfacher Ansatz zur Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit von Gasen mit einer Gruppenbeitragsmethode entwickelt.

## 1.1 Die Reinstoffdatenbank

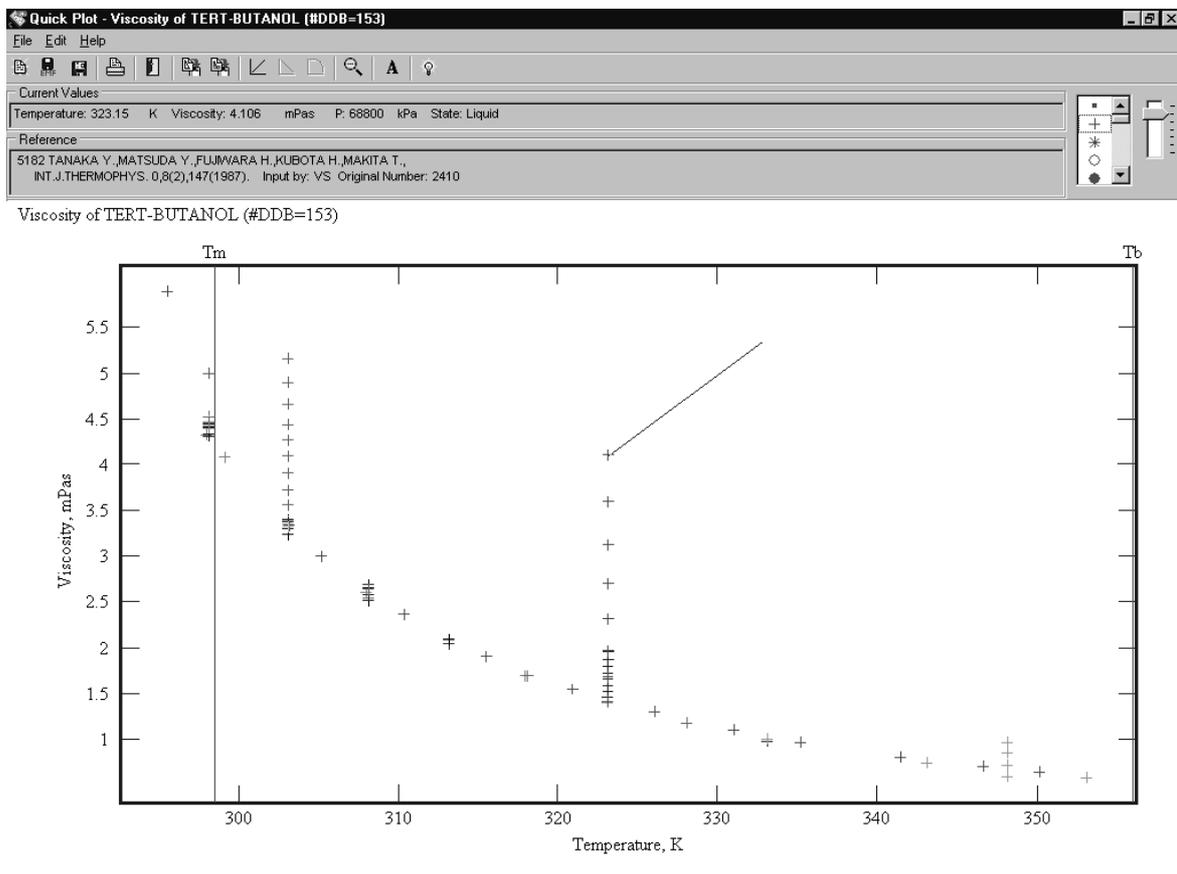
Da die Reinstoffdatenbank der Dortmunder Datenbank die Basis eines großen Teils dieser Arbeit darstellt, soll sie hier zunächst vorgestellt werden.

Die Reinstoffdatenbank ist eine Faktendatenbank, die durch ein vom BMBF, von der DDBST GmbH und der FIZ Chemie GmbH gefördertes Projekt entstanden ist. Die Datenbank enthält experimentelle thermophysikalische und thermodynamische Daten reiner Stoffe aus der Primärliteratur und wird kontinuierlich erweitert. Ziel des Datenbankprojektes ist die möglichst vollständige Erfassung der weltweit in der wissenschaftlichen Primärliteratur (Zeitschriften, Dissertationen, Konferenz- und Tagungspublikationen, elektronische Publikationen) veröffentlichten experimentellen thermodynamischen und thermophysikalischen Daten reiner Stoffe. Die in der Datenbank gesammelten Datentypen und den aktuellen Stand der Reinstoffdatenbank (Mai 2000) zeigt Tabelle 1.1. Besonders hervorgehoben sind die Transportgrößen, die Gegenstand dieser Arbeit sind.

<i>Eigenschaft</i>	<i>Komponenten</i>	<i>Referenzen</i>	<i>Datensätze</i>	<i>Datenpunkte</i>
Dampfdruck	3713	4888	16390	122355
Kritische Daten	815	818	2870	2872
Dichte	3506	3462	23523	160997
2. Virialkoeffizient	250	307	770	3904
Tripelpunkt	56	54	77	77
Schmelzpunkt	3700	2141	8894	9306
Wärmekapazität	2481	1924	10482	150585
Verdampfungsenthalpie	1876	916	3986	9025
Schmelzenthalpie	1453	873	2329	2359
Entropie	1362	816	2409	5216
Bildungs- und Verbrennungsenthalpien	2958	1233	4763	4763
Energie- und Enthalpie-Funktionen	1307	660	2292	34101
Umwandlungsenthalpien und -temperaturen	305	270	1021	1027
<b>Viskosität</b>	<b>2177</b>	<b>2246</b>	<b>15982</b>	<b>94039</b>
<b>Wärmeleitfähigkeit</b>	<b>715</b>	<b>894</b>	<b>8488</b>	<b>78019</b>
Oberflächenspannung	1917	535	4283	18967
Gesamt	9697	14500	100214	617808

**Tabelle 1.1:** Inhalt und Stand der Reinstoffdatenbank (Mai 2000)

Neben den experimentellen Daten werden weitere Informationen wie die Reinheit der Komponenten, die Messmethode, die Phase, in der gemessen wurde, und die Literaturstelle, aus der die Daten entnommen wurden, gespeichert. Die Vergabe eines Qualitätscodes für den jeweiligen Datensatz ist ebenfalls möglich. Eine kritische Evaluation der Daten inklusive ausführlicher Datentests dient dazu, einen hohen Qualitätsstandard in Bezug auf die Zuverlässigkeit der Daten sicherzustellen. Hierzu gehört die gemeinsame grafische Darstellung aller Datensätze einer Komponente ebenso wie Plausibilitätstests, bei denen z. B. die temperaturabhängigen Viskositäten der Moleküle einer homologen Reihe gemeinsam aufgetragen werden oder der Vergleich der experimentellen Daten mit verschiedenen Modellberechnungen. Abbildung 1.1 zeigt den Screenshot eines Programmes, in dem alle Datensätze zur Flüssigkeitsviskosität von tert.-Butanol gezeigt werden.



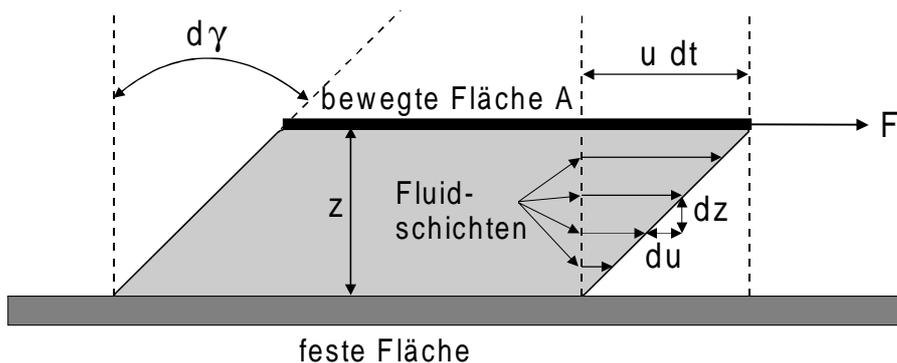
**Abbildung 1.1:** Flüssigkeitsviskosität von tert.-Butanol – Screenshot des Programmes PCPQPlot (Reihen bei einer Temperatur sind druckabhängige Daten. Der Strich in der Bildmitte stellt den Mauszeiger dar, im Kopf werden die Daten des Punktes angezeigt, auf den er gerichtet ist.)

Die Reinstoffdatenbank stellt somit, insbesondere auf Grund ihres großen Umfangs und ihrer geprüften Datenqualität, die geeignete Datenbasis für umfangreiche Tests, Weiterentwicklungen sowie Neuentwicklungen von Korrelationsmethoden und Vorhersagemodellen zur Berechnung thermodynamischer und thermophysikalischer Eigenschaften reiner Stoffe dar.

Die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Daten wurden alle der Reinstoffdatenbank entnommen.

## 2 Die Viskosität von Fluiden

Die Viskosität gehört zu den Transporteigenschaften von Fluiden. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen äußeren Kräften und den Verformungsgeschwindigkeiten in strömenden Medien. Hier treten durch Impulsaustausch verursachte innere Reibungskräfte auf. Diese innere Reibung wird als Viskosität bezeichnet. Der Grundversuch der Viskositätslehre (Abbildung 2.1) zeigt die Definition der dynamischen Viskosität:



**Abbildung 2.1:** Grundversuch der Viskositätslehre [Gmehling, Hengstenberg]

Hierbei befindet sich eine dünne Fluidschicht der Dicke  $z$  zwischen einer festen und einer beweglichen Platte. Die bewegliche Platte mit der Fläche  $A$  wird durch die Kraft  $F$  entlang der festen Platte bewegt. Unter der Annahme, dass das Fluid in unendlich viele, zu den Platten parallele Fluidschichten aufgeteilt sei, ergibt sich eine Verschiebung dieser Fluidschichten. Die äußeren Fluidschichten haften direkt an den Platten, während die mittleren Schichten unterschiedlich stark verschoben werden. Im Fluid resultiert dadurch eine innere Reibung, die mit der Verformung des Fluidvolumens verbunden ist. Die Geschwindigkeit dieser Verformung wird Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma} = du/dz$  genannt und ist proportional zur Schubspannung  $\tau = F/A$ .

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dz} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.1)$$

und

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

bzw.

$$F = \eta \cdot A \cdot \frac{du}{dz} \quad (2.3)$$

Gleichung 2.2 wird auch als Newtonsches Viskositätsgesetz bezeichnet. Der Proportionalitätsfaktor  $\eta$  wird als dynamische Viskosität bezeichnet. Der Quotient aus dynamischer Viskosität  $\eta$  und der Dichte  $\rho$  beschreibt die kinematische Viskosität  $\nu$  des Fluids.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.4)$$

Allgemein wird unterschieden in Fluide mit newtonschem Fließverhalten und Fluide mit nicht newtonschem Fließverhalten. Bei newtonschen Fluiden ist die Viskosität eine Stoffgröße, die von der Schubspannung unabhängig ist. Dies trifft auf zahlreiche Fluide wie z.B. Wasser, Ethanol oder andere organische Fluide zu.

Unter nicht newtonschem Fließverhalten werden Phänomene zusammengefaßt (z. B. viskoelastisches, dilatantes oder strukturviskoses Verhalten), bei denen die Viskosität von der Schubspannung abhängig ist. Eine detaillierte Darstellung hierzu findet sich in der Literatur [*Gmehling, Hengstenberg, Kohlrausch, Schramm*].

Gegenstand dieser Arbeit sind Verbindungen mit newtonschem Viskositätsverhalten.

Das Viskositätsverhalten organischer Fluide in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ist in Abbildung 2.2 am Beispiel der Viskosität von n-Butan dargestellt.

Abbildung 2.2 zeigt, dass die Viskosität von Flüssigkeiten mit zunehmender Temperatur abnimmt. Da es derzeit noch keine eindeutige Beschreibung des flüssigen Zustandes gibt, ist eine genaue Erklärung für die Abnahme der Viskosität mit zunehmender Temperatur nicht bekannt. Es ist anzunehmen, dass durch höhere Temperaturen die intermolekularen Wechselwirkungen (z. B. durch Wasserstoffbrückenbindungen) abnehmen, wodurch die Nahordnung in der Flüssigkeit und damit die Viskosität abnimmt. Höherer Druck führt zu größerer Ordnung in der Flüssigkeit, daher nimmt die Viskosität von Flüssigkeiten mit steigendem Druck zu.

Die Viskosität von Gasen nimmt mit steigender Temperatur zu, Abbildung 2.3 zeigt als Beispiel die Gasviskosität von Benzol. Dies ist mit Hilfe der kinetischen Gastheorie dadurch zu erklären, dass bei höheren Temperaturen die Teilchenbewegung und damit die Zahl der Zusammenstöße zunimmt, was zur Erhöhung der Gasviskosität führt. Bei hohen Drücken nimmt die Viskosität von Gasen mit steigender Temperatur ab (s. Abbildung 2.2, Temperaturbereich  $T > T_c$ ). In diesem Bereich verhält sich das dichte Gas eher wie eine Flüssigkeit. Entsprechend nimmt die Viskosität des dichten Gases mit steigendem Druck zu. Bei geringen Drücken ist die Gasviskosität nahezu druckunabhängig.

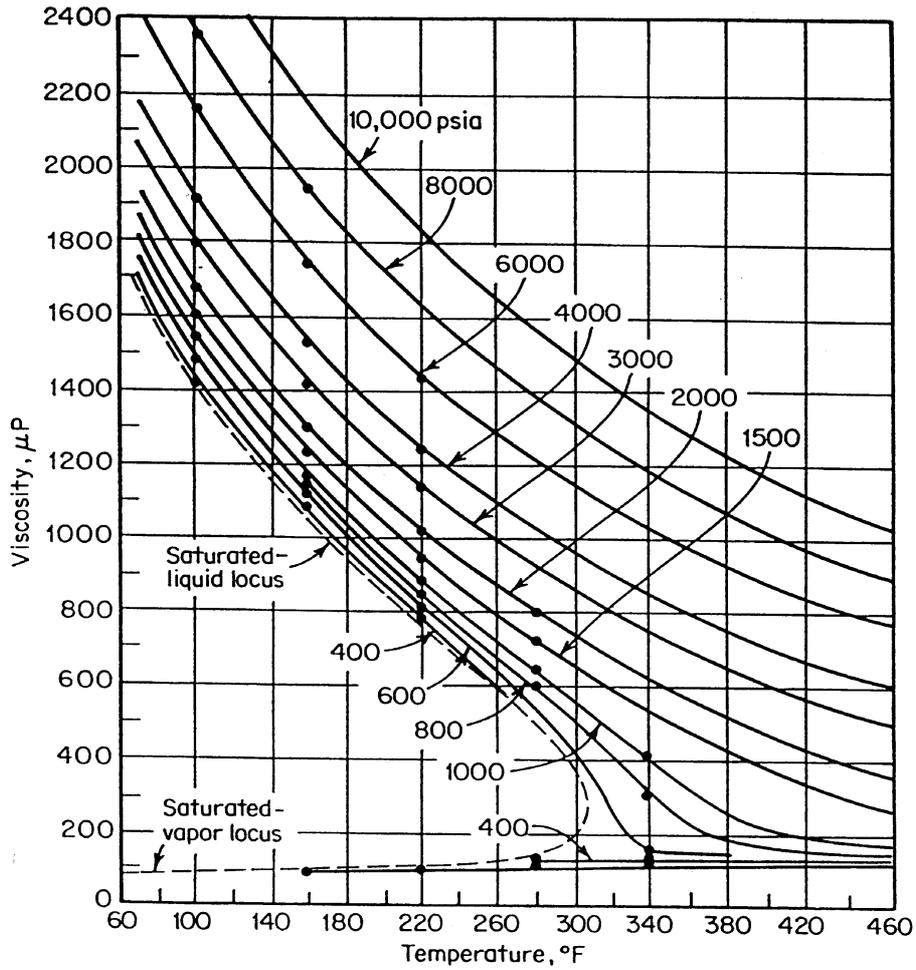


Abbildung 2.2: Viskosität von n-Butan [Reid b]

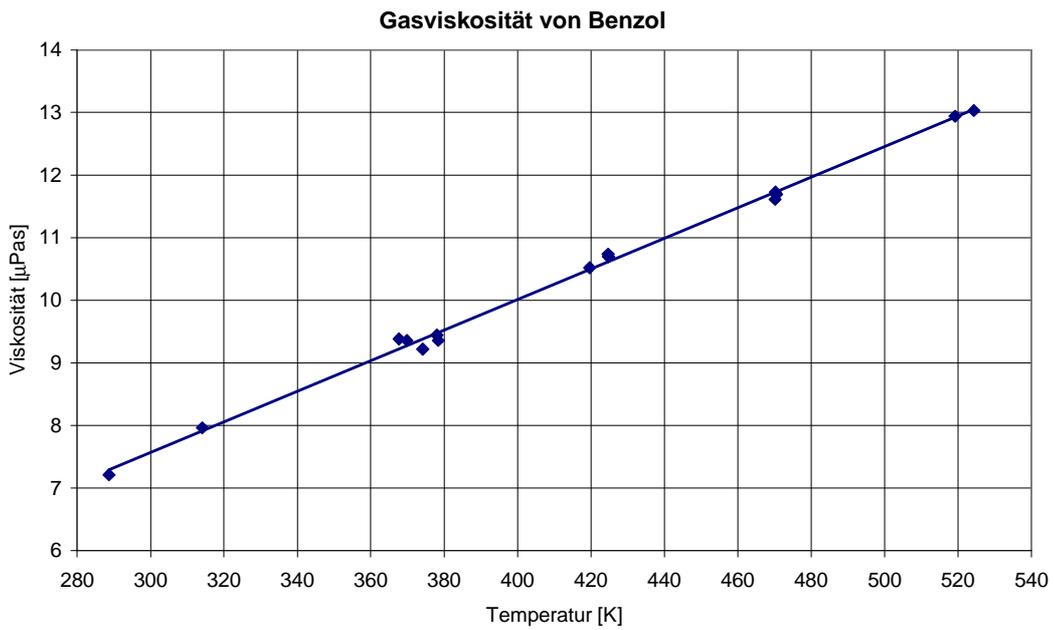


Abbildung 2.3: Gasviskosität von Benzol, experimentelle Daten nach [Nasini]

## 2.1 Experimentelle Bestimmung der Viskosität

### 2.1.1 Messtechniken

Zur experimentellen Bestimmung der Viskosität fluider Substanzen sind aus der Literatur verschiedene Messtechniken bekannt, deren Prinzipien hier kurz zusammengefasst werden sollen. Detaillierte Beschreibungen können der Literatur [Wakeham] entnommen werden. Beim *Kapillar-Verfahren* fließt das Fluid laminar durch eine Kapillare. Aus der treibenden Druckdifferenz und dem resultierenden Volumenstrom wird mit Hilfe des Gesetzes von Hagen-Poiseuille die Viskosität ermittelt. Beim *Rotationsverfahren* wird die Translationsbewegung des Grundversuches der Viskositätslehre (Kapitel 2, Abbildung 2.1) in eine Rotationsbewegung umgewandelt. Aus dem Drehmoment und den Winkelgeschwindigkeiten wird dann die Viskosität bestimmt. Diese Methode ist auch für nicht-newtonsche Substanzen geeignet, da hier die Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit ermittelt werden kann. Zur Bestimmung der Viskosität nach dem *Vibrationsverfahren* wird ein Messkörper durch ein elektromagnetisches Feld zu periodischen Schwingungen angeregt. Aus der Dämpfung der Schwingung durch das umgebende Fluid wird dann die Viskosität ermittelt. Das *Fallkörper-Verfahren* erlaubt die Ermittlung der Viskosität des Fluids aus der stationären Sinkgeschwindigkeit eines Fallkörpers in einer Röhre. Beim *optischen Verfahren* wird die Viskosität aus der zeitlich aufgelösten Streuung eines Laserstrahls an einer transparenten Probe ermittelt. Dies Verfahren wird auch als *dynamische Lichtstreuung* [Kraft] bezeichnet. Im Folgenden wird das in dieser Arbeit verwendete Kapillarverfahren (unter Verwendung eines Ubbelohde-Kapillarviskosimeters), das die am häufigsten angewandte Methode zur Bestimmung der Viskosität newtonscher Flüssigkeiten ist, näher beschrieben.

### 2.1.2 Das Ubbelohde-Kapillarviskosimeter

Das Ubbelohde-Kapillarviskosimeter ist eine Ausführung eines Viskosimeters nach dem Kapillarverfahren [Kohlrausch, Wakeham]. Bei einem Kapillarviskosimeter wird das Fließverhalten einer Flüssigkeit durch eine Kapillare betrachtet. Es wird eine laminare, d.h. nichtturbulente Strömung vorausgesetzt. Eine laminare Strömung in einer Kapillare ist

gegeben, wenn die Reynolds-Zahl kleiner als 2000 ist. Die Reynolds-Zahl für Strömungen in Kapillaren kann mit Gleichung 2.5 berechnet werden.

$$\text{Re} = \frac{2 \cdot \rho \cdot V}{\pi \cdot \eta \cdot r \cdot t} \quad (2.5)$$

Eine laminare Strömung wird durch die innere Reibung des Fluids beeinflusst. Das Fließverhalten wird dann durch das Gesetz von Hagen-Poiseuille beschrieben.

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad (2.6)$$

Damit kann die Viskosität der Flüssigkeit aus dem Volumenstrom ( $V/t$ ) durch eine Kapillare mit dem Radius  $r$  und der Länge  $l$  bei der Druckdifferenz  $\Delta P$  bestimmt werden. Der Volumenstrom wird durch die Erfassung der Fließzeit  $t$  eines definierten Flüssigkeitsvolumens  $V$  zwischen zwei Messmarken ermittelt. Die Druckdifferenz wird durch die Höhe der Flüssigkeitssäule erzeugt.

$$\Delta P = g \cdot \rho \cdot h_m \quad (2.7)$$

Dabei ist  $h_m$  der mittlere Höhenunterschied der beiden Messmarken.

Zusätzlich tritt noch ein Druckverlust durch die Beschleunigung der Flüssigkeit am Kapillareingang auf. Dieser wird durch die Hagenbachkorrektur  $\vartheta$  berücksichtigt.

$$\vartheta = \frac{0.00168 \cdot \sqrt[3]{V}}{1 \cdot \sqrt{2} \cdot r \cdot \sqrt[3]{K} \cdot t^2} \quad (2.8)$$

Aus dem Gesetz von Hagen-Poiseuille ergibt sich unter Berücksichtigung der Hagenbachkorrektur eine Gleichung zur Bestimmung der kinematischen Viskosität  $\nu$  der Flüssigkeit.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = K \cdot (t - \vartheta) \quad (2.9)$$

wobei

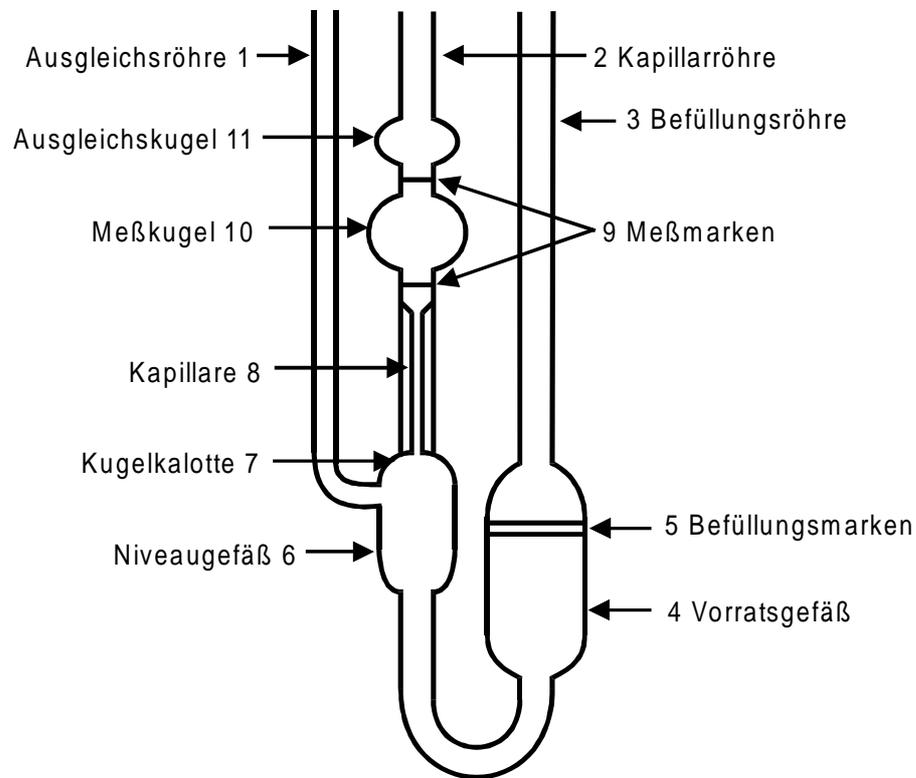
$$K = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot g \cdot h_m}{8 \cdot V \cdot l} \quad (2.10)$$

Die Geräteparameter sind dabei in der Konstante  $K$  zusammengefasst, die nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille bei linearer Ausdehnung des Kapillarglases temperaturunabhängig ist. Die Konstante  $K$  und die fließzeitabhängige Hagenbachkorrektur<sup>1</sup> werden für jede Kapillare durch Stoffkalibrierung vom Hersteller bestimmt. Abbildung 2.4

---

<sup>1</sup> Die Hagenbachkorrektur nimmt für Fließzeiten von etwa 200 bis 400 Sekunden einen Wert in der Größenordnung von ungefähr einer Sekunde an.

zeigt ein Ubbelohde-Kapillarviskosimeter, das aus drei miteinander verbundenen Glasröhren besteht.



**Abbildung 2.4:** Ubbelohde-Kapillarviskosimeter

In der Kapillarröhre (2) ist die eigentliche Kapillare (8) angeordnet. Über der Kapillare befindet sich die Messkugel (10), die das durch zwei Messmarken (9) begrenzte Volumen  $V$  enthält, das in der zu messenden Fließzeit  $t$  durch die Kapillare fließt. Über die Befüllungsröhre (3) wird die Messflüssigkeit in das Vorratsgefäß (4) des Kapillarviskosimeters gefüllt. Für eine korrekte Messung muß sich der Flüssigkeitsmeniskus zwischen den beiden Befüllungsmarken (5) befinden.

Für eine Messung wird die Flüssigkeit durch einen Überdruck an der Befüllungsröhre in die Kapillar- und die Ausgleichsröhre (1) gepumpt. Die Flüssigkeit steigt dabei durch die Kapillare in die Mess- und schließlich in die Ausgleichskugel (11). Wenn die Flüssigkeit etwa in der Mitte der Ausgleichskugel steht, erfolgt ein Druckausgleich an der Befüllungsröhre. Durch das sofortige Zurückfließen in der Ausgleichsröhre reißt die Flüssigkeitssäule im Niveaugefäß (6) ab, und die Flüssigkeit fließt aus der Kapillarröhre unter ihrem Eigendruck zurück. Während der Vorlaufzeit bildet sich an der Kugelkalotte (7) ein dünner Flüssigkeitsfilm aus, der auch als hängendes Kugelniveau bezeichnet wird.

Wenn der Meniskus die obere Messmarke erreicht, beginnt die Messung der Fließzeit  $t$ , die mit dem Erreichen der unteren Messmarke endet.

Durch das hängende Kugelniveau ist die Messung unabhängig von der im Viskosimeter enthaltenen Flüssigkeitsmenge. Dies ist ein wesentlicher Vorteil des Ubbelohde-Kapillarviskosimeters gegenüber anderen Kapillarviskosimetern, da so mehrere Messungen auch bei verschiedenen Temperaturen mit einer Befüllung durchgeführt werden können.

### 2.1.3 Aufbau eines computergestützten automatischen Viskosimeters

Zur Automatisierung der Messung von Flüssigkeitsviskositäten wird eine computer-gesteuerte Viskosimeteranlage verwendet [Ihmels]. Der Aufbau dieser Anlage ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

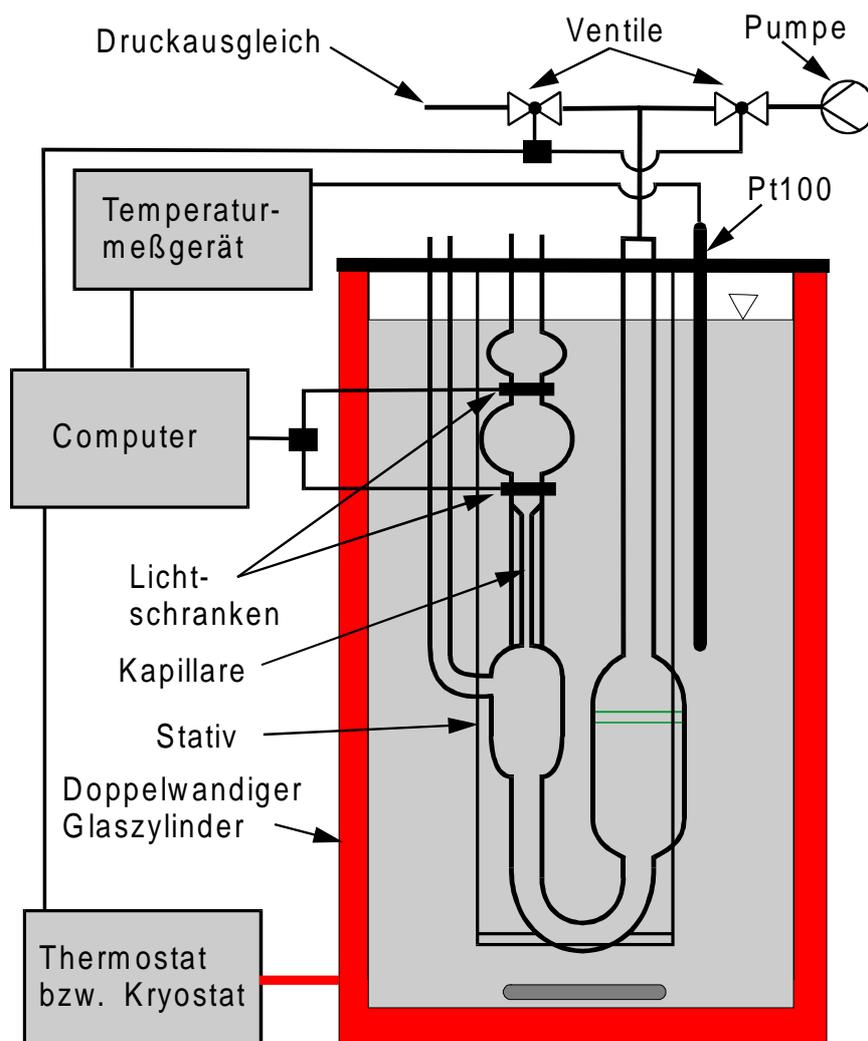


Abbildung 2.5: Aufbau der computer-gestützten Viskosimeteranlage

Das Kapillarviskosimeter (je nach Messbereich wurden verschiedene Kapillaren verwendet) ist in ein Stativ eingesetzt und wird mit einem doppelwandigen Glaszylinder thermostatisiert. Hierfür ist ein Umwälzthermostat bzw. Kryostat (Julabo SC (Temperaturbereich 293 bis 353 K, Temperiermedium Wasser) bzw. Lauda RCS 20 (Temperaturbereich 248 bis 343 K, Temperiermedium Ethanol/Wasser)) angeschlossen, der den äußeren Mantel temperiert. Der Thermostat ist von einem PC über eine AD/DA-Wandlerkarte steuerbar. Der Lauda RCS 20 kann direkt über die Spannung des DA-Anschlusses gesteuert werden, während beim Julabo SC noch eine Steuerungseinheit zwischengeschaltet werden muss, die die Steuerungsspannung der Wandlerkarte in einen Strom umwandelt.

Im inneren Glaszylinder wird mit einem Magnetrührer für ausreichende Konvektion und somit für eine gleichmäßige Temperatur gesorgt. An der Befüllungsrohre des Kapillarviskosimeters ist eine Membranluftdruckpumpe (Aquariumbelüftungspumpe) angeschlossen. Über zwei steuerbare Magnetventile kann wahlweise der Pumpendruck oder der Umgebungsdruck auf das Viskosimeter geleitet werden. Die in der Elektronikwerkstatt der Universität gebaute Ventilsteuerung ist über eine serielle RS232 Schnittstelle mit dem PC verbunden. An den drei Röhrenaugängen des Kapillarviskosimeters sind Trockenrohre mit Molsiebfüllung angebracht, um das Eindringen von Luftfeuchtigkeit in die Messflüssigkeit zu vermeiden.

Mit dem Pumpendruck wird die Messflüssigkeit in die Kapillar- und die Ausgleichsrohre des Viskosimeters gepumpt. Der genaue Pumpdruck kann durch eine variable Wassersäule eingestellt werden. Die Flüssigkeit fließt anschließend unter Umgebungsdruck zurück. Die Fließzeit zwischen den zwei Markierungen wird mit Hilfe von Lichtschranken gemessen. Die Lichtschranken registrieren den durchlaufenden Meniskus, weil dabei das Infrarotlicht der Lichtschranken stark gestreut wird. Die Lichtschranken sind über Glasfaserlichtleiter realisiert, durch die gepulstes Infrarotlicht aus Leuchtdioden gesendet und mit Phototransistoren empfangen wird. Die etwa 1 mm dünnen Lichtleiter sind mit Halterungen aus Teflon jeweils direkt über den Messmarken am Viskosimeter befestigt. Die Steuerungsschaltung für die Lichtschranken wurde in der Elektronikwerkstatt der Universität angefertigt. Die Signale (Meniskus / kein Meniskus) können über die AD/DA-Wandlerkarte abgefragt werden. Für die Temperaturmessung ist über eine RS232 Schnittstelle ein Pt100 Thermometer (Hart Scientific Model 1506) an den Steuerungsrechner angeschlossen. Die Temperatur wird direkt neben der Kapillare gemessen.

Das Pt100 Thermometer (Hart Scientific Model 1506) hat nach Herstellerangaben eine Auflösung von 1 mK und eine Genauigkeit von mindestens 20 mK. Der Julabo SC-Thermostat bzw. der Lauda RCS 20-Kryostat erreichen nach Herstellerangaben eine Temperaturkonstanz von 10 bzw. 20 mK. Die Zeit wird über die computerinterne Digitaluhr mit einer Auflösung von 1 ms gemessen. Da die Lichtschrankensignale maximal im Takt von 55 ms abgefragt werden können, liegt die geschätzte Genauigkeit bei 0.1 s.

## 2.1.4 Das Steuerungsprogramm

Die Steuerung der beschriebenen Viskosimeteranlage erfolgt mit Hilfe des Programms ViscoMeasurement [Ihmels] (unter Windows). Nach dem Programmstart erscheint das Hauptfenster des Programms (Abbildung 2.6) über das alle Funktionen per Menü ausgewählt werden können.

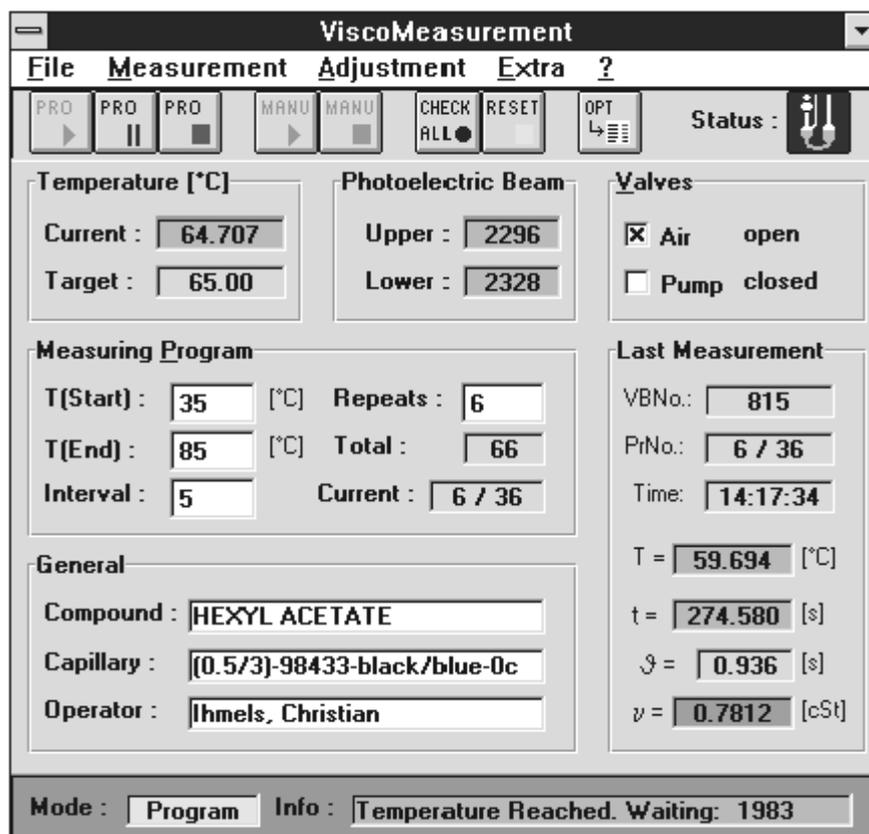


Abbildung 2.6: Hauptfenster des Steuerungsprogramms ViscoMeasurement

Unter der Symbolleiste sind die Ausgabefelder für die aktuellen Systemwerte eingeblendet. Dazu gehören Messtemperatur, Solltemperatur, Werte der oberen und unteren Lichtschranke sowie der Status der Magnetventile (offen oder geschlossen).

Im linken mittleren Bereich wird das Messprogramm angezeigt und editiert. Es können die Minimal- und Maximaltemperatur, das Temperaturintervall sowie die Anzahl der Wiederholungen jeder Messung eingegeben werden. Außerdem wird die Gesamtzahl der programmierten Messungen angezeigt. Unter dem Messprogramm werden die aktuelle Messsubstanz, die verwendete Kapillare und der Operator angezeigt.

Rechts werden die Daten der letzten Messung eingeblendet: Nummer der Messung in der Datenbank, Nummer der Messung im Programm / Wiederholungszahl, Uhrzeit, Temperatur, Fließzeit, Hagenbachkorrektur und Viskosität.

Am unteren Rand des Hauptfensters befindet sich eine Statusanzeige. Hier wird der aktuelle Programmmodus und eine Information zum aktuellen Status angezeigt.

Alle Messdaten können in einer Datenbank und in einem Textfile gespeichert werden. Zusammen mit den Messdaten können Informationen über die Messsubstanz wie Reinheit und Bezugsquelle abgelegt werden. Weitere Informationen über die Messsubstanz (Name, Summenformel, Molmasse, CAS-Nummer, Dichte, Schmelz- und Siedepunkt) werden über einen Zugriff auf die Dortmunder Datenbank zur Verfügung gestellt.

Weitere Optionen des Steuerungsprogramms sowie eine Beschreibung der Betriebsmodi des Programms können der Literatur entnommen werden [Ihmels].

### **2.1.5 Ablauf einer Messung**

Die flüssigen Messsubstanzen wurden über Molsieb getrocknet. Die Reinheit wurde gaschromatographisch und der Wassergehalt mittels Karl-Fischer-Titration überprüft. Die Reinigung der Anlage erfolgte durch Spülen des Kapillarviskosimeters mit Aceton und/oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel (z. B. Ethanol). Nach dem Spülen wurde das Kapillarviskosimeter getrocknet und anschließend mit der Messsubstanz vorgespült. Beim Einfüllen wurden die Flüssigkeiten noch mit einem Faltenfilter gefiltert, um Schwebeteilchen (z. B. vom Molsieb) zu entfernen.

Nach dem Start des Messprogramms wird die erste Solltemperatur (die Minimaltemperatur) gesetzt. Das Programm wartet dann, bis die Temperatur erreicht und

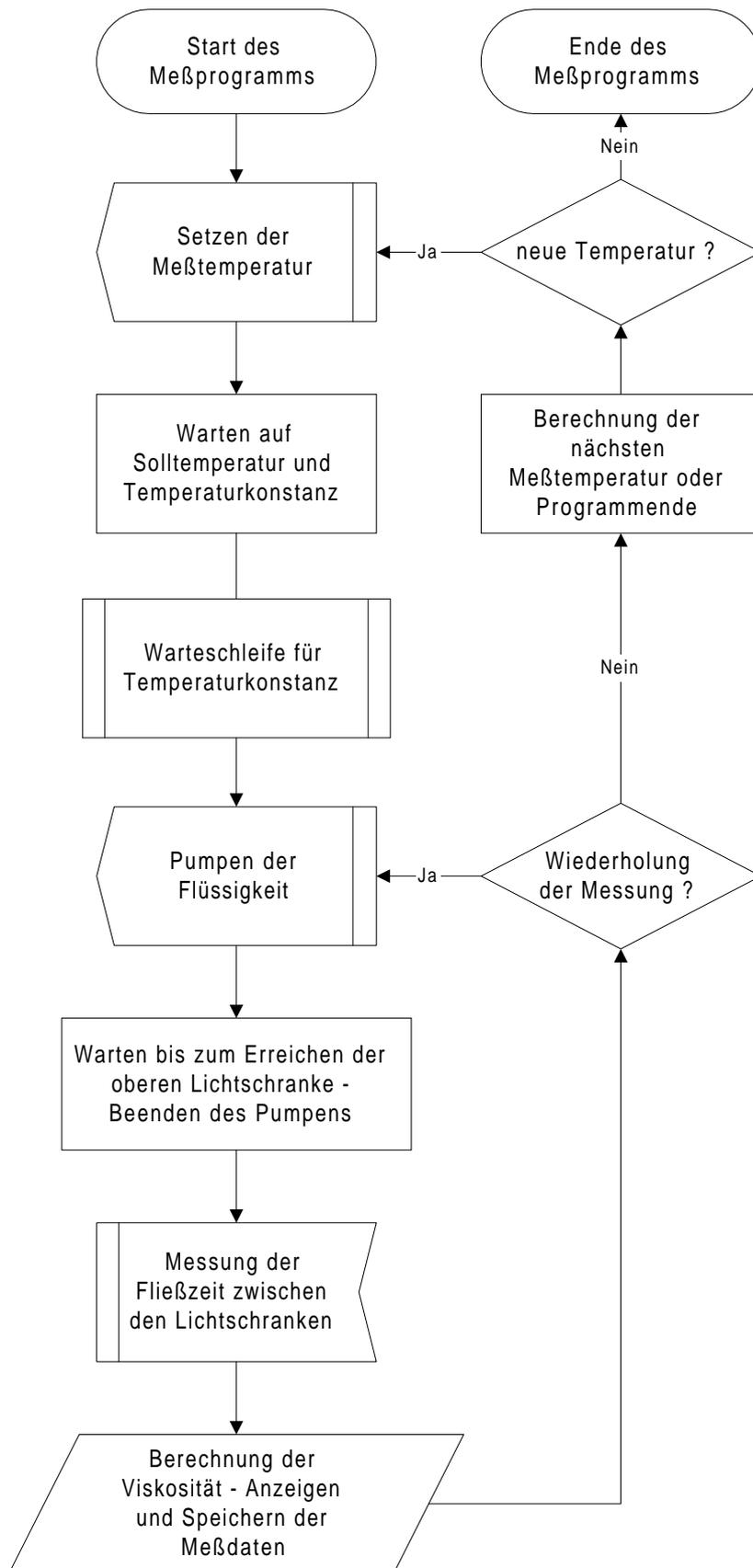
konstant ist. Es schließt sich eine Warteschleife für die Temperaturkonstanz an. Während der Warteschleife wird die Temperaturkonstanz ständig überprüft und die Warteschleife ggf. erneut gestartet. Nach dieser Warteschleife wird die erste Messung gestartet. Zunächst wird das Ventil zur Pumpe geöffnet und anschließend das Belüftungsventil geschlossen, so dass die Flüssigkeit in die Kapillare und das Ausgleichsrohr gepumpt wird. Vom Programm wird das Erreichen der unteren Lichtschranke und nach längerer Pumpzeit das Erreichen der oberen Lichtschranke registriert. Nach dem Durchlaufen der oberen Lichtschranke wird noch eine Warteschleife durchlaufen, um die Flüssigkeit noch etwa bis zur Mitte der obersten Glaskugel zu pumpen. Dann wird das Belüftungsventil geöffnet und das Pumpventil geschlossen, so dass die Flüssigkeit unter Atmosphärendruck zurückfließen kann. Wenn das Programm das Durchlaufen des Meniskus an der oberen Lichtschranke registriert, beginnt die Messung der Fließzeit. Nach dem Erreichen der unteren Lichtschranke und damit der Registrierung des Fließzeitendes erfolgt die Berechnung der Hagenbachkorrektur und der kinematischen Viskosität. Die ermittelten Daten werden anschließend angezeigt und gespeichert. Wenn mehrere Wiederholungsmessungen programmiert sind, wartet das Programm wieder eine bestimmte Zeit bis zum Start der nächsten Messung.

Treten bei einer Messung Probleme mit der Temperaturkonstanz auf oder liegt die Fließzeit und damit die Viskosität außerhalb des Messbereichs der Kapillare, so gilt die Messung als fehlerhaft (wird als solche markiert abgespeichert) und es erfolgt die Wiederholung der Messung. Maximal wird die doppelte Anzahl der programmierten Wiederholungsmessungen durchgeführt.

Während der Messung wird an sechs signifikanten Zeitpunkten die Systemtemperatur gespeichert (Start des Pumpens, Erreichen der unteren Lichtschranke, Erreichen der oberen Lichtschranke, Ende des Pumpens, Start der Fließzeitmessung und Ende der Fließzeitmessung). Die Messtemperatur wird dann aus dem Mittelwert der letzten beiden Werte gebildet. Die anderen Werte dienen der späteren Auswertung und Beurteilung der Temperaturkonstanz.

Nach der letzten Messung an einem Messpunkt wird über das vorgegebene Temperaturintervall eine neue Messtemperatur berechnet und eingestellt.

Der Ablauf des Messprogramms ist in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.7:** Ablauf des Messprogramms

Die Messungen wurden bei jeder Messtemperatur mindestens fünfmal wiederholt. Während der Messungen wurde eine Temperaturkonstanz von unter  $\pm 0.05$  K mit dem Julabo SC und unter  $\pm 0.01$  K mit dem Lauda RCS 20 erreicht. Innerhalb der Wiederholungsmessungen variierte die Messtemperatur weniger als  $\pm 0.1$  K mit dem Julabo SC und weniger als  $\pm 0.03$  K mit dem Lauda RCS 20. Mit dem Julabo SC Thermostaten wurden diese Werte während einer Messung bzw. innerhalb der Wiederholungsmessungen bei 293 und 298 K z.T. nicht erreicht (Schwankungen von maximal  $\pm 0.3$  bzw.  $\pm 1$  K). Bei Fließzeiten zwischen 150 und 1000 s traten bei guter Temperaturkonstanz (besser als 0.1 K) Differenzen von weniger als  $\pm 0.5$  s zwischen den Wiederholungsmessungen auf. Die berechneten kinematischen Viskositäten schwankten dabei durchschnittlich um weniger als  $\pm 0.001$  mm<sup>2</sup>/s (maximal  $\pm 0.003$  mm<sup>2</sup>/s).

Bei den Wiederholungsmessungen mit einer Temperaturkonstanz besser als  $\pm 0.05$  K zeigte sich, daß die Messgrößen Temperatur und Fließzeit eine statistische Streuung aufweisen. Zusätzlich wurde bei größeren Temperaturschwankungen ein praktisch linearer Abfall der Fließzeiten mit steigender Temperatur erkennbar. Es wurde daher in beiden Fällen für die weitere Auswertung aus den Wiederholungsmessungen (ohne Ausreißer) der Mittelwert der Messgrößen gebildet.

## 2.1.6 Ergebnisse der Viskositätsmessungen

Die vermessenen Substanzen, ihre gaschromatographisch ermittelte Reinheit und der mittels Karl-Fischer-Titration bestimmte Wassergehalt sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Substanz	Reinheit (GC) [%]	Wassergehalt [ppm]
n-Heptan	99.99	6.1
n-Dodecan	99.99	17.5
2-Methylpentan	99.00	14.5
2,2,4-Trimethylpentan	99.99	15.2
Cyclohexan	99.99	27.0
Toluol	99.99	7.0
Hexylbenzol	99.99	16.1
2-Propanol	99.99	98.3
2-Hexanon	99.06	188.7
Essigsäurehexylester	99.36	268.3
Pentansäuremethylester	99.45	72.0
Pentansäureethylester	99.72	98.3
Hexansäureethylester	99.70	160.8
Heptansäuremethylester	99.38	38.1
Heptansäureethylester	99.66	92.2
Dimethylformamid	99.99	36.3
Piperidin	99.06	43.0

**Tabelle 2.1:** Vermessene Substanzen

Im Folgenden finden sich die Ergebnisse der Messungen als grafische Darstellungen. In den Abbildungen sind neben den in dieser Arbeit ermittelten kinematischen Viskositäten Vergleichsdaten aus der Reinstoffdatenbank der DDB (soweit vorhanden) angegeben. Eine tabellarische Darstellung der Messergebnisse findet sich in Anhang A.

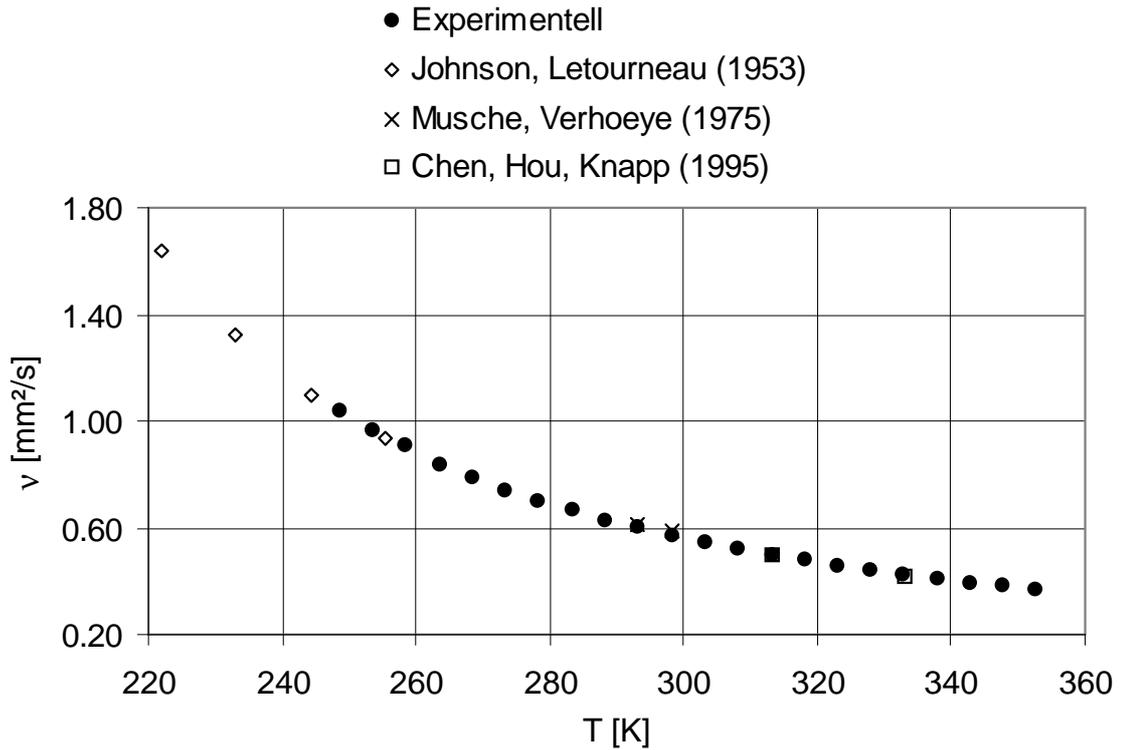


Abbildung 2.8: Kinematische Viskosität von n-Heptan

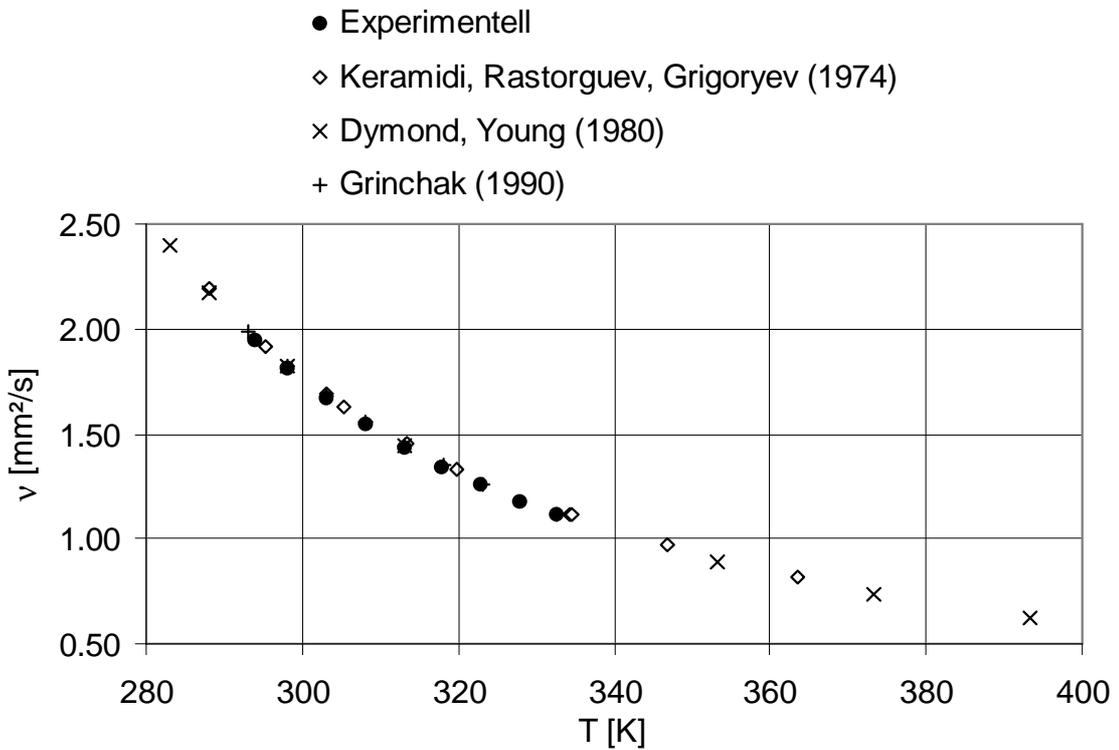


Abbildung 2.9: Kinematische Viskosität von n-Dodecan

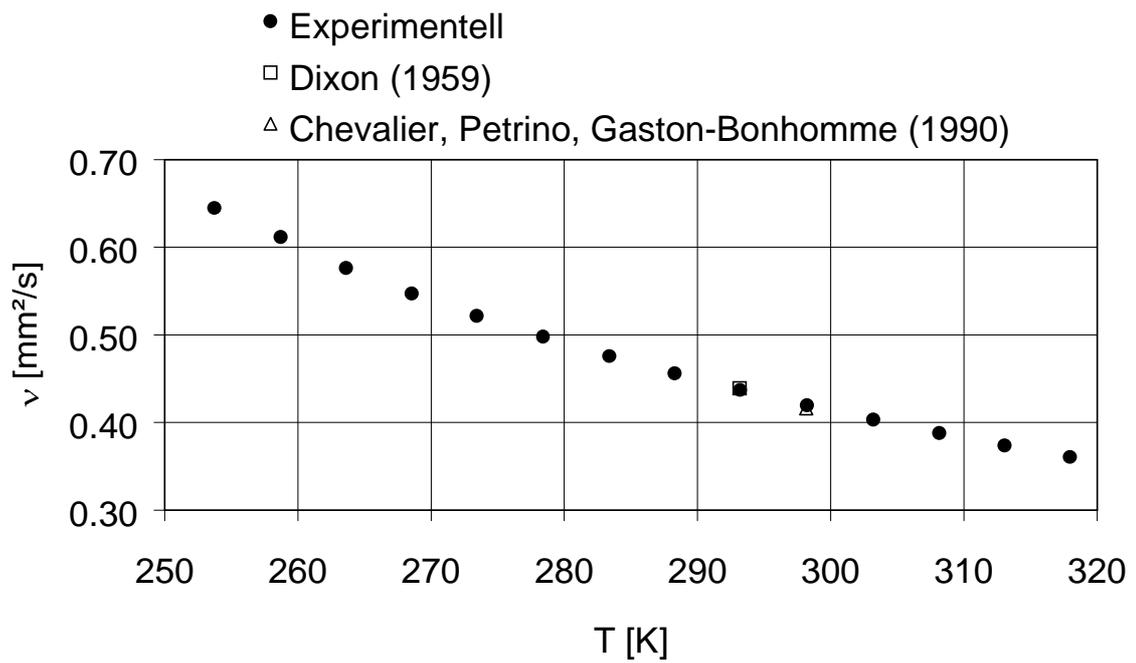


Abbildung 2.10: Kinematische Viskosität von 2-Methylpentan

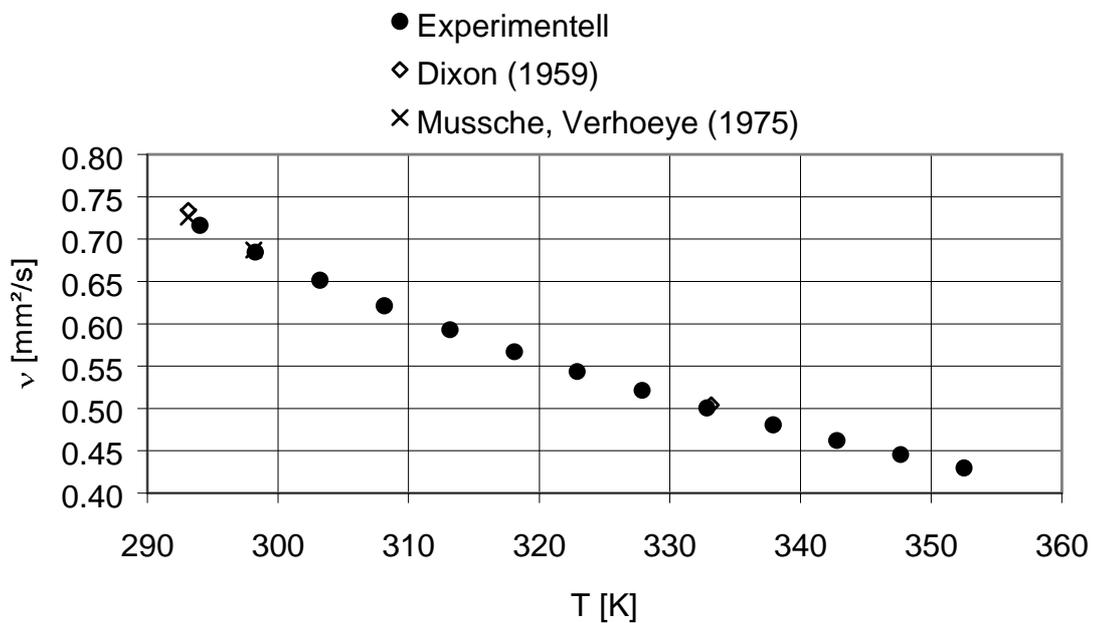


Abbildung 2.11: Kinematische Viskosität von 2,2,4-Trimethylpentan

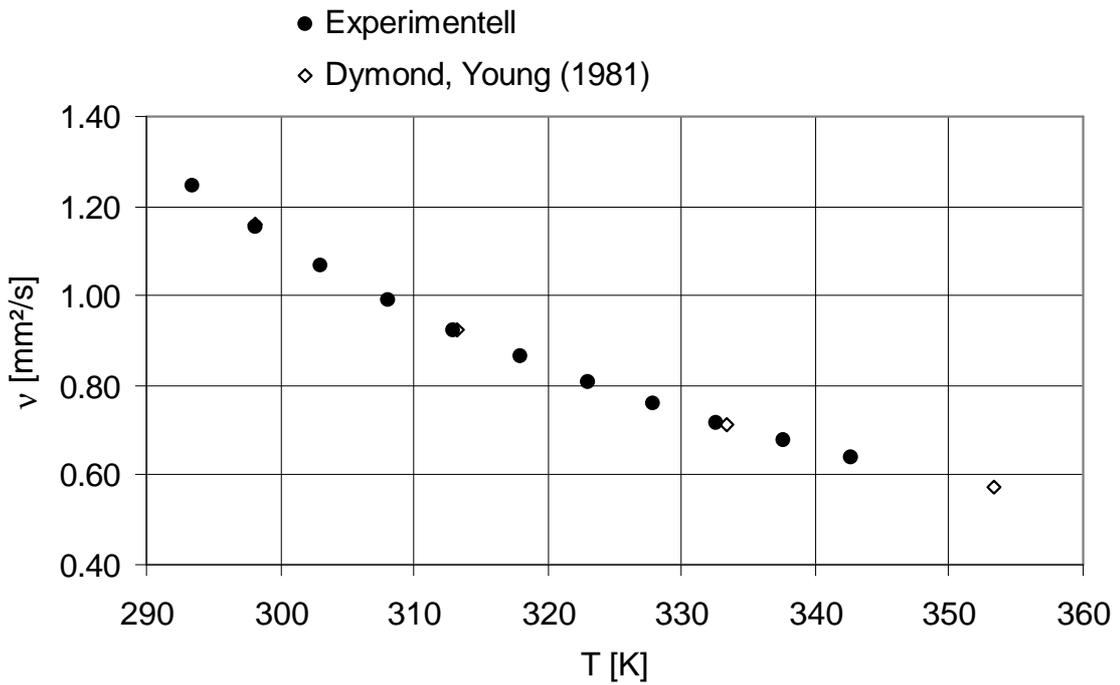


Abbildung 2.12: Kinematische Viskosität von Cyclohexan

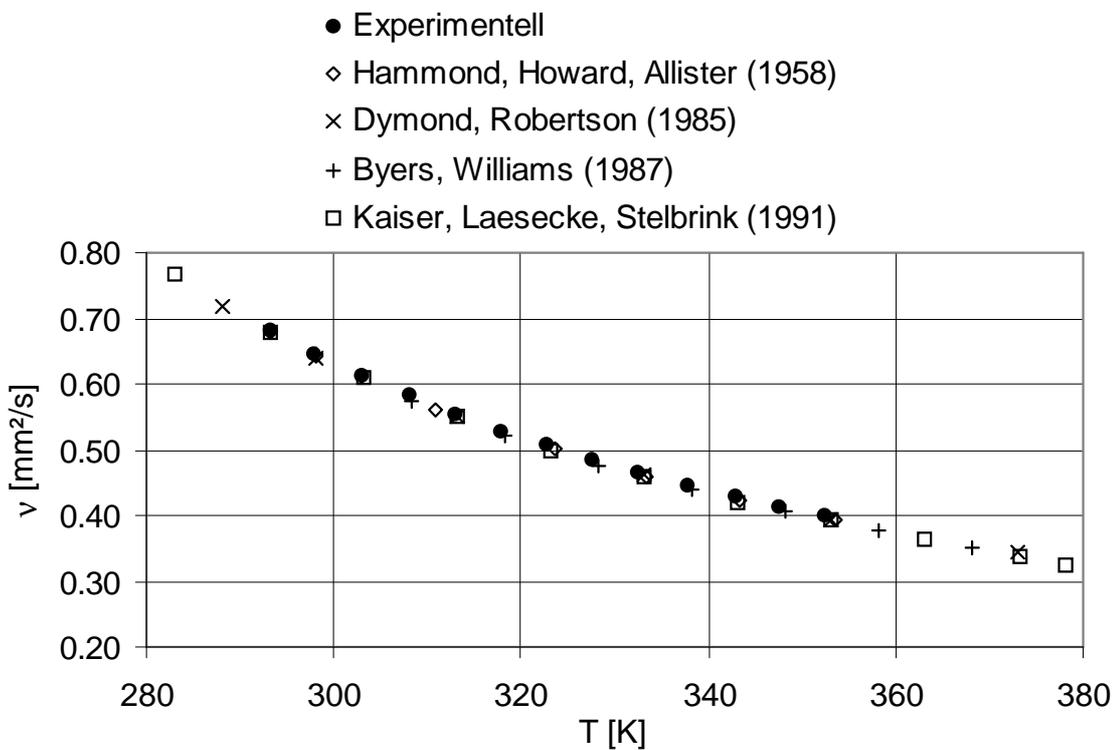


Abbildung 2.13: Kinematische Viskosität von Toluol

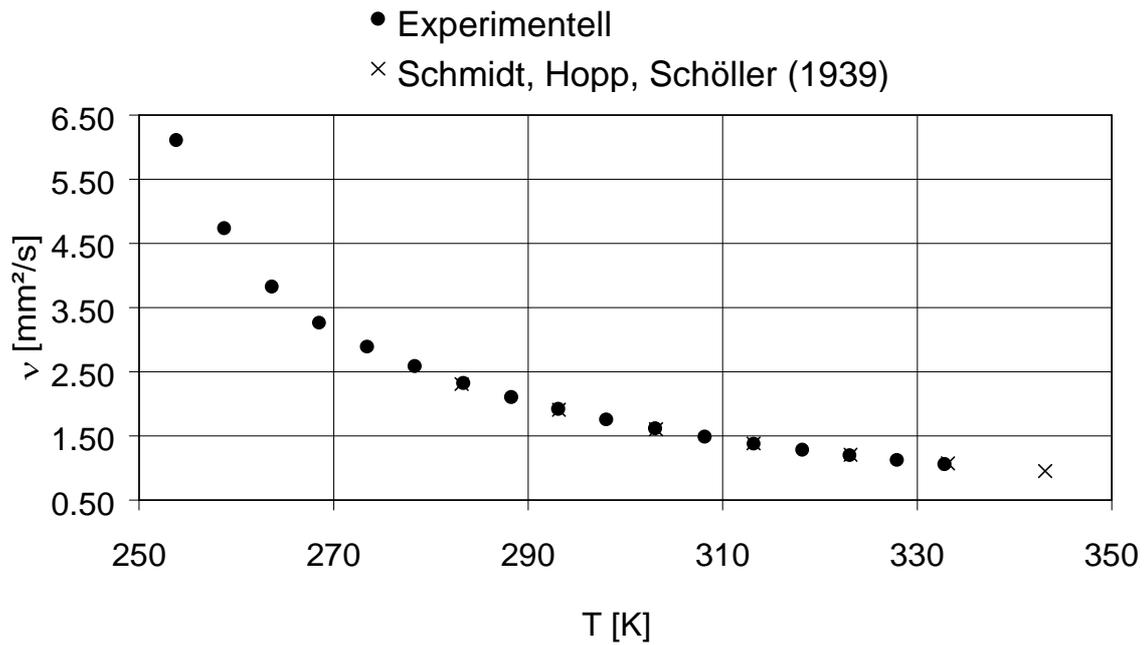


Abbildung 2.14: Kinematische Viskosität von Hexylbenzol

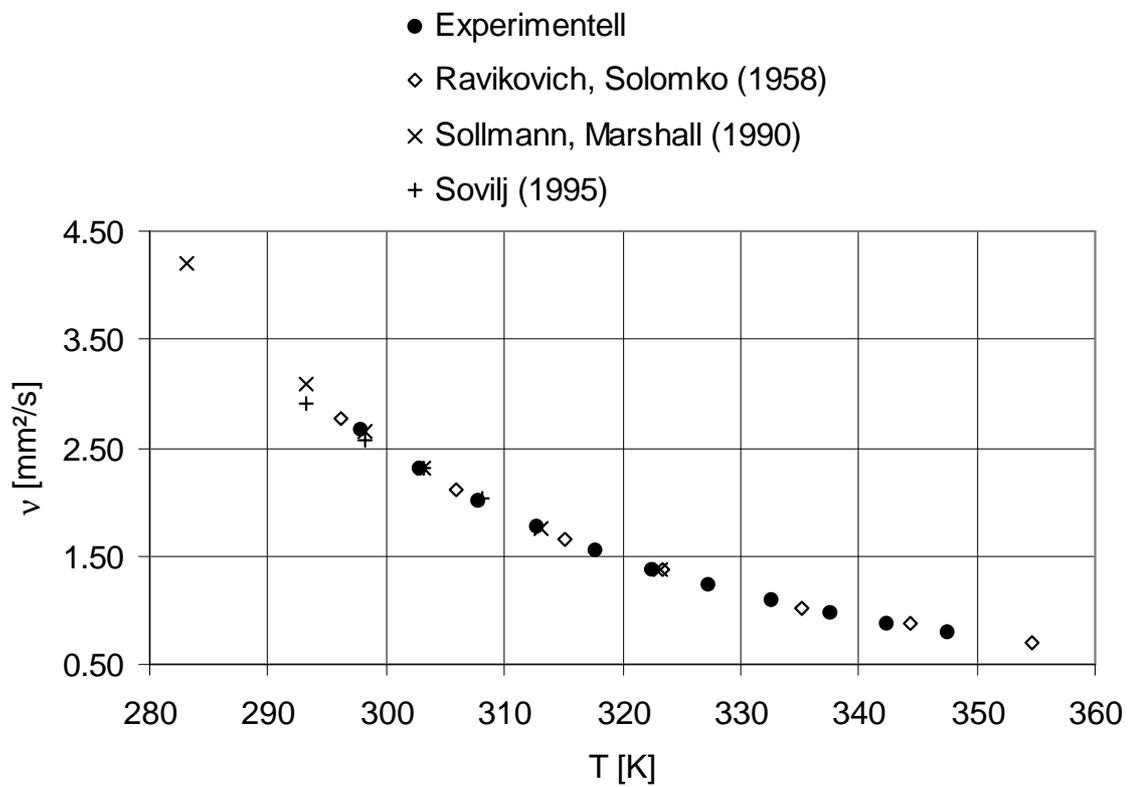


Abbildung 2.15: Kinematische Viskosität von 2-Propanol

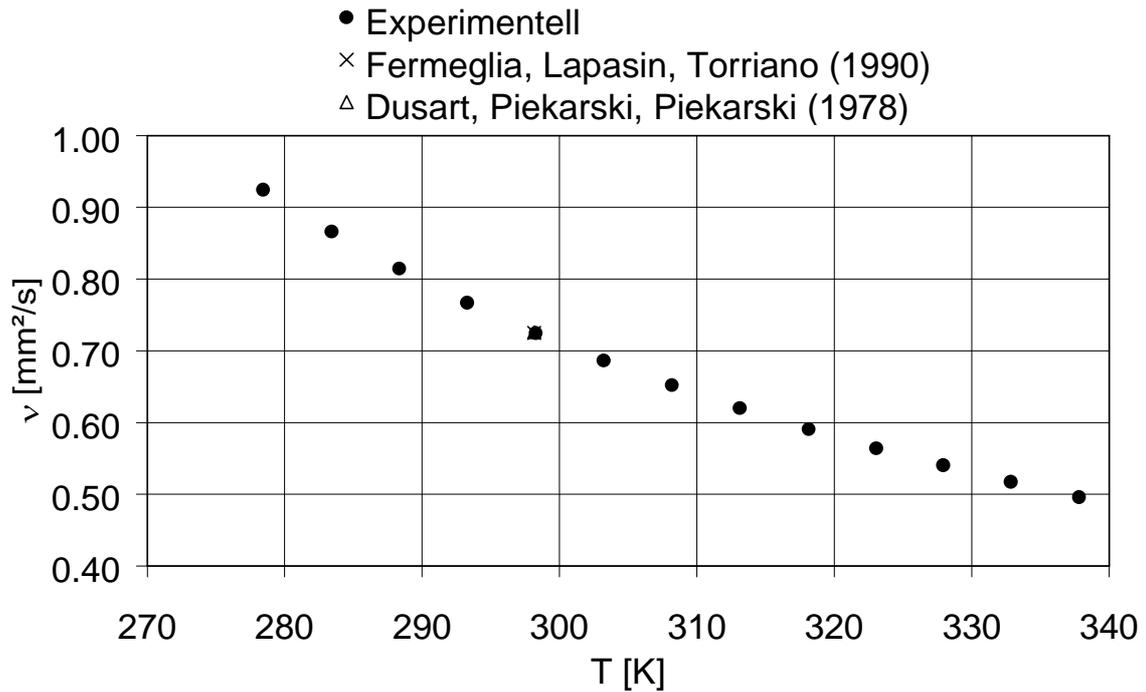


Abbildung 2.16: Kinematische Viskosität von 2-Hexanon

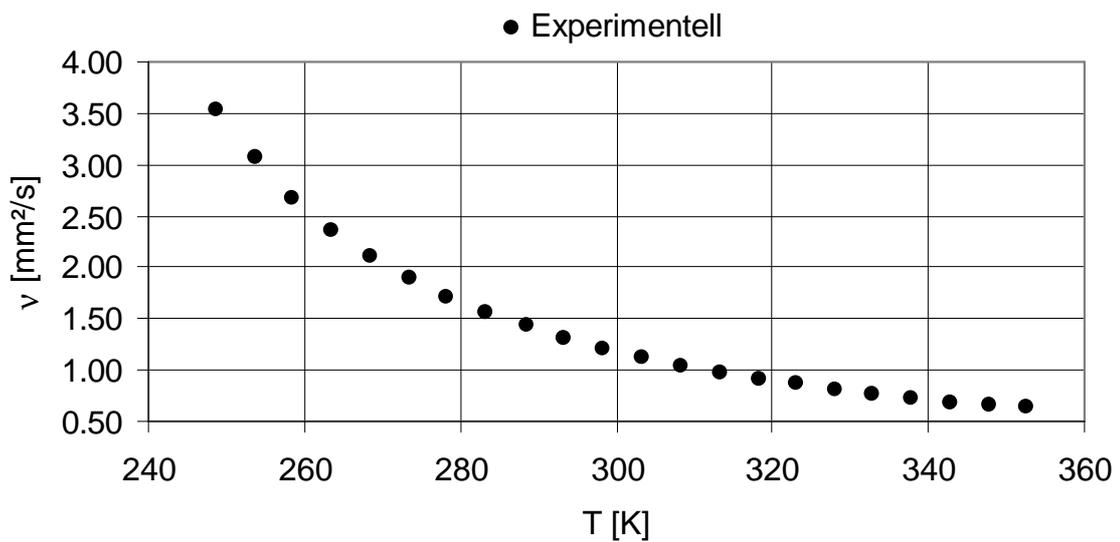
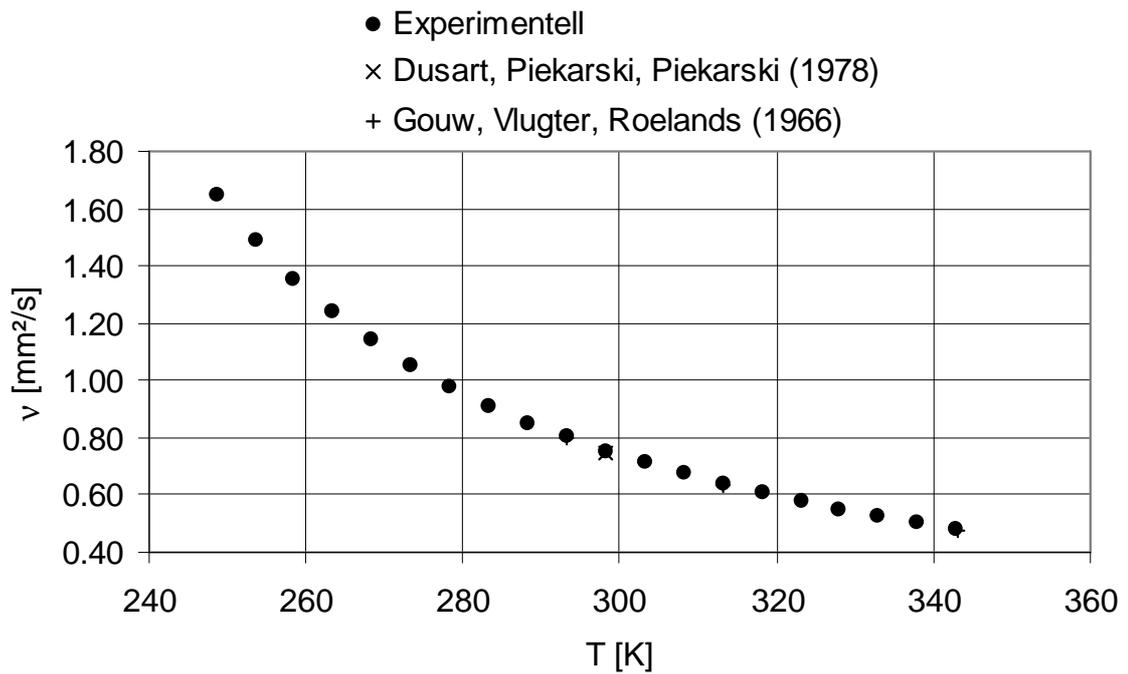
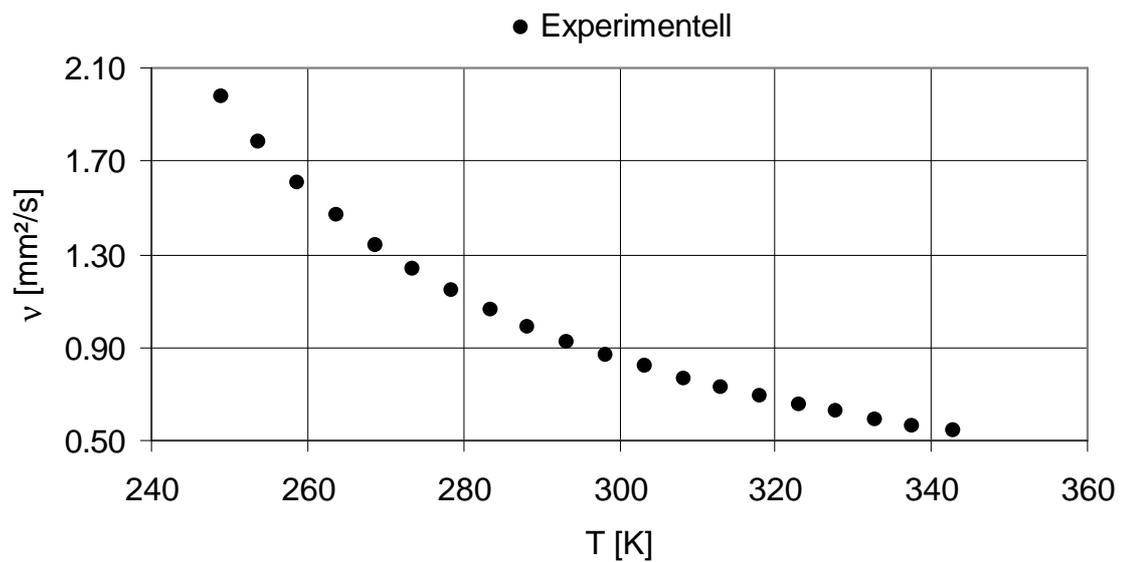


Abbildung 2.17: Kinematische Viskosität von Essigsäurehexylester



**Abbildung 2.18:** Kinematische Viskosität von Pentansäuremethylester



**Abbildung 2.19:** Kinematische Viskosität von Pentansäureethylester

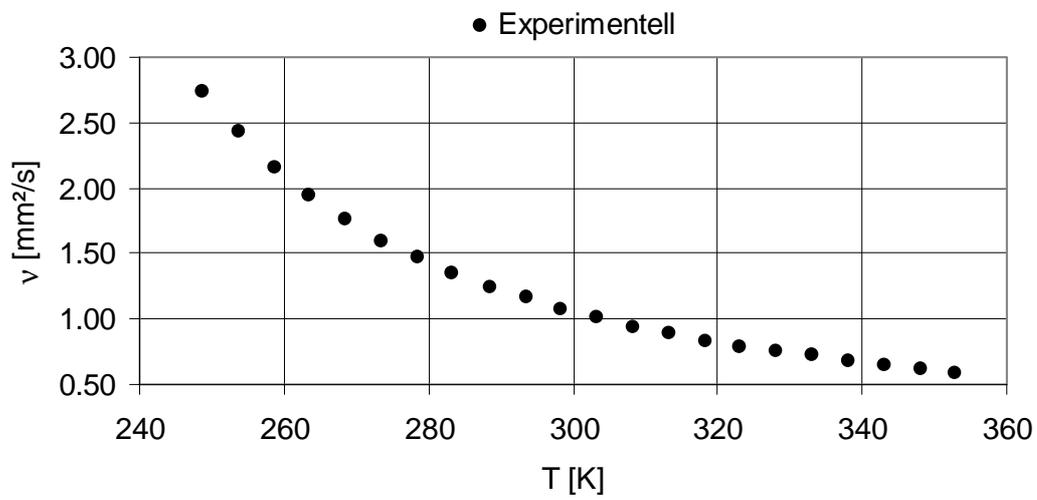


Abbildung 2.20: Kinematische Viskosität von Hexansäureethylester

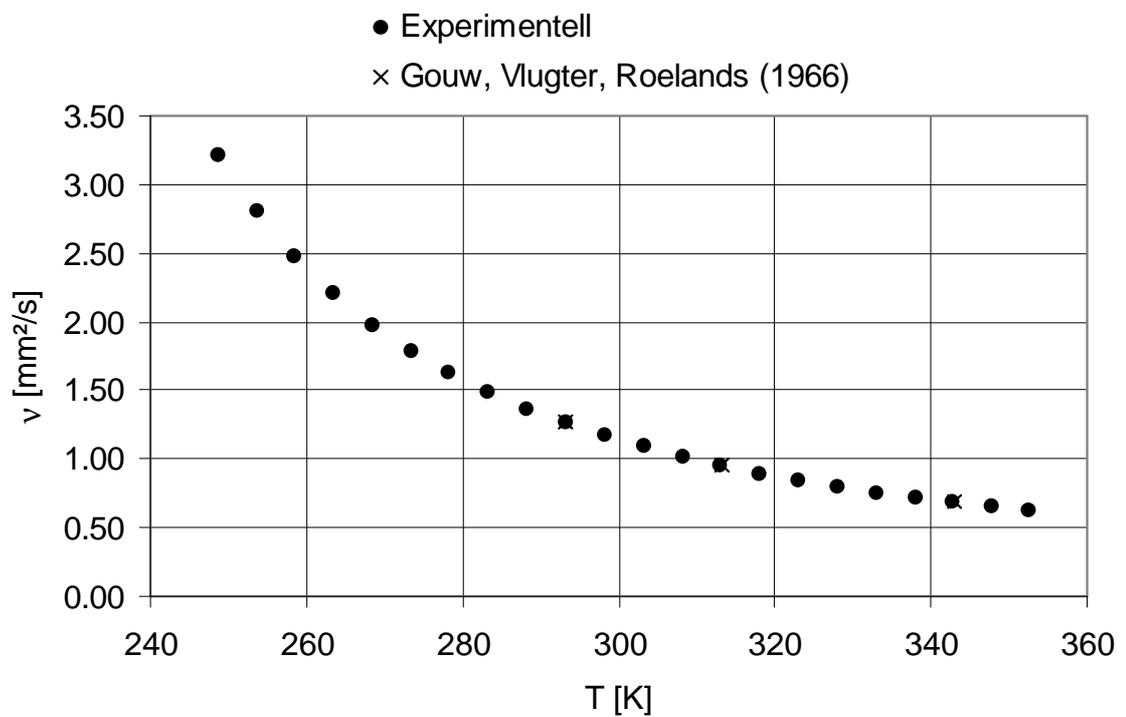
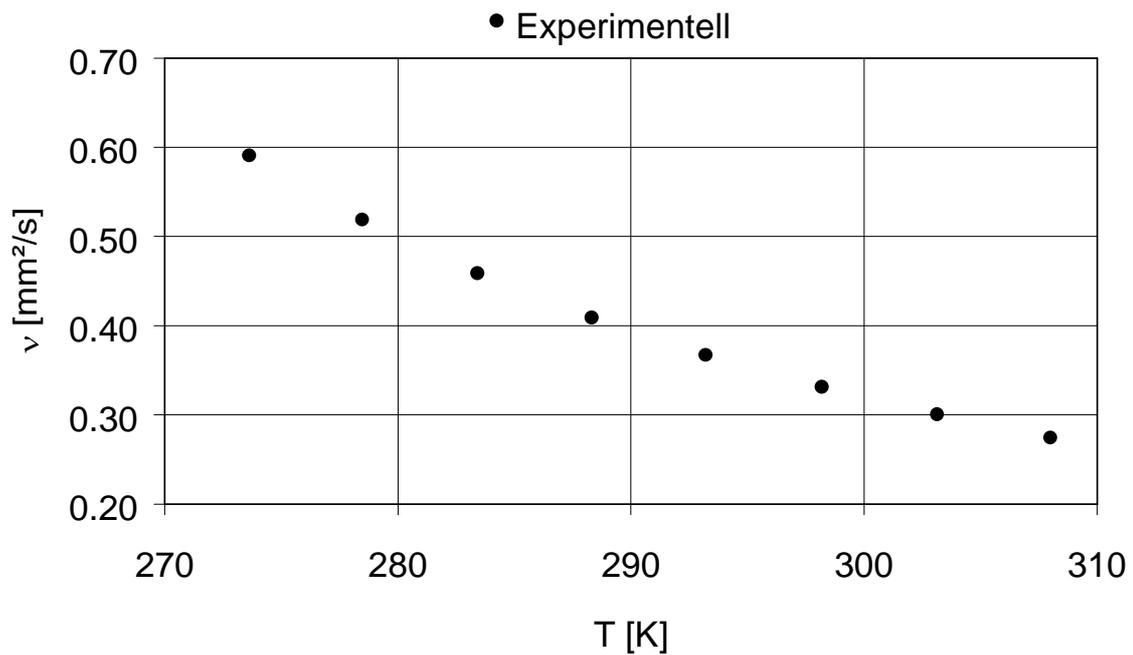


Abbildung 2.21: Kinematische Viskosität von Heptansäuremethylester





**Abbildung 2.24:** Kinematische Viskosität von Piperidin

Die Messergebnisse zeigen einen konsistenten Verlauf der kinematischen Viskositäten mit der Temperatur. Für die Vergleichssubstanzen 2-Propanol, n-Dodecan, Cyclohexan, Toluol, 2,2,4-Trimethylpentan, Dimethylformamid und n-Heptan läßt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Messergebnisse mit den Literaturdaten feststellen. Die relativen Abweichungen der experimentellen Werte von den Literaturdaten liegen maximal bei  $\pm 3\%$  und im Mittel unter  $\pm 0.5\%$ . Auch bei den Messreihen für Hexylbenzol, Pentansäuremethylester, Heptansäuremethylester, 2-Methylpentan und 2-Hexanon, bei denen Vergleichsdaten aus der Literatur lediglich vereinzelt vorhanden waren, werden gute Übereinstimmungen mit den Literaturdaten beobachtet. Bei den Messreihen ohne Vergleichsdaten können die Daten von Pentansäureethylester, Hexansäureethylester und Heptansäureethylester in einer homologen Reihe betrachtet werden. Hier zeigt sich, wie zu erwarten war, bei gleicher Temperatur ein Anstieg der Viskosität mit zunehmender Kettenlänge der Säure.

## 2.2 Korrelation der Viskosität

Wie bereits in Abbildung 2.2 zu erkennen war, ist der Zusammenhang zwischen der Viskosität und den Zustandsgrößen Temperatur und Druck sehr komplex. In der Literatur werden Ansätze zur Beschreibung des gesamten Druck- und Temperaturbereiches über die bei der Wärmeleitfähigkeit (Kapitel 3.2) beschriebenen Restgrößenkonzepte realisiert, d.h. die Viskosität wird in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte beschrieben [Millat].

Einfache Zusammenhänge für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei Atmosphärendruck oder leicht erhöhten Drücken besitzen nur für nicht zu große Temperaturbereiche Gültigkeit. In diesen Bereichen können damit jedoch sehr gute Genauigkeiten erreicht werden. Besonders verbreitet sind die Korrelationen für die Viskosität von Flüssigkeiten nach Andrade (Gleichung 2.11) [Andrade, de Guzmán] oder Vogel (Gleichung 2.12) [Vogel], die einen linearen Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus der Viskosität und der reziproken Temperatur beschreiben.

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} \quad \text{Andrade-Gleichung} \quad (2.11)$$

$$\ln \eta = A + \frac{B}{(T + C)} \quad \text{Vogel-Gleichung} \quad (2.12)$$

Die Parameter A, B und C sind anpassbare Parameter. Beide Gleichungen können mit gutem Erfolg für die Beschreibung der Flüssigkeitsviskositäten organischer Fluide zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt angewendet werden.

Eine dreiparametrische Gleichung, die über den Siedepunkt hinaus bis zum kritischen Punkt verwendet werden kann, wurde von Xiang vorgestellt [Xiang].

$$\eta = \frac{\sqrt{M} P_c^{\frac{2}{3}}}{(kT_c)^{\frac{1}{6}}} \cdot \left[ A T_r^{-(B\theta^{-0.25} + C\theta)} \right] \quad (2.13)$$

mit

$$\theta = \frac{\tau^2}{T_r} = \frac{(1 - T_r)^2}{T_r} \quad (2.14)$$

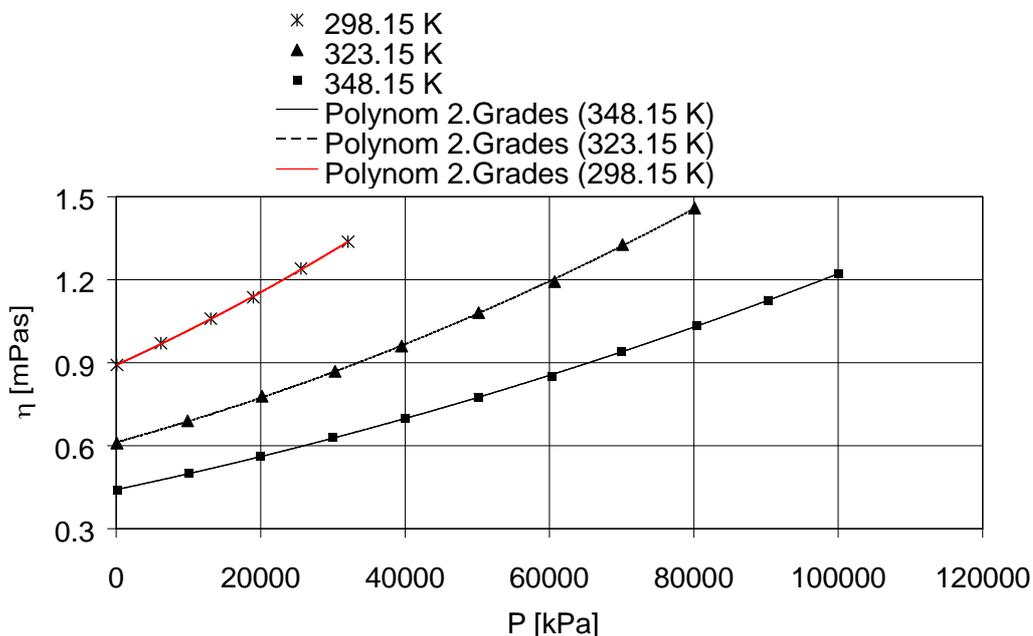
A, B und C sind die anpassbaren Parameter. Es zeigt sich, dass für eine Verbesserung der Beschreibung ein erheblicher Mehraufwand notwendig wird und dass neben dem

Molekulargewicht die Kenntnis weiterer Stoffgrößen, in diesem Fall der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes, notwendig ist.

Korrelationen für die Viskosität von Gasen können aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet werden [Kestin, Reid a]. Häufig verwendet wird in diesem Bereich auch ein einfacher polinomischer Ansatz (für nicht zu große Temperaturbereiche) oder die empirische Gleichung nach DIPPR (Gleichung 2.15) [Daubert].

$$\eta = \frac{AT^B}{1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}} \quad (2.15)$$

Druckabhängige Korrelationen für Viskositäten sind kaum bekannt, da hier vor allem dichteabhängig korreliert wird. Um den Einfluss des Druckes zu berücksichtigen, kann dichteabhängig korreliert und zusätzlich eine Zustandsgleichung zur Beschreibung des Zusammenhanges zwischen Dichte und Druck verwendet werden. Da dies eine relativ komplexe Vorgehensweise darstellt, kann für die praktische Anwendung in begrenzten Temperatur- und Druckbereichen gegebenenfalls ein polinomischer Ansatz verwendet werden. Abbildung 2.25 zeigt die Viskosität von Cyclohexan in Abhängigkeit vom Druck bei drei verschiedenen Temperaturen.

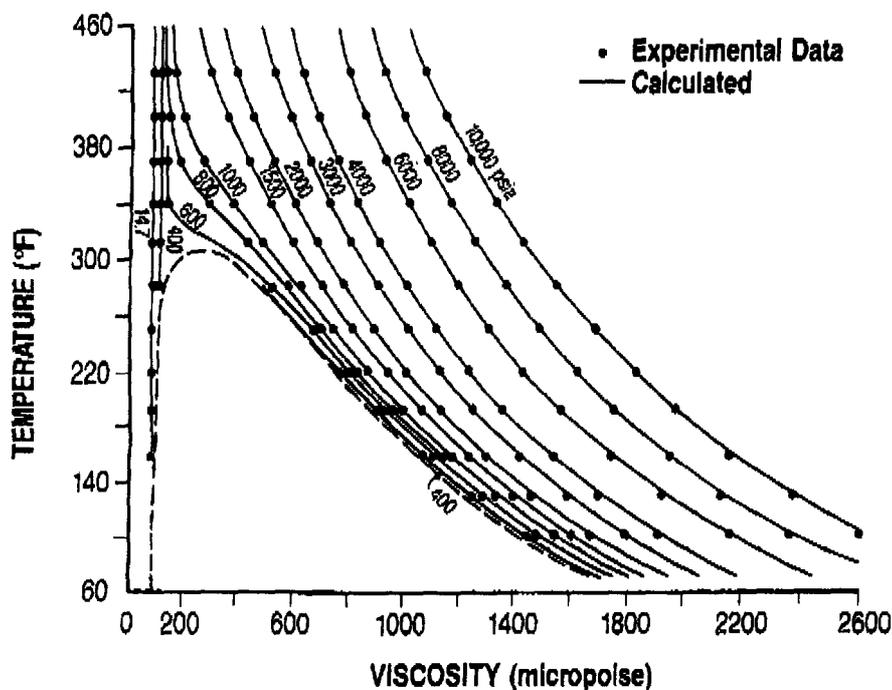


**Abbildung 2.25:** Druckabhängige Viskosität von Cyclohexan bei drei verschiedenen Temperaturen, experimentelle Daten nach [Tanaka]

Die Korrelationen wurden mit einem Polynom zweiten Grades durchgeführt, die Regressionskoeffizienten lagen bei 0.9997 und besser.

Ein weiterer Ansatz zur Beschreibung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität liegt in der Ähnlichkeit der  $P$ - $\eta$ - $T$ -Flächen mit  $P$ - $V$ - $T$ -Flächen, was die Modellierung der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Viskosität mit einer Zustandsgleichung ermöglicht.

Basierend auf einer kubischen Zustandsgleichung hat Lawal [Lawal] eine Viskositätszustandsgleichung entwickelt, bei der die Positionen von  $T$  und  $P$  vertauscht und die Viskosität an Stelle des Volumens eingesetzt wird. Die Gleichung benötigt vier temperaturunabhängige und zwei temperaturabhängige Parameter. Lawal ermittelte für 22 Alkane eine mittlere Abweichung von 4.6%. Abbildung 2.26 zeigt die Ergebnisse für n-Butan.



**Abbildung 2.26:** Viskosität von n-Butan nach der Zustandsgleichung von Lawal [Lawal]

Der Vorteil der Zustandsgleichung liegt darin, dass die Beschreibung der gesamten Gas- und Flüssigphase mit einer Gleichung ermöglicht wird. Der Nachteil im Vergleich zu den einfachen Korrelationsgleichungen besteht im etwas größeren mittleren Fehler bei der Korrelation und der Beschränkung auf Komponenten, für die eine umfangreiche Datenbasis vorhanden ist, da für die Anpassung der Parameter eine erheblich größere Datenbasis als für die einfachen Korrelationsgleichungen nötig ist. Daher finden derartige

Zustandsgleichungen nur Anwendung bei der Modellierung der Viskositäten von Komponenten, die über einen weiten Temperatur- und Druckbereich vermessen wurden (z. B. bei Substanzen im Bereich der Petrochemie).

## 2.3 Vorhersage der Viskosität mit Gruppenbeitragsmethoden

Zur Vorhersage der Viskosität von Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur sind aus der Literatur zahlreiche Gruppenbeitragsmodelle bekannt [Joback, Orrick, Sastri a, Skubla, Souders, Thomas, van Velzen]. Viele dieser Modelle beschreiben die Viskosität in Abhängigkeit einer anderen temperaturabhängigen Größe, z. B. des Sättigungsdampfdruckes [Sastri a, Skubla] oder der Dichte [Souders, Thomas]. Zur Vorhersage der Flüssigkeitsviskosität nach einem dieser Modelle muss somit die andere temperaturabhängige Stoffeigenschaft bekannt sein. Dies ist oftmals nicht der Fall, daher finden in der Praxis zur Vorhersage vor allem die Methoden Anwendung, die lediglich auf Strukturinformationen der Komponente und auf möglichst wenige, temperaturunabhängige und einfach zu erhaltende oder abzuschätzende Größen, wie z. B. die Molmasse oder den Siedepunkt, zurückgreifen. In dieser Arbeit sind die drei Gruppenbeitragsmethoden nach Joback und Reid, nach Orrick und Erbar sowie das Modell nach van Velzen, Lopes Cardozo und Langenkamp zur Vorhersage der Viskosität von Flüssigkeiten untersucht und ausführlich getestet worden. Sie weisen jeweils einen relativ großen Anwendungsbereich auf und ziehen zur Beschreibung des Viskositätsverhaltens nicht das temperaturabhängige Verhalten einer anderen Stoffeigenschaft heran. Anschließend wurde die Methode nach Joback und Reid überarbeitet. Die Parameter für vorhandene Gruppen wurden neu angepasst, zusätzliche wurden weitere Gruppen in das Modell eingeführt.

Zur temperaturabhängigen Vorhersage der Viskosität von Gasen und Dämpfen ist in der Literatur lediglich ein Gruppenbeitragsmodell [Reichenberg] beschrieben. Dieses wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht und getestet.

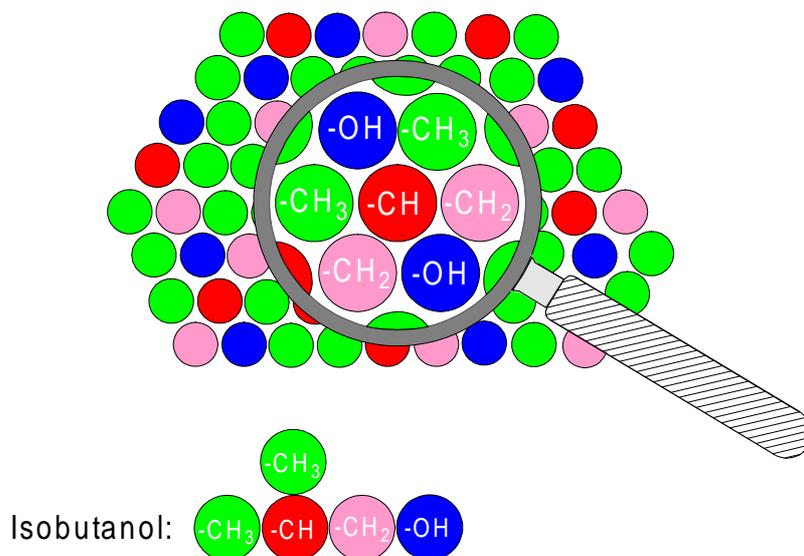
Gruppenbeitragsmethoden zur Vorhersage des druckabhängigen Viskositätsverhaltens sind aus der Literatur nicht bekannt, was auf die relativ geringe Datenbasis für druckabhängige Viskositäten und den geringeren Bedarf in der Praxis zurückzuführen sein dürfte.

Im folgenden Abschnitt findet sich zunächst die Erläuterung des Gruppenbeitragskonzeptes und die Beschreibung der Durchführung der Modelluntersuchungen. Im Anschluss finden sich die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen und die Ergebnisse der Überarbeitung des Modells nach Joback und Reid.

### 2.3.1 Berechnung von Reinstoffdaten mit Gruppenbeitragsmethoden

Für die in den Kapiteln 2.3 und 3.3 folgende Diskussion der Berechnungen von Transportgrößen unter Verwendung von Gruppenbeitragsmethoden wird zunächst das Prinzip und die Methodik von Gruppenbeitragsmethoden dargestellt, anschließend wird die Vorgehensweise bei der Durchführung der Modellvergleiche erläutert.

Gruppenbeitragsmethoden werden erfolgreich zur Vorhersage von thermodynamischen und thermophysikalischen Eigenschaften von Reinstoffen und Gemischen verwendet. Das Prinzip einer Gruppenbeitragsmethode beruht darauf, das zu berechnende Molekül (oder Molekülgemisch) in einzelne Strukturgruppen (Inkrement) zu zerlegen, die jeweils einen Beitrag zu der zu berechnenden Eigenschaft leisten. Die Substanz wird dann als Ansammlung von Strukturgruppen und nicht als Ansammlung von Molekülen betrachtet. Der Vorteil einer solchen Methode besteht darin, dass mit einer relativ geringen Anzahl von Strukturgruppen eine große Anzahl von Molekülen (Molekülgemischen) modelliert werden kann. Abbildung 2.27 verdeutlicht das Prinzip einer Gruppenbeitragsmethode.

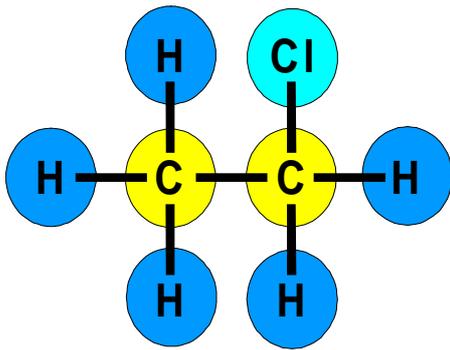


**Abbildung 2.27:** Prinzip einer Gruppenbeitragsmethode

Mit den dargestellten Gruppen, die in der Abbildung Isobutanol beschreiben, können beispielsweise alle aliphatischen Alkohole und Polyole modelliert werden.

Die Einteilung in Strukturgruppen in den verschiedenen Vorhersagemodellen kann auf unterschiedlich komplexe Art durchgeführt werden.

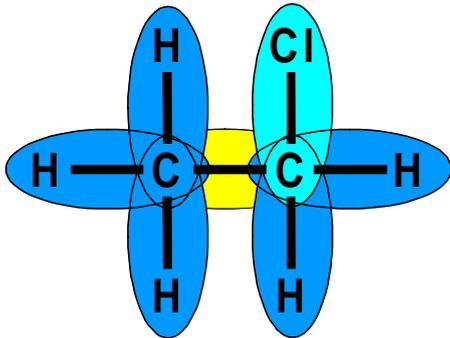
0. Ordnung: Atome (C, H, O, N, S, Halogen,...)



Inkrementierung:

2 x C  
5 x H  
1 x Cl

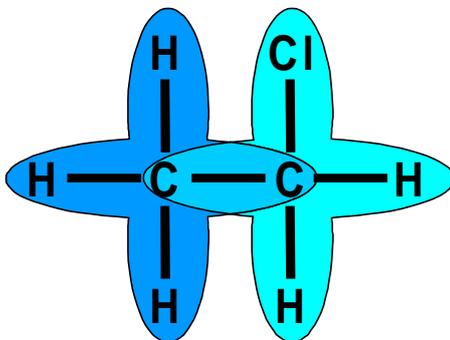
1. Ordnung: Bindungen der Atome im Molekül



Inkrementierung:

5 x C - H  
1 x C - C  
1 x C - Cl

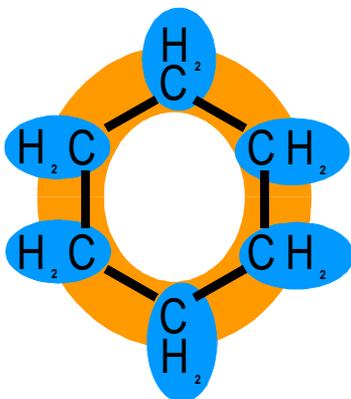
2. Ordnung: Vollständige Berücksichtigung der chemischen Umgebung



Inkrementierung:

1 x C - (C)(H)<sub>3</sub>  
1 x C - (C)(H)<sub>2</sub>(Cl)

3. Ordnung: Berücksichtigung der Molekülstruktur



Inkrementierung:

6 x C - (C)<sub>2</sub>(H)<sub>2</sub>  
1 x Cyclohexan  
Korrekturterm

Abbildung 2.28: Definition der Gruppenordnungen

Je nachdem, wie umfangreich die Umgebung eines Atoms in einer Strukturgruppe ist, handelt es sich um eine Inkrementierung nullter, erster, zweiter oder dritter Ordnung [Benson]. Bei einer Inkrementierung nullter Ordnung werden nur die einzelnen Atome berücksichtigt. Bei einer Inkrementierung erster Ordnung werden zusätzlich die Bindungen der Atome im Molekül berücksichtigt. Für eine Inkrementierung zweiter Ordnung muss weiterhin die chemische Umgebung des Atoms betrachtet werden. Bei einer Inkrementierung dritter Ordnung wird zusätzlich die Molekülstruktur (z.B. cyclisches Alkan oder Aromat mit ortho-, meta- oder para-Gruppen) betrachtet. Abbildung 2.28 zeigt beispielhaft Inkrementierungen nullter bis dritter Ordnung.

Für die Durchführung eines Modelltests wird eine geeignete Datenbasis benötigt. Hierzu steht die Reinstoffdatenbank (s. Kapitel 1.1) zur Verfügung. Um Inkonsistenzen durch zu große Streuungen in den experimentellen Daten zu vermeiden, werden an die experimentellen Daten Korrelationsparameter angepasst und aus diesen Parametern pseudo-experimentelle Daten erzeugt, mit denen der Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Daten durchgeführt wird. Da die Abweichungen der Korrelationen von den experimentellen Daten im Bereich der Fehler der experimentellen Daten liegen, ist diese Vorgehensweise dem direkten Vergleich mit experimentellen Daten gleichwertig.

Beschrieben werden soll bei allen zu testenden Gruppenbeitragsmethoden der temperaturabhängige Verlauf der Viskosität bzw. der Wärmeleitfähigkeit. Für jedes berechenbare Molekül wird im Gültigkeitsbereich der Korrelationsparameter in Abständen von 10 K ein Wert für die Viskosität unter Verwendung des zu testenden Modells vorhergesagt und mit dem aus den Korrelationsparametern erhaltenen Wert verglichen. Aus diesen Daten werden die mittleren und maximalen Abweichungen für verschiedene Stoffklassen (z.B. Alkane, Alkohole, Amine etc.) ermittelt.

### 2.3.2 Das Modell nach Joback und Reid

Im Modell nach Joback und Reid [Joback] wird die Flüssigkeitsviskosität mit einer Gleichung berechnet, die, wie die Andrade-Gleichung (Gleichung 2.11), einen linearen Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus der Viskosität und der reziproken Temperatur verwendet.

$$\ln \eta = \ln M + \frac{(A - 597.82)}{T} + (B - 11.202) \quad (2.16)$$

bzw.

$$\eta[\text{Pas}] = M \cdot \exp\left[\frac{(A - 597.82)}{T} + (B - 11.202)\right] \quad (2.17)$$

wobei

$$A = \sum_i n_i a_i \quad (2.18)$$

und

$$B = \sum_i n_i b_i \quad (2.19)$$

Die Parameter A und B werden aus den Gruppenbeiträgen  $a_i$  und  $b_i$  der Gruppen  $i$  aufsummiert,  $n$  bezeichnet hierbei die Anzahl der Gruppen  $i$  im Molekül.  $M$  ist das Molekulargewicht des Moleküls. Die Gleichung kann für Temperaturen vom Schmelzpunkt bis zu einer reduzierten Temperatur von etwa 0.7 verwendet werden.

Das Modell enthält Gruppenbeiträge für 22 Gruppen (s. Anhang D), die die Elemente C, H, O, Cl, Br und I enthalten. Damit können die Viskositäten von Alkanen, Alkenen, Aromaten, Alkoholen, Ethern, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Estern und halogenierten Kohlenwasserstoffen (ohne Fluor) berechnet werden. Die Inkrementierung ist im Wesentlichen von zweiter Ordnung.

Zur Berechnung der Viskosität mit dem Modell nach Joback und Reid wird neben den Strukturinformationen noch das Molekulargewicht der Komponente benötigt.

Die Autoren haben das Modell an 36 Komponenten bei 3 bis 5 Temperaturen getestet und erhalten einen mittleren Fehler von 18% sowie eine Standardabweichung von 20%.

Die Ergebnisse des Test mit Hilfe der Reinstoffdatenbank sind in Tabelle 2.2 angegeben.

Gruppe	Anzahl der Komponenten	Anzahl der Werte	Maximale Abweichung [%]	Mittlere Abweichung [%]
Alkane	79	1014	168.89	22.45
Alkene	18	174	74.66	12.71
Cycloalkane	34	356	142.37	21.64
Aromaten	41	581	261.99	28.62
halogenierte Kohlenwasserstoffe	87	765	93.13	14.56
Ether	37	430	92.95	27.54
Alkohole	107	1086	642.68	38.81
Aldehyde / Ketone	20	175	78.19	23.04
Carbonsäuren	19	139	76.69	19.92
Ester	88	908	892.54	46.43
mehrere funktionelle Gruppen	64	587	764.14	56.96
<b>gesamte Datenbasis</b>	<b>594</b>	<b>6215</b>	<b>892.54</b>	<b>31.67</b>

**Tabelle 2.2:** Abweichungen der nach Joback und Reid berechneten Viskositäten von den experimentellen Werten

Der mittlere Fehler von 31.67% in diesem Test ist deutlich höher als der von den Autoren angegebene Fehler von 18%. Bereits bei den Alkanen und Aromaten werden relativ hohe mittlere Abweichungen von 22.45% bzw. 28.62% beobachtet. Das ist besonders ungünstig unter Berücksichtigung des Aspektes, dass die Inkremente, die in Alkanen und Aromaten vorkommen, wesentliche Bausteine für Moleküle mit funktionellen Gruppen darstellen. Besonders hohe mittlere Abweichungen treten bei Alkoholen, Estern und Molekülen mit mehreren funktionellen Gruppen auf. Bei den Estern zeigen die Ester von Dicarbonsäuren und über Diole bzw. Triole veresterte Carbonsäuren besonders hohe Abweichungen, ohne Berücksichtigung dieser Moleküle liegt der mittlere Fehler für die Ester bei 17.92%. Der geringe Grad der Inkrementierung in diesem Modell macht sich bei der Berechnung der Viskositäten komplexerer Moleküle mit mehreren funktionellen Gruppen bemerkbar, bei diesen Molekülen werden deutlich höhere Abweichungen von den experimentellen Werten beobachtet als bei den übrigen Molekülen. In der Alkohol-Gruppe werden hohe Abweichungen bei Glykolen und cyclischen Alkoholen beobachtet, die berechnete Viskosität ist jeweils deutlich geringer als die experimentellen Werte. Eine Beschreibung dieser Moleküle und der einfachen Alkohole mit nur einer OH-Gruppe ist demnach nicht zufriedenstellend möglich. Die höchsten Abweichungen bei den einfachen Alkoholen treten bei sehr niedrigen Temperaturen auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Viskosität der Alkohole bei niedrigen Temperaturen sehr stark ansteigt, was vom Modell nicht in ausreichendem Maße berücksichtigt wird. Besonders auffällig sind auch die

teilweise sehr hohen maximalen Abweichungen, die bei Berechnungen mit dem Modell von Joback und Reid auftreten. Daher kann eine Vorhersage mit diesem Modell nicht als zuverlässig bezeichnet werden.

### 2.3.3 Das Modell nach Orrick und Erbar

Die Grundgleichung zur Berechnung der Flüssigkeitsviskosität nach Orrick und Erbar [Orrick] beruht auf der Andrade-Gleichung (Gleichung 2.11), also auf dem linearen Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus der Viskosität und der reziproken Temperatur.

$$\ln \frac{\eta}{\rho \cdot M} = A + \frac{B}{T} \quad (2.20)$$

bzw.

$$\eta [mPas] = \rho [gcm^{-3}] \cdot M [gmol^{-1}] \cdot \exp \left[ A + \frac{B}{T} \right] \quad (2.21)$$

wobei

$$A = \sum_i n_i a_i \quad (2.22)$$

und

$$B = \sum_i n_i b_i \quad (2.23)$$

mit der Flüssigkeitsdichte  $\rho$  (bei 293 K und Atmosphärendruck) und dem Molekulargewicht  $M$ . Die Parameter  $A$  und  $B$  werden aus den Gruppenbeiträgen  $a_i$  und  $b_i$  der Gruppen  $i$  aufsummiert,  $n$  ist die Anzahl der jeweiligen Gruppe  $i$  im Molekül.

Das Modell enthält Gruppenbeiträge für 18 Gruppen (s. Anhang E) mit den Elementen C, H, O, Cl, Br und I. Damit können die Viskositäten von Alkanen, Alkenen, Aromaten, Alkoholen, Ethern, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Estern und halogenierten Kohlenwasserstoffen (ohne Fluor) berechnet werden. Die Inkrementierung in diesem Modell schwankt zwischen Inkrementen erster und dritter Ordnung.

Zur Berechnung der Viskosität nach Orrick und Erbar wird neben der Strukturinformation noch das Molekulargewicht und die Flüssigkeitsdichte bei 293 K und Atmosphärendruck benötigt. Ist die Substanz unter Atmosphärendruck bei 293 K bereits gasförmig bzw. noch

fest, wird die Dichte am Siedepunkt bzw. am Schmelzpunkt verwendet. Die Gleichung kann zur Berechnung der Flüssigkeitsviskosität bis zu einer reduzierten Temperatur von 0.75 verwendet werden.

Die Autoren geben für Berechnungen der Flüssigkeitsviskosität mit diesem Modell einen mittleren Fehler von 15% an.

Die Ergebnisse des Test mit Hilfe der experimentellen Daten aus der Reinstoffdatenbank sind in Tabelle 2.3 dargestellt.

Gruppe	Anzahl der Komponenten	Anzahl der Werte	Maximale Abweichung [%]	Mittlere Abweichung [%]
Alkane	30	527	202.26	11.93
Alkene	7	84	58.58	15.67
Cycloalkane	7	122	49.56	18.99
Aromaten	20	404	92.54	21.67
halogenierte Kohlenwasserstoffe	36	333	88.87	20.40
Ether	18	190	69.67	19.12
Alkohole	51	670	543.33	34.54
Aldehyde / Ketone	14	172	71.83	20.28
Carbonsäuren	11	100	90.12	19.85
Ester	26	299	88.89	12.20
mehrere funktionelle Gruppen	24	241	690.75	118.27
<b>gesamte Datenbasis</b>	<b>244</b>	<b>3142</b>	<b>690.75</b>	<b>28.60</b>

**Tabelle 2.3:** Abweichungen der nach Orrick und Erbar berechneten Viskositäten von den experimentellen Werten

Besonders große Abweichungen werden bei tieferen Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes der Komponenten und bei komplexeren Molekülen erzielt. Darin ist auch der Grund für die Diskrepanz zwischen dem von den Autoren angegebenen mittleren Fehler und dem mittleren Fehler, der sich im Test mit der Reinstoffdatenbank ergab zu sehen. Der mittlere Fehler liegt bei fast allen Stoffklassen um 20%, bei mehreren funktionellen Gruppen und bei den Alkoholen liegt der mittlere Fehler bei 118% bzw. 35%. Bei den komplexen Molekülen liegt der Grund für die schlechte Beschreibung darin begründet, dass die Inkrementierung des Modells teilweise von relativ geringer Ordnung ist und daher die Nachbarschaft der funktionellen Gruppen nur unzureichend berücksichtigt wird. Die Ursache für den großen mittleren Fehler bei den Alkoholen liegt in der mangelnden Beschreibung des starken Anstiegs der Viskosität dieser Verbindungen bei tieferen Temperaturen. Die große Streuung der Fehler mit maximalen Abweichungen bis zu 691% erlaubt keine zuverlässige Vorhersage von Viskositäten.

### 2.3.4 Das Modell nach van Velzen, Lopes Cardozo und Langenkamp

Die Berechnung der Viskosität von Flüssigkeiten nach dem Modell von van Velzen, Lopes Cardozo und Langenkamp [van Velzen] wird mit folgender Grundgleichung, die ebenfalls auf dem linearen Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus und der reziproken Temperatur basiert, durchgeführt:

$$\ln \eta = B \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] ; \text{Einheit } \eta \text{ ist [mPas]} \quad (2.24)$$

Die Ermittlung der Gruppenbeiträge für dieses Modell ist deutlich komplexer als bei den vorher beschriebenen Modellen. B und  $T_0$  sind Parameter, die nach folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$T_0[K] = 28.86 + 37.439N - 1.3547N^2 + 0.02076N^3 \quad \text{für } N \leq 20 \quad (2.25)$$

$$T_0[K] = 238.59 + 8.164N \quad \text{für } N > 20 \quad (2.26)$$

und

$$B[K] = 24.79 + 66.885N - 1.3173N^2 - 0.00377N^3 \quad \text{für } N \leq 20 \quad (2.27)$$

$$B[K] = 530.59 + 13.740N \quad \text{für } N > 20 \quad (2.28)$$

Diese Gleichungen können zur Berechnung der Viskosität von n-Alkanen verwendet werden, N ist die Anzahl der Kohlenstoffatome des n-Alkans. Ein weiterer Schritt der Autoren bestand darin, die Kohlenstoffanzahl N durch eine äquivalente Kettenlänge NE zu ersetzen. Diese äquivalente Kettenlänge NE ist die Kettenlänge eines hypothetischen n-Alkans mit einer Viskosität von 1cP (=1 mPas) bei der Temperatur, bei der die zu berechnende Komponente eine Viskosität von 1 cP hat. Die Berechnung der äquivalente Kettenlänge NE wird nach Gleichung 2.29 vorgenommen.

$$NE = N + \Delta N \quad (2.29)$$

mit

$$\Delta N = \sum_i n_i a_i + \sum_i k_i^a \quad (2.30)$$

N ist die Anzahl der Kohlenstoffatome des Moleküls. Der Parameter  $\Delta N$  wird aus den Gruppenbeiträgen  $a_i$  der Gruppen i (n steht für die Anzahl der Gruppen) und den Korrekturgruppen  $k_i^a$  der Gruppen i aufsummiert.

Analog wird ein modifiziertes B berechnet nach

$$B = B_A + \Delta B \quad (2.31)$$

mit

$$\Delta B = \sum_i b_i + \sum_i k_i^b \quad (2.32)$$

$B_A$  ist der Wert für das hypothetische n-Alkan, der aus Gleichung 2.27 bzw. 2.28 berechnet wird, in dem NE für N eingesetzt wird. Der Parameter  $\Delta B$  wird aus den Gruppenbeiträgen  $b_i$  der Gruppen i und den Korrekturgruppen  $k_i^b$  der Gruppen i aufsummiert.

$T_0$  wird nach Gleichung 2.25 bzw. 2.26 berechnet, indem NE für N eingesetzt wird. Anschließend kann die Viskosität nach der Grundgleichung 2.24 berechnet werden.

Das Modell beinhaltet Gruppenbeiträge für 22 Gruppen und 33 Korrekturgruppen (s. Anhang F), die die Elemente C, H, N, O, F, Cl, Br und I enthalten. Damit können die Viskositäten von Alkanen, Alkenen, Aromaten, Alkoholen, Ethern, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Estern, Anhydriden, Aminen, Amiden, Nitroverbindungen und halogenierten Kohlenwasserstoffen berechnet werden. Das Modell weist eine Inkrementierung dritter Ordnung auf. Einsetzbar ist die Gleichung zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt der betrachteten Komponenten.

Für die Berechnung der Viskosität nach diesem Modell wird ausschließlich die Strukturinformation der Komponente benötigt.

Die Autoren geben an, dass 56% der berechneten Komponenten Fehler unter 5% und 87% der berechneten Komponenten Fehler unter 15% aufweisen. Große Abweichungen werden bei den ersten Mitgliedern homologer Reihen (z.B. Methan, Methanol, Ameisensäure) beobachtet.

Die Ergebnisse des Test anhand der experimentellen Daten aus der Reinstoffdatenbank sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

Besonders hohe Abweichungen der berechneten Viskosität von den experimentellen Werten werden bei halogenierten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aminen und bei Molekülen mit mehreren funktionellen Gruppen beobachtet. Die besonders auffälligen Abweichungen bei den halogenierten Kohlenwasserstoffen treten bei zwei Gruppen von Molekülen auf. Es sind zum einen die perfluorierten Moleküle und zum anderen die halogenierten Methanderivate, die sehr große Abweichungen aufweisen. Werden diese Verbindungen aus der Datenbasis für den Test entfernt, so ergeben sich mittlere Abweichungen von 47.64% für die halogenierten Kohlenwasserstoffe und der mittlere Gesamtfehler des Modells liegt bei 31.04%. Die größten Abweichungen werden bei den halogenierten Verbindungen grundsätzlich bei mehrfach halogenierten Molekülen erhalten.

Gruppe	Anzahl der Komponenten	Anzahl der Werte	Maximale Abweichung [%]	Mittlere Abweichung [%]
Alkane	79	1006	367.74	18.96
Alkene	30	248	76.61	24.09
Cycloalkane	39	375	92.60	26.44
Aromaten	39	534	94.28	24.20
halogenierte Kohlenwasserstoffe	97	799	4018.50	124.06
Ether	30	342	122.91	24.70
Alkohole	86	881	805.23	35.58
Aldehyde / Ketone	29	264	71.74	16.73
Carbonsäuren	21	144	82.97	11.18
Ester	92	901	389.96	24.25
Amine	52	625	356.24	47.00
Nitroverbindungen	11	152	58.31	15.76
mehrere funktionelle Gruppen	161	1443	319.15	37.45
<b>gesamte Datenbasis</b>	<b>766</b>	<b>7714</b>	<b>4018.50</b>	<b>38.96</b>

**Tabelle 2.4:** Abweichungen der nach van Velzen, Lopes Cardozo und Langenkamp berechneten Viskositäten von den experimentellen Werten

Bei den Alkoholen werden die größten Fehler bei tiefen Temperaturen beobachtet, ebenso wie bei den anderen Modellen liegt der Grund dafür im steilen Anstieg der Viskosität in der Nähe des Schmelzpunktes der Komponenten. Bei den Aminen steigt der Fehler mit zunehmendem Alkylierungsgrad des Moleküls, die größten Fehler werden mit 356% bei Tripropylamin beobachtet. Auch mit diesem Modell ist aufgrund der hohen maximalen Abweichungen keine zuverlässige Vorhersage der Viskosität möglich.

### 2.3.5 Vergleich der Modelle nach Joback/Reid, Orrick/Erbar und van Velzen/Lopes Cardozo/Langenkamp

Die Ergebnisse eines Vergleichs der drei Methoden nach Joback und Reid, Orrick und Erbar und van Velzen, Lopes Cardozo und Langenkamp bei gleicher berechenbarer Datenbasis sind in den Tabellen 2.5 und 2.6 dargestellt. Tabelle 2.5 zeigt den Vergleich der mittleren Abweichungen und Tabelle 2.6 den Vergleich der maximalen Abweichungen.

Gruppe	Anzahl der Komponenten	Anzahl der Werte	Mittlere Abweichung [%]		
			Joback	Orrick	van Velzen
Alkane	30	470	15.93	11.54	4.25
Alkene	7	65	10.33	16.77	20.48
Cycloalkane	7	110	20.38	18.63	28.89
Aromaten	20	326	23.68	21.61	19.08
halogenierte Kohlenwasserstoffe	17	167	10.87	21.23	8.32
Ether	12	124	21.98	13.89	20.36
Alkohole	41	517	33.61	32.28	35.91
Aldehyde / Ketone	10	105	20.37	19.11	7.18
Carbonsäuren	11	94	17.45	20.06	10.14
Ester	22	223	13.54	9.87	11.19
mehrere funktionelle Gruppen	17	176	97.59	125.38	43.97
<b>gesamte Datenbasis</b>	<b>194</b>	<b>2377</b>	<b>26.93</b>	<b>27.65</b>	<b>19.83</b>

**Tabelle 2.5:** Vergleich der mittleren Abweichungen der nach Joback/Reid, Orrick/Erbar und van Velzen/Lopes Cardozo/Langenkamp berechneten Viskositäten von den experimentellen Werten

Die besten Ergebnisse werden mit dem Modell von van Velzen, Lopes Cardozo und Langenkamp erzielt, hier liegen die mittleren Abweichungen bei 19.83%. Dies beruht darauf, dass in diesem Modell eine höhere Ordnung der Inkrementierung durch die Einführung zahlreicher Korrekturgruppen realisiert wurde. Trotz der Einführung der Dichte als stoffspezifischer Größe können mit dem Modell nach Orrick und Erbar keine besseren Ergebnisse erzielt werden. Da außerdem die notwendige Kenntnis der Dichte oftmals eine Einschränkung der Anwendbarkeit dieser Methode bedeutet, stellt dieses Vorgehen keine Verbesserung für die Berechnung von Flüssigkeitsviskositäten mit Gruppenbeitragsmethoden dar. Das Modell nach Joback und Reid erreicht ohne Anwendung weiterer stoffspezifischer Größen vergleichbare Resultate. Bei allen Modellen

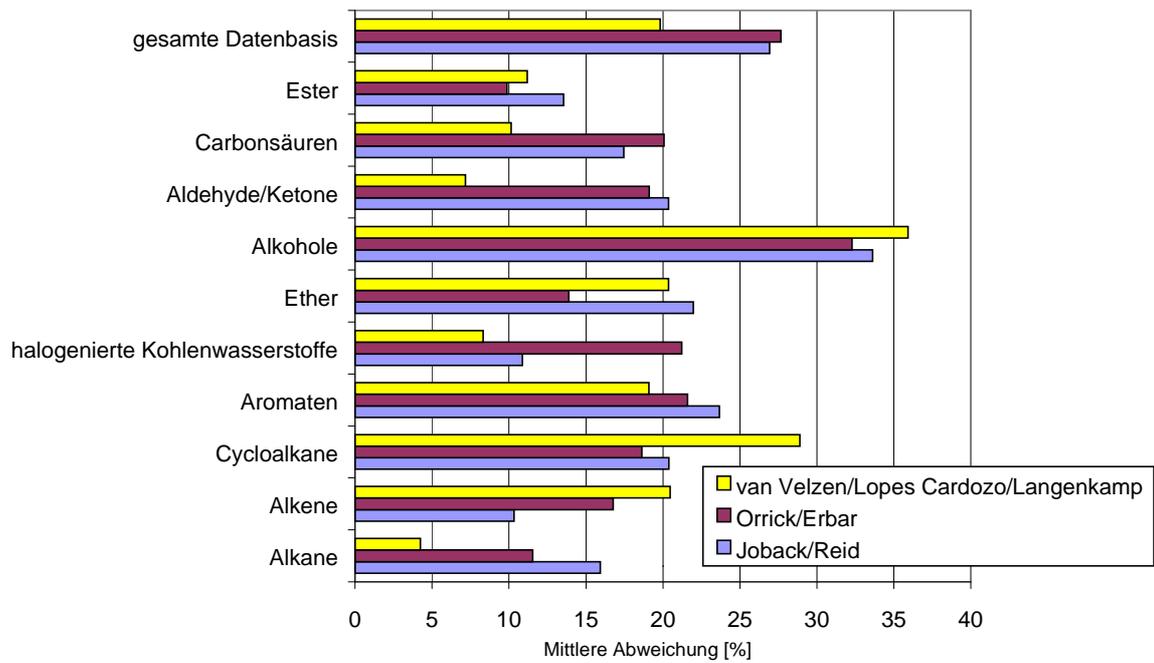
zeigen sich die größten Fehler bei der Beschreibung der Viskosität von Alkoholen und bei der Beschreibung von Verbindungen mit mehreren funktionellen Gruppen. Bei den Alkoholen liegt dies im starken Anstieg der Viskosität bei tiefen Temperaturen begründet, die von den Modellen häufig fehlerhaft beschrieben wird. Die teilweise erheblichen Abweichungen bei den Verbindungen mit mehreren funktionellen Gruppen zeigen ein grundsätzliches Problem der Gruppenbeitragsmethoden, nämlich die mangelnde Berücksichtigung von Nachbarschaftseffekten und die dadurch fehlerhafte Beschreibung der Eigenschaften der Moleküle, auf.

Gruppe	Anzahl der Komponenten	Anzahl der Werte	Maximale Abweichung [%]		
			Joback	Orrick	van Velzen
Alkane	30	470	168.89	202.26	42.63
Alkene	7	65	33.21	58.58	66.85
Cycloalkane	7	110	103.16	47.63	76.50
Aromaten	20	326	81.70	81.84	80.39
halogenierte Kohlenwasserstoffe	17	167	56.79	72.60	49.22
Ether	12	124	63.53	51.36	70.07
Alkohole	41	517	642.68	543.33	805.23
Aldehyde / Ketone	10	105	68.58	71.83	26.70
Carbonsäuren	11	94	69.93	88.55	66.28
Ester	22	223	79.77	81.52	85.99
mehrere funktionelle Gruppen	17	176	764.14	690.75	196.46
<b>gesamte Datenbasis</b>	<b>194</b>	<b>2377</b>	<b>764.14</b>	<b>690.75</b>	<b>805.23</b>

**Tabelle 2.6:** Vergleich der maximalen Abweichungen der nach Joback/Reid, Orrick/Erbar und van Velzen/Lopes Cardozo/Langenkamp berechneten Viskositäten von den experimentellen Werten

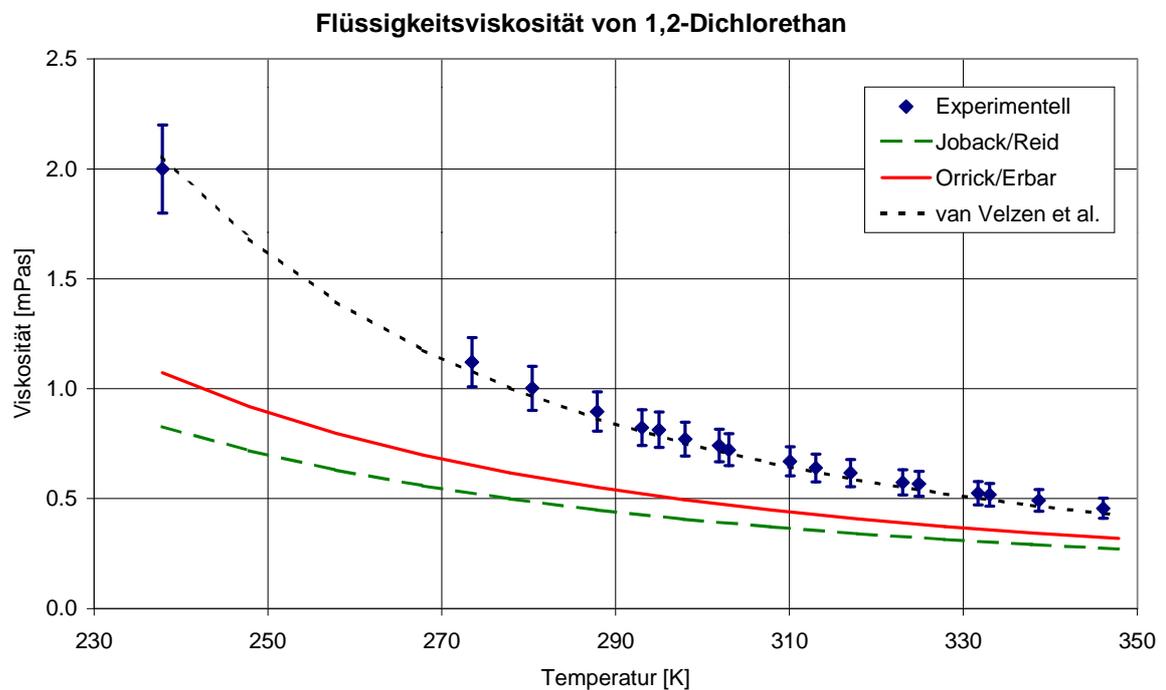
Die mittleren Abweichungen können für eine einfache Abschätzung der Viskosität noch als akzeptabel bezeichnet werden. Die maximalen Abweichungen zeigen jedoch, dass keine der getesteten Methoden als zuverlässig bezeichnet werden kann, da bei allen Methoden für einige Komponenten maximale Abweichungen von einigen hundert Prozent beobachtet werden. Den weitesten Anwendungsbereich weist das Modell nach van Velzen, Lopes Cardozo und Langenkamp auf, die einfachste Berechnungsmethode stellt das Modell nach Joback und Reid dar.

In Abbildung 2.29 sind die mittleren Abweichungen der drei Modelle zur Berechnung der Flüssigkeitsviskosität im Vergleich aufgetragen.

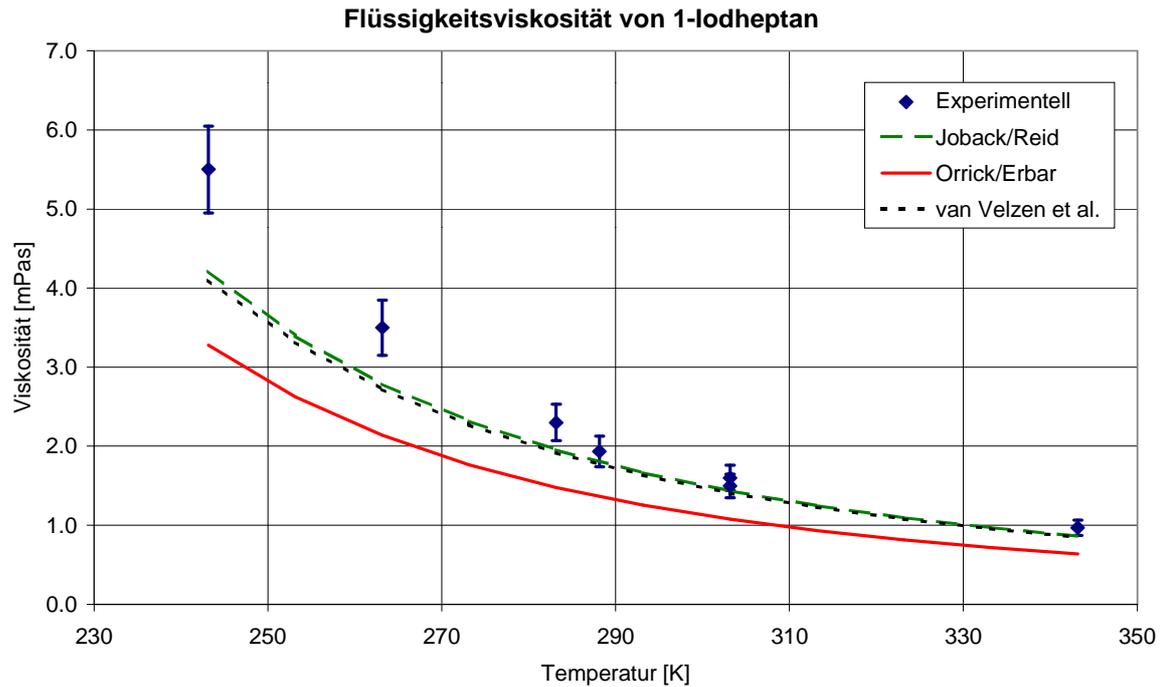


**Abbildung 2.29:** Mittlere Abweichungen der Modelle nach Joback/Reid, Orrick/Erbar und van Velzen/Lopes Cardozo/Langenkamp

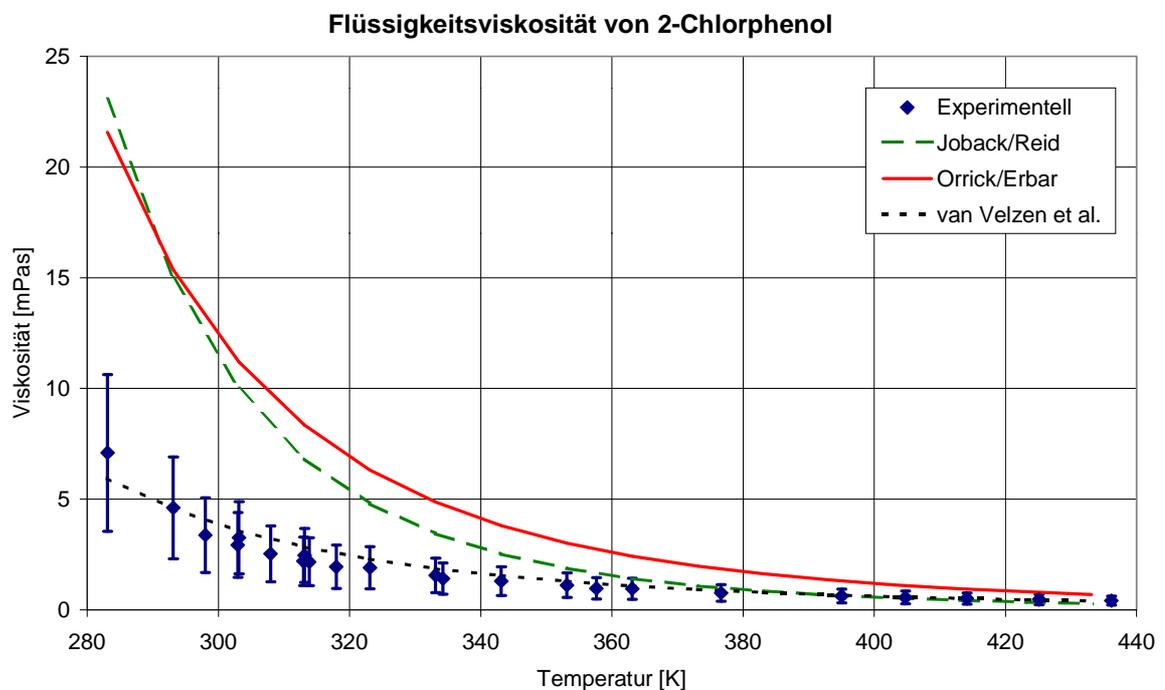
Die Abbildungen 2.30 bis 2.32 zeigen einige typische Resultate der Berechnung der Flüssigkeitsviskosität mit den getesteten Modellen.



**Abbildung 2.30:** Flüssigkeitsviskosität von 1,2-Dichlorethan, experimentelle Daten [Thorpe, Suleimanova, Waller] und berechnete Kurven nach Joback/Reid, Orrick/Erbar und van Velzen/Lopes Cardozo/Langenkamp. Die Balken an den experimentellen Werten zeigen einen Abweichungsbereich von  $\pm 10\%$  an.



**Abbildung 2.31:** Flüssigkeitsviskosität von 1-Iodheptan, experimentelle Daten [Deffet, Cholpan] und berechnete Kurven nach Joback/Reid, Orrick/Erbar und van Velzen/Lopes Cardozo/Langenkamp. Die Balken an den experimentellen Werten zeigen einen Abweichungsbereich von  $\pm 10\%$  an.



**Abbildung 2.32:** Flüssigkeitsviskosität von 2-Chlorphenol, experimentelle Daten [Griffing, Friend b, Palepu] und berechnete Kurven nach Joback/Reid, Orrick/Erbar und van Velzen/Lopes Cardozo/Langenkamp. Die Balken an den experimentellen Werten zeigen einen Abweichungsbereich von  $\pm 50\%$  an.

Eine gute Beschreibung der Viskosität mit dem Modell nach van Velzen et al. ist in Abbildung 2.30 zu sehen. Die Abweichung der berechneten Kurve von den experimentellen Werten beträgt maximal 5%. Die gleiche Substanz wird von den beiden anderen Modellen nicht gut beschrieben, hier liegen maximale Abweichungen von 59% (Joback/Reid) und 47% (Orrick/Erbar) vor. Dies lässt sich dadurch erklären, dass von van Velzen et al. ein Korrekturterm für zwei benachbarte Chloratome verwendet wurde, die beiden anderen Modelle weisen keine Korrekturterme auf. Eine relativ durchschnittliche Beschreibung der Viskosität von 1-Iodheptan mit allen Modellen ist in Abbildung 2.31 zu sehen. Die Modelle nach Joback/Reid und nach van Velzen/Lopes Cardozo/Langenkamp weisen Abweichungen der berechneten Kurven von den experimentellen Werten zwischen 10 und 25% auf, das Modell von Orrick und Erbar zeigt Abweichungen von 30 bis 40%. Eine teilweise sehr schlechte Beschreibung der Viskosität einer Substanz ist in Abbildung 2.32 dargestellt. Die Flüssigkeitsviskosität von 2-Chlorphenol wird von den Modellen nach Joback/Reid und Orrick/Erbar vor allem bei niedrigeren Temperaturen deutlich zu hoch abgeschätzt. Die Abweichungen betragen bei beiden Modellen bis zu 250%. Das Modell von van Velzen et al. zeigt Abweichungen bis zu 20%, zur Berechnung wurde im Modell ein Korrekturterm angewendet.

### 2.3.6 Überarbeitung des Modells nach Joback und Reid

Für das Modell von Joback und Reid sind in der Originalveröffentlichung [Joback] Parameter für 22 Gruppen angegeben. Weitere 19 Gruppen werden aufgeführt, es wurden aber von den Autoren keine Parameter angepasst, da keine ausreichende Datenbasis vorhanden war. Mit Hilfe der Reinstoffdaten der Dortmunder Datenbank wurden in dieser Arbeit neue Parameter für insgesamt 43 Gruppen angepasst. Die vorhandene Gruppen wurden um Gruppen zur Beschreibung von Alkinen, Fluorverbindungen, Nitrilen, Nitroverbindungen, Aminen, aromatischen Stickstoffverbindungen, Sulfiden, Thiolen, Sulfonen, Silanen, Siloxanen und Boraten erweitert. Außerdem wurden die Konstanten in der Gleichung von Joback (Gleichung 2.17) neu angepasst, die neue Joback-Gleichung zur Berechnung der Viskosität von Flüssigkeiten lautet:

$$\eta[\text{Pas}] = M[\text{gmol}^{-1}] \cdot \exp\left[\frac{(A+124.7592)}{T[\text{K}]} + (B-6.2090)\right] \quad (2.33)$$

Zur Anpassung der Parameter wurde eine Datenbasis aus 1176 Komponenten mit 13094 Datenpunkten verwendet. Analog dem Vorgehen bei den Modelltests wurden die experimentellen Werte in äquidistanten Temperaturintervallen von 10 K aus den Korrelationsparametern der Vogelgleichung erzeugt. Die neuen Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach Joback und Reid wurden durch eine simultane Anpassung an diese experimentellen Werte mit Hilfe einer multilinenaren Regression (Fehlerquadratminimierung) erzeugt. Eine Tabelle mit den neuen Parametern findet sich im Anhang C. Tabelle 2.7 zeigt die Ergebnisse der Viskositätsberechnungen mit den neuen Parametern. Neben der Anzahl der Komponenten und Datenpunkte, die für die jeweilige Stoffgruppe in die Anpassung eingegangen sind, sind die mittleren und die maximalen Abweichungen für die einzelnen Stoffgruppen aufgeführt. Tabelle 2.7 zeigt, dass trotz neuer Parameter die Alkohole weiterhin deutlich schlechter beschrieben werden als die meisten anderen Stoffklassen. Dies ist auf den starken Anstieg der Viskosität der Alkohole bei tiefen Temperaturen zurückzuführen, der von der Grundgleichung des Modells (Andrade-Gleichung) nicht wiedergegeben werden kann. Eine relativ schlechte Beschreibung weisen auch die Amine auf. Trotz unterschiedlicher Parameter für primäre, sekundäre und tertiäre sowie cyclische Amine weisen die berechneten Viskositäten deutliche größere Fehler auf als bei den anderen Stoffgruppen. Die relativ hohen Abweichungen bei den Carbonsäuren werden durch die Dicarbonsäuren verursacht. Die übrigen Stoffklassen weisen

Abweichungen zwischen 15 und 20 %, teilweise etwas über 20% (Nitroverbindungen, aromatische Stickstoffverbindungen) auf. Die mittlere Abweichung über alle Stoffklassen beträgt 22.74%. Dies ist auf den hohen Anteil von Molekülen mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen zurückzuführen (307 Moleküle), bei denen die mittlere Abweichung bei 31.89% liegt.

Gruppe	Anzahl der Komponenten	Anzahl der Werte	Maximale Abweichung [%]	Mittlere Abweichung [%]
Alkane	91	1094	76.66	14.97
Alkene/Alkine	81	1070	71.49	16.12
Cycloalkane	50	502	61.83	14.16
Aromaten	71	1080	81.34	15.30
Halogenierte Kohlenwasserstoffe	114	987	85.72	18.22
Ether	44	578	88.29	15.14
Alkohole	99	1115	247.05	30.65
Aldehyde / Ketone	34	378	60.35	13.95
Carbonsäuren	26	280	74.84	27.27
Ester	94	1076	232.52	20.79
Schwefelhaltige Verbindungen	23	281	100.02	17.36
Nitroverbindungen	17	240	92.31	24.19
Nitrile	13	170	55.38	13.70
Amine	66	800	172.03	33.96
Aromatische Stickstoffverbindungen	16	123	81.09	23.41
Silane/Siloxane	25	190	121.77	16.52
Borate	5	74	18.68	8.46
Mehrere funktionelle Gruppen	307	3056	171.68	31.89
<b>Gesamte Datenbasis</b>	<b>1176</b>	<b>13094</b>	<b>247.05</b>	<b>22.74</b>

**Tabelle 2.7:** Abweichungen der nach Joback und Reid mit den neuen Parametern berechneten Viskositäten von den experimentellen Werten

Die maximalen Abweichungen betragen bei einigen Stoffklassen (Alkohole, Ester, schwefelhaltige Verbindungen, Amine, Silane/Siloxane, mehrere funktionelle Gruppen) über 100%, was eine zuverlässige Vorhersage der Viskosität sehr schwierig macht. Häufig sind aber Moleküle, in denen die funktionelle Gruppe mehr als einmal auftritt (z. B. Ester von Dicarbonsäuren oder Diamine) die Ursache für derart große Abweichungen.

Die direkte Gegenüberstellung der mittleren Abweichungen der mit den neuen und der mit den alten Parametern berechneten Werte für die Viskosität von den experimentellen Werten zeigt Tabelle 2.8. Grundlage für diesen Vergleich sind die bereits in Tabelle 2.2

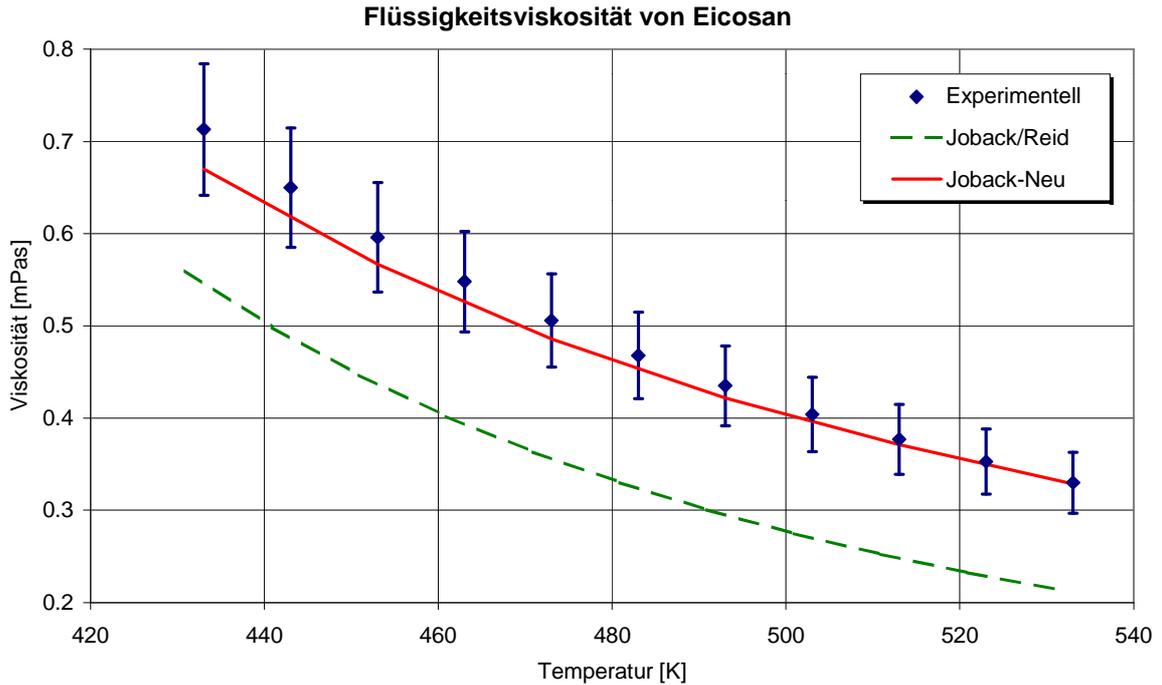
(Kapitel 2.3.2) dargestellten Abweichungen des Modells nach Joback und Reid. Werden die gleichen Komponenten bei den gleichen Temperaturen mit den neuen Parametern berechnet, so ergeben sich die in Tabelle 2.8 gezeigten mittleren Abweichungen.

Gruppe	Anzahl der Komponenten	Anzahl der Werte	Mittlere Abweichung [%]	
			Joback	Joback-Neu
Alkane	79	1014	22.45	13.34
Alkene	18	174	12.71	14.44
Cycloalkane	34	356	21.64	14.99
Aromaten	41	581	28.62	16.83
Halogenierte Kohlenwasserstoffe	87	765	14.56	16.12
Ether	37	430	27.54	15.06
Alkohole	107	1086	38.81	29.17
Aldehyde / Ketone	20	175	23.04	14.81
Carbonsäuren	19	139	19.92	23.19
Ester	88	908	46.43	22.03
mehrere funktionelle Gruppen	64	587	56.96	30.14
<b>gesamte Datenbasis</b>	<b>594</b>	<b>6215</b>	<b>31.67</b>	<b>20.14</b>

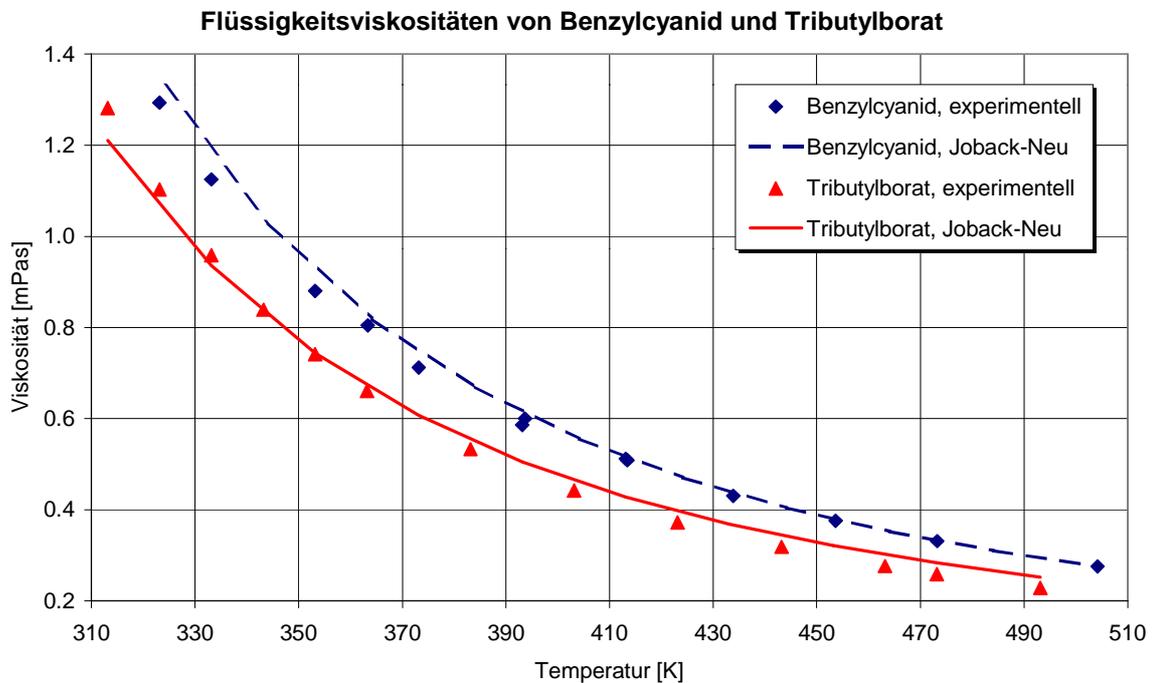
**Tabelle 2.8:** Vergleich der mittleren Abweichungen der nach Joback und Reid mit den alten Parametern (Joback) und mit den neuen Parametern (Joback-Neu) berechneten Viskositäten von den experimentellen Werten

Deutlich wird hier die wesentlich bessere Beschreibung der Viskosität durch die Überarbeitung der Parameter. Eine stark verbesserte Beschreibung der Viskosität der Alkane, Cycloalkane und Aromaten wird sich auch bei der Berechnung der Viskosität der übrigen Stoffklassen auswirken, da diese Grundparameter Bestandteil fast aller Moleküle sind. Die etwas schlechtere Beschreibung der Alkene, halogenierten Kohlenwasserstoffe und Carbonsäuren resultiert aus der simultanen Anpassung. Dafür werden Ether, Ester und vor allem die Moleküle mit mehr als einer funktionellen Gruppe mit den neuen Parametern sehr viel besser beschrieben, was ebenfalls auf die simultane Anpassung der Parameter zurückzuführen ist.

In Abbildung 2.33 ist die Flüssigkeitsviskosität von Eicosan, berechnet mit den alten und mit den neuen Parametern, dargestellt. Die Beschreibung der Viskosität mit den neuen Parametern weist deutlich geringere Abweichungen als die Beschreibung mit den alten Parametern auf. Abbildung 2.34 zeigt die Werte für die Viskosität von Benzylcyanid und Tributylborat, deren Beschreibung erst durch die Anpassung der neuen Parameter ermöglicht wird.



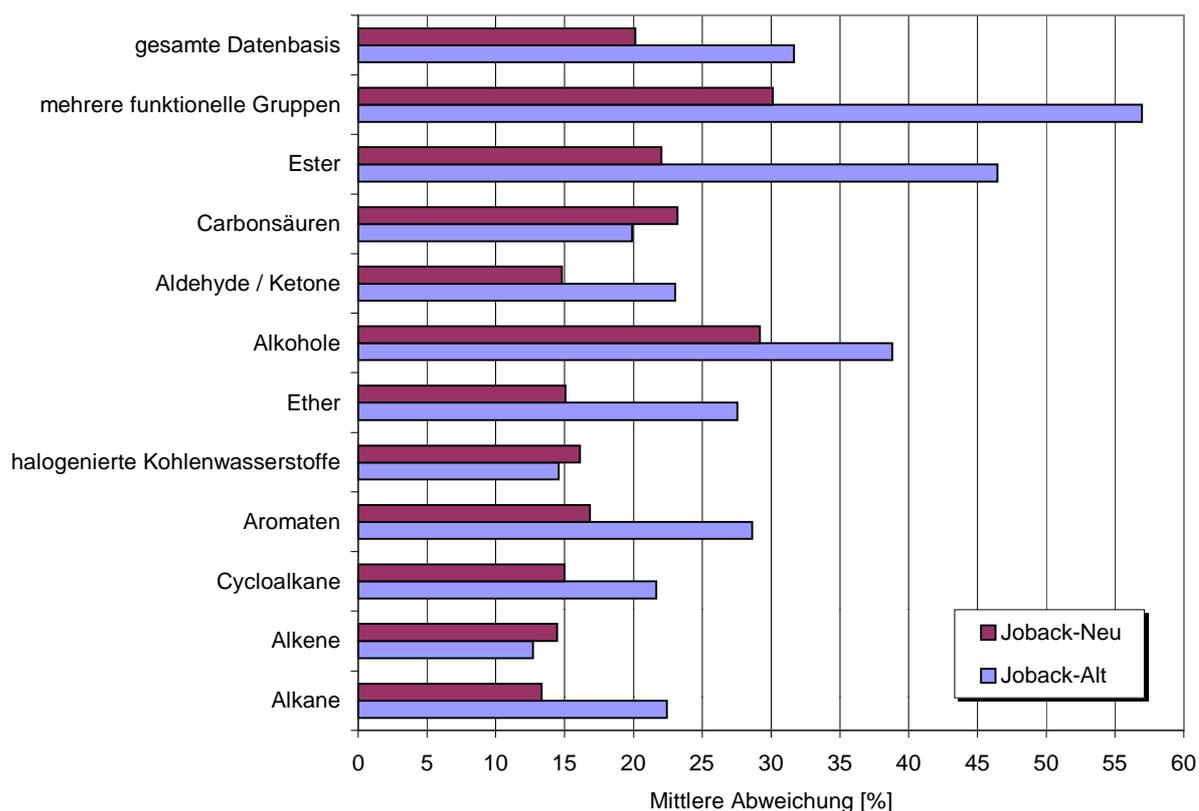
**Abbildung 2.33:** Flüssigkeitsviskosität von Eicosan, experimentelle Daten [Ootake] und berechnete Kurven nach Joback/Reid und Joback-Neu. Die Balken an den experimentellen Werten zeigen einen Abweichungsbereich von  $\pm 10\%$  an.



**Abbildung 2.34:** Flüssigkeitsviskositäten von Benzylcyanid und Tributylborat, experimentelle Daten [Friend a, Wright, Christopher] und berechnete Kurven nach Joback-Neu.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil des überarbeiteten Modells ist die deutlich größere Anzahl an Substanzen, die mit den neuen Parametern beschrieben werden kann. Bezogen auf die Datenbasis der Reinstoffdatenbank ist die Menge der berechenbaren Moleküle mit den neuen Parametern etwa doppelt so groß (1174) wie mit den alten Parametern (594). Somit ist eine breitere Anwendbarkeit des überarbeiteten Modells gegeben. Mit Zunahme der Anzahl der berechenbaren funktionellen Gruppen tritt ein deutlicher Anstieg der berechenbaren Moleküle mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen auf. Die stark verbesserte Beschreibung der Substanzen mit mehreren funktionellen Gruppen bedeutet hier eine wesentlich größere Sicherheit bei der Berechnung der Viskosität dieser Substanzen mit dem Modell nach Joback.

In Abbildung 2.35 sind die mittleren Abweichungen der mit den alten und mit den neuen Parametern des Modells nach Joback und Reid berechneten Viskositäten von den experimentellen Werten zusammengefasst dargestellt.



**Abbildung 2.35:** Mittlere Abweichungen des Modells nach Joback und Reid mit den alten und mit den neuen Parametern

### 2.3.7 Das Modell nach Reichenberg

Zur Berechnung der Viskosität von Dämpfen und Gasen bei Normaldruck wird im Modell von Reichenberg [Reichenberg] folgende Gleichung verwendet:

$$\eta[\mu P] = \frac{A \cdot T}{\left[1 + 0.36 \cdot \left(1 + \frac{4}{T_c}\right) \cdot T_r \cdot (T_r - 1)\right]^{\frac{1}{6}}} \quad ; 1 \mu P = 10^{-7} \text{Pas} \quad (2.34)$$

wobei

$$A = \frac{\sqrt{M}}{\sum_i n_i a_i} \quad (2.35)$$

Der Parameter A wird aus dem Molekulargewicht M und den Gruppenbeiträgen  $a_i$  der Gruppen i berechnet.

Das Modell enthält 28 Gruppenbeiträge (s. Anhang G), die die Elemente C, H, N, O, S, F, Cl und Br enthalten. Damit können die Viskositäten von Alkanen, Alkenen, Alkinen, Aromaten, Ethern, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Estern, Anhydriden, Aminen, Amidn, Nitrilen, Pyridinen, cyclischen Sulfiden und halogenierten Kohlenwasserstoffen berechnet werden. Die Inkrementierung des Modells ist im Wesentlichen zweiter Ordnung.

Zur Berechnung der Viskosität nach Reichenberg wird neben der Strukturinformation noch das Molekulargewicht und die kritische Temperatur der Verbindung benötigt.

Vom Autor wird der mittlere Fehler für einem Test mit 24 Komponenten mit 2% angegeben.

Die Grundgleichung des Modells (Gleichung 2.34) kann um einen Term erweitert werden, der eine Korrektur für polare Komponenten liefert [Reid a].

$$\eta = \frac{A \cdot T}{\left[1 + 0.36 \cdot \left(1 + \frac{4}{T_c}\right) \cdot T_r \cdot (T_r - 1)\right]^{\frac{1}{6}}} \cdot \frac{T_r (1 + 270 \mu_r^4)}{T_r + 270 \mu_r^4} \quad (2.36)$$

wobei

$$\mu_r = 52.46 \cdot \frac{\mu^2 P_c}{T_c^2} \quad (2.37)$$

Für die Berechnung der Viskosität mit dem Korrekturterm wird zusätzlich das Dipolmoment  $\mu$  und der kritische Druck  $P_c$  der Verbindung benötigt. Für den Modelltest wurde daher auf diese Korrektur verzichtet, da sonst eine erhebliche Einschränkung der

berechenbaren Datenbasis aufgetreten wäre. Generell ist der Korrekturterm je kleiner, desto kleiner das Dipolmoment und je höher die Temperatur ist und erreicht maximal eine Korrektur der berechneten Viskosität von etwa 5%.

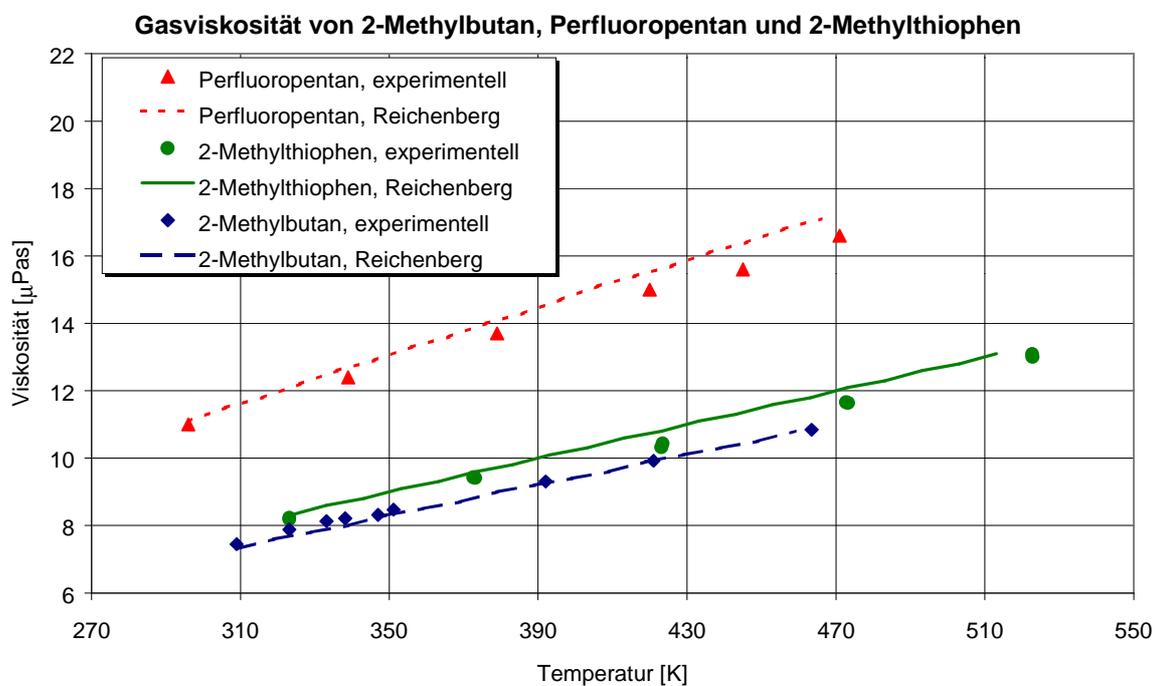
Die Ergebnisse des Tests mit Hilfe der Daten der Reinstoffdatenbank sind in Tabelle 2.9 wiedergegeben.

Gruppe	Anzahl der Komponenten	Anzahl der Werte	Maximale Abweichung [%]	Mittlere Abweichung [%]
Alkane / Cycloalkane	17	338	30.27	3.63
Alkene /Alkine	10	245	7.55	1.78
Aromaten	3	70	5.47	0.82
halogenierte Kohlenwasserstoffe	30	632	21.43	3.51
Ether	2	46	6.56	1.53
Alkohole	6	136	15.45	3.98
Aldehyde / Ketone	2	33	2.34	0.78
Carbonsäureester	9	119	36.22	7.84
stickstoffhaltige Komponenten	2	23	6.32	3.85
cyclische Sulfide	2	40	4.25	2.56
mehrere funktionelle Gruppen	3	33	9.01	5.23
<b>gesamte Datenbasis</b>	<b>86</b>	<b>1715</b>	<b>36.22</b>	<b>3.42</b>

**Tabelle 2.9:** Abweichung der nach Reichenberg berechneten Viskositäten von den experimentellen Werten

Die Berechnung der Viskosität nach dem Modell von Reichenberg zeigt einen mittleren Fehler von 3.42%. Die mittleren Fehler der einzelnen Stoffklassen liegen mit Ausnahme der Carbonsäureester bei maximal etwa 5%. Da in einigen Stoffklassen lediglich eine geringe Anzahl an Komponenten (Aromaten, Ether, Aldehyde und Ketone, stickstoffhaltige Komponenten und cyclische Sulfide) für den Vergleich zur Verfügung stand, kann hier keine Bewertung der Viskositätsberechnung dieser Stoffklassen vorgenommen werden. Die erhaltenen Daten für diese Komponenten können als Tendenz

gewertet werden und in die Betrachtung der gesamten Datenbasis einbezogen werden. Die maximalen Abweichung bei den Alkanen treten bei den verzweigten Alkanen auf (2,2,4-Trimethylpentan, 2,2,3-Trimethylbutan), bei den halogenierten Komponenten sind die maximalen Abweichungen bei teilfluorierten Verbindungen, die keine anderen Halogene enthalten, zu finden. Die maximalen Abweichungen der Alkohole treten bei tert.-Butanol auf, bei den Carbonsäureestern lässt sich keine Tendenz erkennen, welche Verbindungen innerhalb dieser Stoffklasse die größten Abweichungen zeigen. Generell kann das Modell als recht zuverlässig bezeichnet werden. In Abbildung 2.36 sind beispielhaft die experimentellen Werte und die nach Reichenberg berechneten Werte der Gasviskosität von 2-Methylbutan, Perfluoropentan und 2-Methylthiophen dargestellt.



**Abbildung 2.36:** Gasviskosität von 2-Methylbutan, Perfluoropentan und 2-Methylthiophen, Vergleich der experimentellen [*Lambert, McCoubrey a+b, Nasini*] und der nach Reichenberg berechneten Werte

### 3 Die Wärmeleitfähigkeit von Fluiden

Die Wärmeleitfähigkeit gehört zu den Transportgrößen realer Fluide. Sie beschreibt einen Vorgang im atomaren Bereich, bei dem Wärme durch ungeordnete atomare oder molekulare Wechselwirkungen transportiert wird. Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  ist definiert als Proportionalitätsfaktor im Fourier'schen Gesetz. Für einen homogenen und isotropen Stoff wird es mit Gleichung 3.1 beschrieben.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot \nabla T \quad (3.1)$$

Dabei ist  $dq/dt$  die Wärmestromdichte des Wärmestroms  $dQ/dt$ , welcher unter dem Einfluss des Temperaturgradienten  $-\nabla T$  die Fläche  $A$  durchsetzt. Für den stationären und eindimensionalen Fall der Wärmeleitung vereinfacht sich Gleichung 3.1 zu Gleichung 3.2.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot \frac{dT}{dz} \quad (3.2)$$

Das komplexe temperatur- und druckabhängige Verhalten der Wärmeleitfähigkeit organischer Fluide ist in Abbildung 3.1 am Beispiel der Wärmeleitfähigkeit von Propan dargestellt.

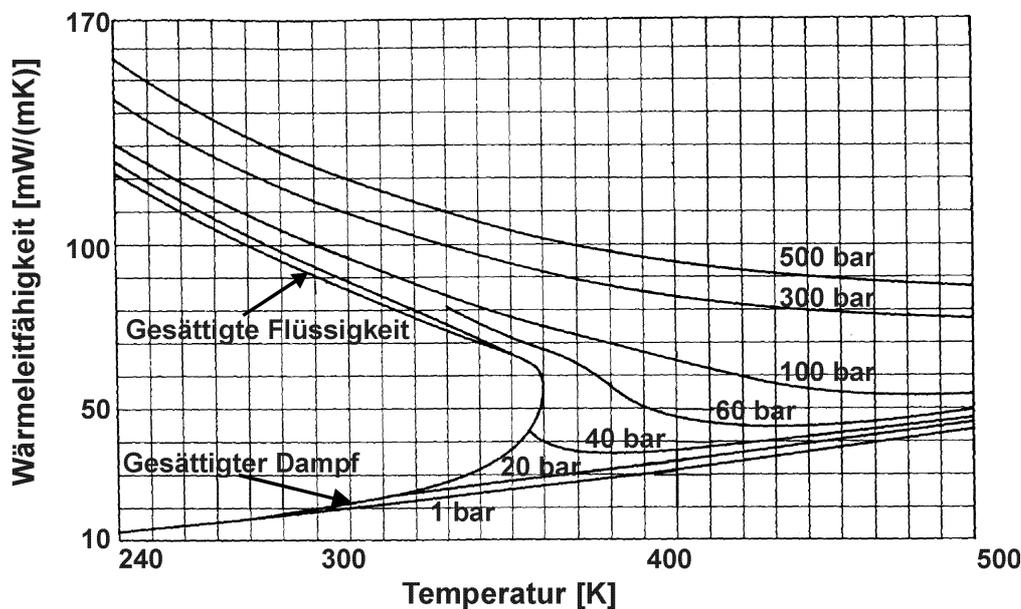
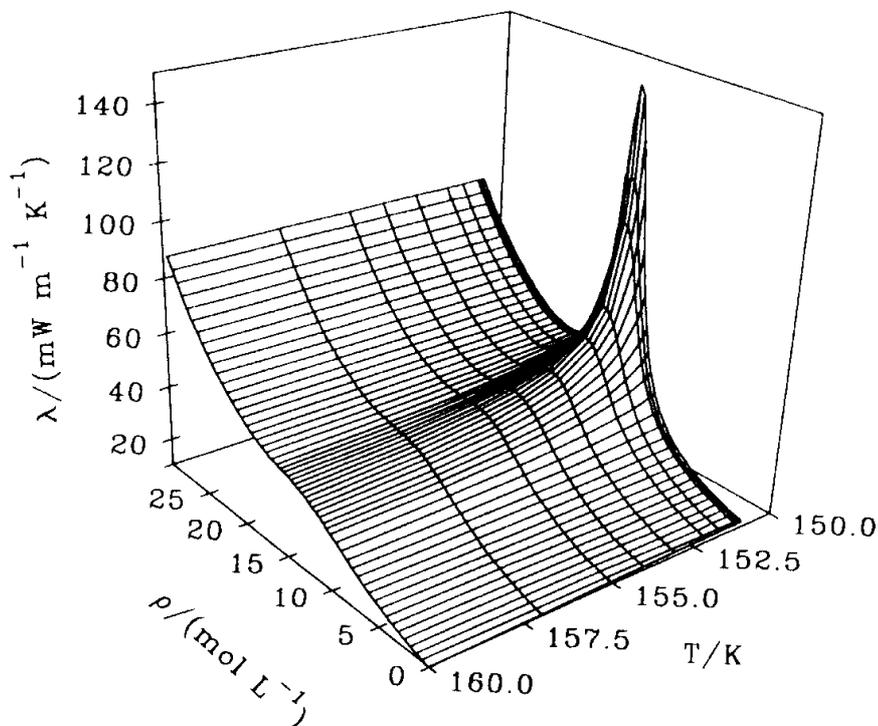


Abbildung 3.1: Wärmeleitfähigkeit von Propan [nach Reid]

Abbildung 3.1 zeigt, dass die Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten mit zunehmender Temperatur nahezu linear abnimmt. Eine Erklärung hierfür ist, dass mit zunehmender

Temperatur die intermolekularen Wechselwirkungen (z. B. durch Brückenbindungen) abnehmen und dadurch die Nahordnung der Flüssigkeit und mit ihr die Wärmeleitfähigkeit abnimmt. Eine Erhöhung des Drucks verstärkt die Nahordnung und erhöht damit die Wärmeleitfähigkeit, dieser Effekt ist jedoch relativ gering. Die Wärmeleitfähigkeit von Gasen steigt mit zunehmender Temperatur annähernd linear. Höhere Temperaturen führen zu einer Verstärkung der Teilchenbewegung im Gas. Die Zahl der Zusammenstöße nimmt zu, was zu einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit führt. Eine Ausnahme stellen Gase bei hohen Drücken dar, hier nimmt die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur ab. Die Dichte der Gase ist dort bereits relativ hoch, so dass sie sich eher wie eine Flüssigkeit verhalten. Bei geringem Druck ist die Wärmeleitfähigkeit von Gasen nahezu druckunabhängig.

Ein Phänomen, dass bei allen Transportgrößen beobachtet wird, aber nur bei der Wärmeleitfähigkeit deutlich ausgeprägt ist, ist die Verstärkung der Transporteigenschaft ("critical enhancement") in der Umgebung des kritischen Punktes. Abbildung 3.2 zeigt die Wärmeleitfähigkeit von Argon im Bereich des kritischen Punktes ( $T_c=150.8$  K,  $P_c=4864$  kPa) in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte.



**Abbildung 3.2:** Wärmeleitfähigkeit von Argon im Bereich des kritischen Punktes [Millat]

Eine eindeutige Erklärung dieses Verhaltens ist bis jetzt nicht bekannt. Es gibt verschiedene Theorien, die zum Beispiel einen besonderen Ordnungszustand für den extremen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit am kritischen Punkt verantwortlich machen. Eine andere Theorie beruht auf der Annahme, dass Teilchenmigrationen einen Zirkulationseffekt von Molekülclustern auslösen, der die erhöhte Wärmeleitfähigkeit verursacht [Millat, Reid a].

Dieses Phänomen des Anstiegs der Wärmeleitfähigkeit am kritischen Punkt findet üblicherweise nur bei komplexen Korrelationen Berücksichtigung, bei einfachen Korrelationen und Vorhersagen wird es im Allgemeinen nicht mit einbezogen.

## 3.1 Experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

### 3.1.1 Messtechniken

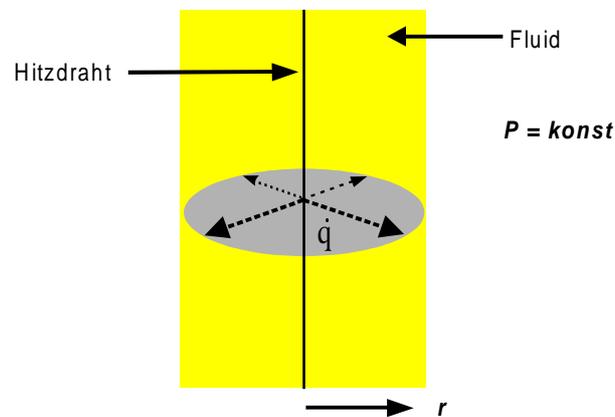
Die Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten von Fluiden werden in zwei Gruppen, die *stationären* und die *instationären Methoden*, eingeteilt [Wakeham].

Bei den stationären Methoden unterliegt das Messfluid einem konstanten Temperaturgradienten. Die Wärmeleitfähigkeit kann bei diesen Verfahren aus der Wärmemenge, die zum Aufrechterhalten des Temperaturgradienten benötigt wird, ermittelt werden. Das konzentrische Zylinder-, konzentrische Kugel- sowie das parallele Plattenverfahren sind die bekanntesten stationären Verfahren. Bei dem konzentrischen Zylinderverfahren befindet sich das Fluid in einem ca. 0.2 mm breiten Spalt zwischen zwei axial ausgerichteten Rohren. Dieses Verfahren eignet sich besonders gut für Messungen bei sehr hohen Drücken und für elektrisch leitende Fluide. Bei dem Verfahren mit parallelen Platten befindet sich das Fluid zwischen zwei waagerechten Platten, die einen Abstand von weniger als 1 mm haben. Dieses Verfahren erlaubt auch Messungen im kritischen Gebiet eines Fluides.

Auf einem instationären Temperaturgradienten basieren die instationäre Hitzdrahtmethode und die Interferenzmessung. Letztere bestimmt über die örtlichen Differenzen des Brechungsindex den Temperaturverlauf innerhalb des Fluids. Da die Interferenzmessung eine sehr empfindliche Messmethode darstellt, benötigt sie im Vergleich zur instationären Hitzdrahtmethode nur einen sehr kleinen Temperaturgradienten. Dadurch sind Messungen in der unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes möglich, da sich die temperaturabhängigen Stoffeigenschaften des Fluids während der Messung nicht zu stark verändern. Die instationäre Hitzdrahtmethode erlaubt wegen des größeren benötigten Temperaturgradienten keine Messung in der Nähe des kritischen Punktes. Die instationäre Hitzdrahtmethode stellt das zur Zeit genaueste Messverfahren zur Bestimmung der Gaswärmeleitfähigkeit dar. Abwandlungen der Methode existieren für elektrisch leitende und polare Flüssigkeiten. Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur zur Messung von Gaswärmeleitfähigkeiten basiert auf der instationären Hitzdrahtmethode.

### 3.1.2 Das Modell der instationären Hitzdrahtmethode

In der Modellvorstellung wird über eine unendlich lange vertikale linienförmige Wärmequelle (Hitzdraht) einem unendlich ausgedehnten, homogenen und isotropen Fluid kurzzeitig eine konstante Heizleistung  $\dot{q}$  zugeführt (Abbildung 3.3). Dabei soll die Wärmequelle eine unendliche Wärmeleitfähigkeit, aber keine Wärmekapazität besitzen. Die physikalischen Eigenschaften des Fluids (Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Wärmekapazität) werden während des Heizvorgangs als temperaturunabhängig betrachtet. Durch den instationären Heizvorgang wird die pro Längeneinheit konstante Heizleistung periodisch in das Fluid eingebracht, so dass der Wärmetransport nur auf Wärmeleitung und nicht auf Konvektion beruht.



**Abbildung 3.3:** Modellvorstellung der instationären Hitzdrahtmethode

Das Temperaturprofil einer solchen radialsymmetrischen Anordnung kann mit der 2. Fourier-Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{\partial T_{id}}{\partial t} = a_f \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial T_{id}}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_{id}}{\partial r^2} \right] \quad (3.2)$$

mit

$$a_f = \frac{\lambda_f}{\rho_f c_{p_f}} \quad (3.3)$$

Die spezifischen Stoffeigenschaften, die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_f$  sowie die Temperaturleitfähigkeit  $a_f$  des Fluides, werden im Modell als temperaturunabhängig betrachtet.

Die Lösung der Fourier-Gleichung für die Hitzdrahtmethode ergibt sich nach [Taxis] zu:

$$\Delta T_{id}(r_d, t) = \frac{\dot{q}}{4\pi\lambda_f} \ln\left(\frac{4a_f t}{r_d^2 C}\right) \quad (3.4)$$

mit  $C = \exp(\gamma) = 1,7811$  wobei  $\gamma =$  Eulersche Konstante

Diese Gleichung stellt die Arbeitsgleichung der instationären Hitzdrahtmethode dar. Wird der Temperaturanstieg  $\Delta T_{id}(r_d, t)$  über den natürlichen Logarithmus der Zeit aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade.

$$\Delta T_{id}(r_d, t) = \frac{\dot{q}}{4\pi\lambda_f} \ln t + \frac{\dot{q}}{4\pi\lambda_f} \ln\left(\frac{4\lambda_f}{\rho_f c_{p_f} r_d^2 C}\right) \quad (3.5)$$

Aus der Steigung der Gerade und der berechneten Heizleistung  $\dot{q}$  je Drahtlänge kann die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_f$  des Fluids bestimmt werden.

Es gilt:

$$\lambda_f = \frac{\dot{q}}{4\pi b} \quad (3.6)$$

mit

$b =$  Steigung der Geraden

Ergibt die grafische Auftragung von  $\Delta T_{id}(r_d, t)$  gegen  $\ln t$  keinen linearen Verlauf, so liegt neben reiner Wärmeleitung auch Wärmetransport durch Konvektion bzw. Strahlung vor.

In der Praxis wird die instationäre Hitzdrahtmethode durch viele äußere Einflüsse gestört, die von der idealen Modellvorstellung nicht erfasst werden und somit das Ergebnis der Messung verfälschen. Die wesentlichen Abweichungen vom physikalischen Modell sind in der Literatur [Taxis] behandelt worden. Sie können berechnet und als Korrektur  $\delta T$  der idealen Lösung angegeben werden.

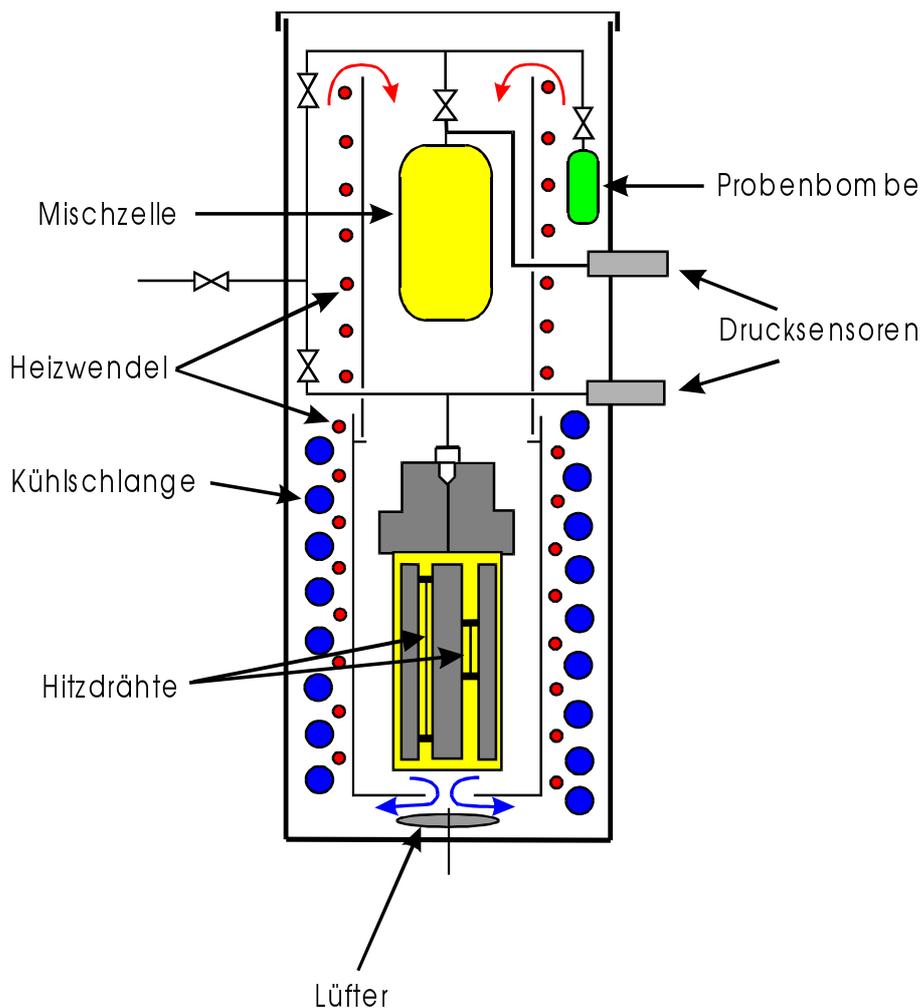
$$\Delta T_{id} = \Delta T_{exp} + \sum \delta T_i \quad (3.7)$$

Andere Abweichungen vom physikalischen Modell lassen sich bereits durch die Messzellenkonstruktion bzw. durch geeignete Versuchsbedingungen korrigieren. Die endliche Länge der linienförmigen Wärmequelle sowie die axialen Endeffekte werden durch Verwendung von zwei Hitzdrähten unterschiedlicher Länge kompensiert. Dazu wird das Messsignal des kurzen Hitzdrahtes von dem des langen Hitzdrahtes subtrahiert, so dass als effektives Messsignal nur das mittlere Stück des langen Drahtes übrig bleibt, was dem Modell einer unendlich ausgedehnten linienförmigen Wärmequelle sehr nahe kommt.

Die Korrekturen  $\delta T_i$  zur Berücksichtigung von endlicher Wärmeleitfähigkeit der Heizdrähte, Temperatursprung am Draht, radialer Konvektion, viskoser Dissipation, Knudsen effekt und Kompressionsarbeit sind kleiner  $10^{-5}$  K und deshalb vernachlässigbar. In der Auswertung werden Korrekturen für die thermische Trägheit der Heizdrähte, die radiale Begrenzung des Fluids, den Wärmetransport durch Strahlung, die Durchmesserschwankungen der Heizdrähte und die Temperaturabhängigkeit der Stoffeigenschaften berücksichtigt. Die Herleitung der Korrekturen kann der Literatur [Taxis] entnommen werden.

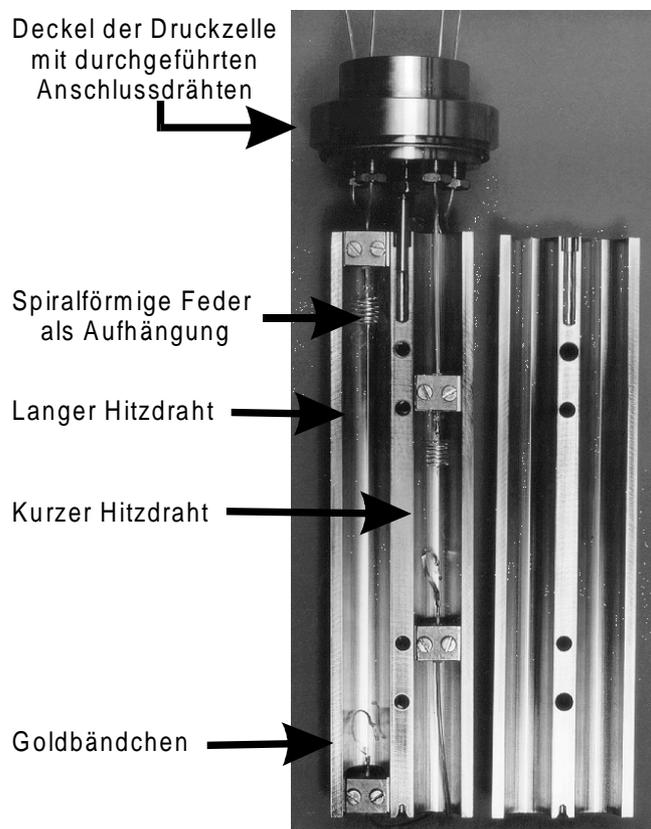
### 3.1.3 Messapparatur zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen

In Abbildung 3.4 ist der schematische Aufbau der Apparatur dargestellt.



**Abbildung 3.4:** Schematischer Aufbau der Apparatur

Im unteren Bereich befindet sich die Messzelle mit den beiden Hitzdrähten, eingebaut in einen Druckbehälter für Drücke bis 20 bar und Temperaturen bis 200 °C. Der Druckbehälter befindet sich im Inneren eines zylindrischen Rohres, auf dem außen, zur Temperierung der Anlage bis 200 °C, Heiz- und Kühlschlangen angebracht sind. Zur besseren Wärmeübertragung ist unterhalb der Messzelle ein Lüfter eingebaut, der die Luft innerhalb der Anlage so umwälzt, dass ein warmer Luftstrom innerhalb des Rohres von oben nach unten strömt. Dadurch entsteht ein geringer Temperaturgradient entlang der Messzelle, der durch die entstehenden Dichteunterschiede eine stabile Schichtung des Messfluids gewährleistet und somit Konvektionserscheinungen minimiert. Im oberen Bereich der Apparatur ist eine Mischzelle zur Herstellung von Gasgemischen angebracht. Falls eine Komponente bei Raumtemperatur flüssig ist bzw. nicht den notwendigen Dampfdruck besitzt, besteht die Möglichkeit, sie in eine Probenbombe zu füllen und diese innerhalb des temperierten Bereichs der Anlage anzuschließen. Der benötigte Dampfdruck kann so über die Temperatur erzeugt werden. Alle Hochdruckleitungen, Ventile und sonstige mit Messgas gefüllten Anlagenteile befinden sich, damit örtliche Kondensation ausgeschlossen ist, innerhalb des temperierten Bereichs der Apparatur. Die geöffnete Messzelle der Apparatur ist in Abbildung 3.5 dargestellt.



**Abbildung 3.5:** Geöffnete Messzelle mit beiden Hitzdrähten

In den beiden Bohrungen der Messzelle befinden sich die dünnen Platin-Hitzdrähte (Durchmesser ca. 15  $\mu\text{m}$ ). Oben sind die Hitzdrähte an einer aus gealtertem Platindraht hergestellten Feder aufgehängt. Unten stellt ein biegegealtertes Goldbändchen den elektrischen Kontakt her. Die notwendige senkrechte Ausrichtung wird durch ein kleines Gewichtsstück am unteren Ende der Hitzdrähte erreicht. Diese Anordnung bietet den Vorteil, dass die Hitzdrähte bei jeder Systemtemperatur durch eine konstante Zugkraft senkrecht gespannt werden. Der elektrische Anschluss nach außen wird durch Bohrungen im Deckel des Druckbehälters hergestellt. Die Widerstandsbestimmung der beiden Hitzdrähte erfolgt mit einer Wheatstonschen Brücke.

### **3.1.4 Ablauf einer Messung**

Bevor eine Messung beginnen kann, muss die Apparatur auf eine konstante Temperatur gebracht werden. Dieses wird erst nach einer mehrstündigen Wartezeit erreicht. Der vereinfachte schematische Ablauf einer Messung ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Er beginnt mit der Messung von Temperatur und Druck. Die Diagonalspannung der Wheatstonschen Brücke wird durch Verändern des Wertes der Widerstandsdekade minimiert, danach werden die Widerstände der Hitzdrähte sowie der Festwiderstand bestimmt. Die Messspannung wird dabei so niedrig gehalten, dass sich die Hitzdrähte nicht bzw. nur minimal erwärmen und das System im thermischen Gleichgewicht bleibt. Diese Daten werden für die spätere Auswertung benötigt. Im zweiten Abschnitt der Messung erfolgt der instationäre Heizvorgang. Als Heizspannung kann kein konstanter Wert angegeben werden, da sich durch eine Temperaturänderung die Widerstände der Hitzdrähte verändern. Die exakte Berechnung der Heizspannung ist nicht möglich, da die Wärmeleitfähigkeit des Messgases noch unbekannt ist, so dass sie iterativ durch mehrere Messungen für jeden Systemzustand bestimmt werden muss. Als Kriterium dient dazu die Temperaturerhöhung der Hitzdrähte während des instationären Heizvorgangs. Sie sollte im Bereich  $2 \pm 0.025 \text{ K}$  liegen.

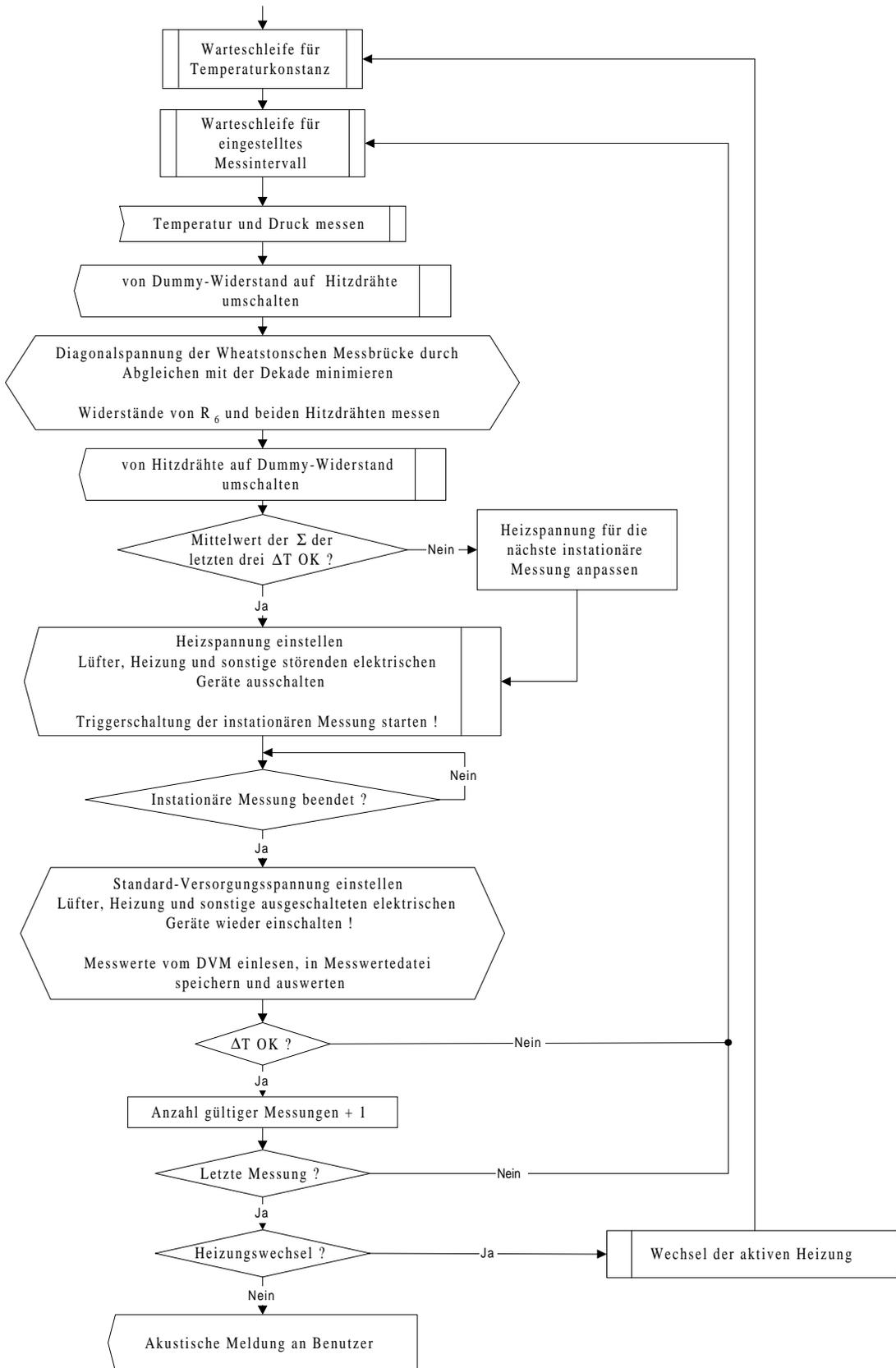


Abbildung 3.6: Vereinfachtes Schema vom Ablauf der automatisierten Messung

Vor einer instationären Messung werden alle störenden elektrischen Geräte ausgeschaltet und anschließend die Triggerschaltung gestartet. Sie synchronisiert die Zeit- und Spannungsmessung mit dem Beginn des Heizvorgangs, welcher ca. 1 s dauert. Das Messsignal beträgt ungefähr 2 mV bei einer Auflösung von  $1 \cdot 10^{-4}$  mV. Die gemessenen Werte werden aus dem Speicher des Digitalvoltmeters ausgelesen, als neuer Datensatz in die Messwertdatei gespeichert und ausgewertet. Ist die erreichte Temperaturerhöhung  $\Delta T$  im vorgegebenen Bereich, so ist die Messung gültig.

Ist die erforderliche Anzahl an gültigen Messungen erreicht, prüft das Programm, ob ein Heizungswechsel erfolgen soll. Falls ja, wird die aktive Heizungsregelung gewechselt und dadurch indirekt die Systemtemperatur verändert. Ist die Systemtemperatur wieder auf einen konstanten Wert reguliert, wird mit der Messung des ersten Druckpunktes der neuen Isothermen fortgefahren.

### 3.1.5 Auswertung der Messung

Die Auswertung [Grensemann, Taxis] beginnt mit der Berechnung von Parametern, die während der weiteren Auswertung konstant sind. Dies sind die Dichte  $\rho_f$ , die isobare Wärmekapazität  $c_{Pf}$  des Messgases, die mit dem Ausdehnungskoeffizienten  $TK$  für Platin korrigierten Drahtlängen  $l$  sowie die angepasste Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_w$  und die Temperaturleitfähigkeit  $a_w$  der Hitzdrähte. Die Änderung dieser Parameter durch die Temperaturerhöhung von  $2 \text{ K} \pm 0.025 \text{ K}$  während der instationären Messung ist vernachlässigbar.

Die isobare Wärmekapazität  $c_{Pf}$  wird aus der eingelesenen Wärmekapazitätstabelle für gemessene Temperatur- und Druckwerte linear interpoliert.

Die Dichte  $\rho_f$  wird mit einer Virialgleichung berechnet.

Die Längen  $l$  der Hitzdrähte werden von der Raumtemperatur  $T_{RT}$ , wo sie mit dem Kathetometer gemessen werden, auf die Systemtemperatur  $T_0$  korrigiert.

Die Wärmeleitfähigkeit des Drahtes  $\lambda_w$  und die Temperaturleitfähigkeit  $a_w$  müssen ebenfalls von der Bezugstemperatur  $T_b$  auf die Systemtemperatur  $T_0$  umgerechnet werden.

Die gemessenen Diagonalspannungen der Wheatstonschen Brücke werden nacheinander in Temperaturerhöhungen umgerechnet.

Da der kurze Hitzdraht zur Kompensation der axialen Endeffekte des langen Hitzdrahtes dient, ergibt sich die Temperaturerhöhung an der Oberfläche des effektiven Hitzdrahtes aus der Widerstandsdifferenz  $R_d(t)$  beider Hitzdrähte.

Diese Gleichung ist implizit, da auf der rechten Seite der Quotient  $R_{\text{lang}}/R_{\text{kurz}}$  der gesuchten Widerstände auftritt. Dieser Quotient ist jedoch nur schwach zeit- und temperaturabhängig, da die Temperaturen der Hitzdrähte im idealen Fall identisch sind und real durch fertigungsbedingte Durchmesserschwankungen nur wenig voneinander abweichen. Es darf das Verhältnis der Widerstände bei Systemtemperatur eingesetzt werden.

Wird die berechnete Widerstandsdifferenz  $R_d(t)$  mit der Widerstandsdifferenz im thermischen Gleichgewicht vor der Messung  $R_{d,0}$  ins Verhältnis gesetzt, so kann die Temperaturerhöhung an der Oberfläche des effektiven Hitzdrahtes berechnet werden.

Im nächsten Schritt wird die Heizleistung  $\dot{q}$  berechnet. Sie ergibt sich aus dem Strom  $I$  im Brückenweig und dem längenbezogenen Widerstand beider Hitzdrähte. Der Strom  $I$  wird aus der Spannung  $U_0$  im Brückenweig und dem Widerstand  $R$  des Brückenweiges berechnet.

Im weiteren Verlauf der Auswertung werden die Strahlungs-, Randbegrenzungskorrekturen sowie die Korrekturen der Wärmekapazität des Hitzdrahtes berechnet. Für den Betrag der Korrekturen sind Maximalwerte angegeben, bei deren Überschreitung der Messpunkt von der weiteren Auswertung ausgeschlossen wird.

### **3.1.6 Steuerungsprogramm-Oberfläche**

Die Steuerung und Auswertung der Messung erfolgt mit dem Programm Lambda (unter Windows), das im Detail in [Grensemann] beschrieben ist. Abbildung 3.7 zeigt das Hauptfenster des Programms. Im Programm können zahlreiche Optionen für die Messung und Auswertung variiert werden. Der aktuelle Status der Messung und das Messprogramm werden angezeigt. Außerdem können vorangegangene Messungen grafisch dargestellt werden, so dass eine frühzeitige Kontrolle des Verlaufes der Messung möglich ist.

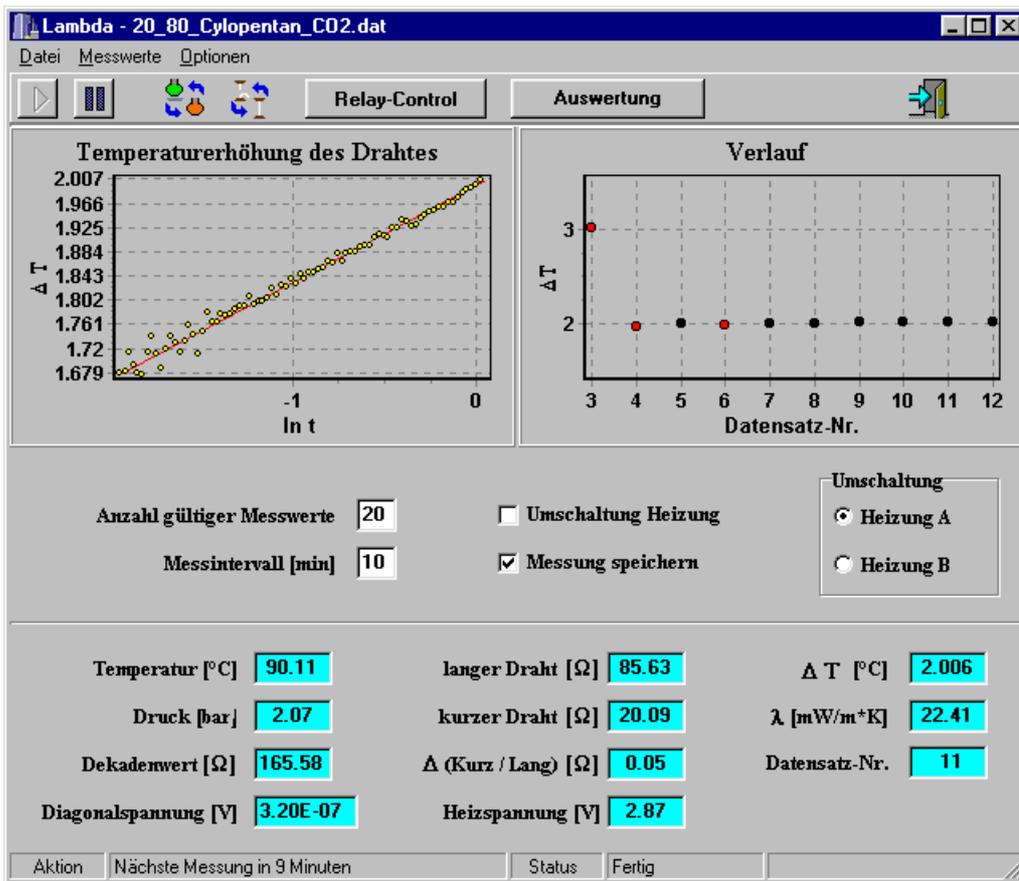


Abbildung 3.7: Hauptfenster des Programms Lambda

### 3.1.7 Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen

Es wurden die Gaswärmeleitfähigkeit von Argon, Stickstoff, Propan und 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a) bestimmt, die Reinheit der Komponenten betrug mindestens 99%. Die gemessenen Isothermen wurden linear auf 101 kPa extrapoliert und mit Daten aus der Literatur verglichen. Die grafische Darstellung der Ergebnisse findet sich in den Abbildungen 3.8 bis 3.11, die tabellarische Darstellung befindet sich im Anhang B.

Die gemessene Wärmeleitfähigkeit für Argon zeigt maximale Abweichungen von 2.5% sowohl von den Daten der DDB als auch von den Daten nach DIPPR. Für die Wärmeleitfähigkeit von Stickstoff werden Abweichungen von maximal 4% von den Vergleichsdaten beobachtet, die Wärmeleitfähigkeit von Propan weist maximale Abweichungen von 6% auf.

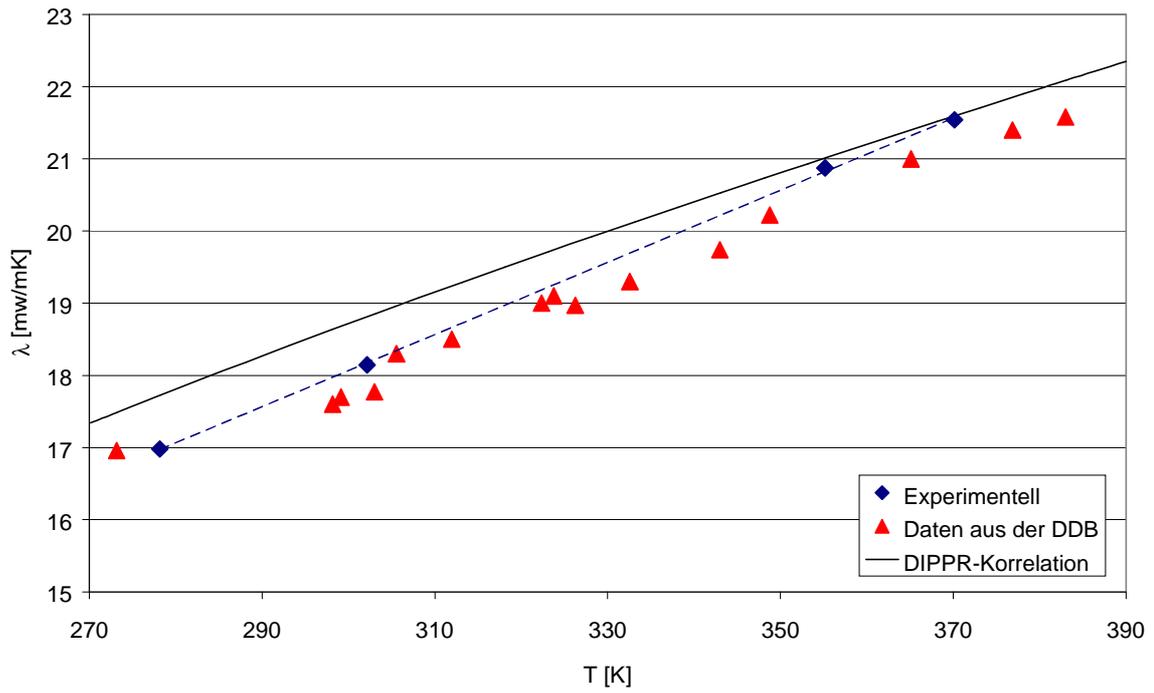


Abbildung 3.8: Wärmeleitfähigkeit von Argon

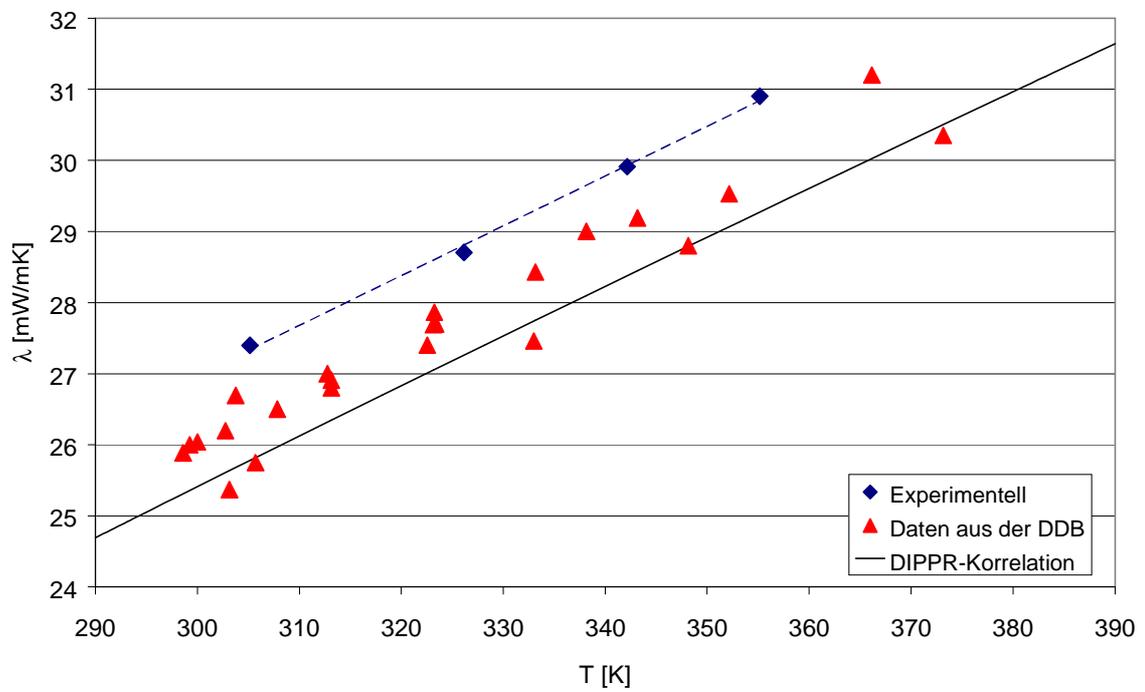


Abbildung 3.9: Wärmeleitfähigkeit von Stickstoff

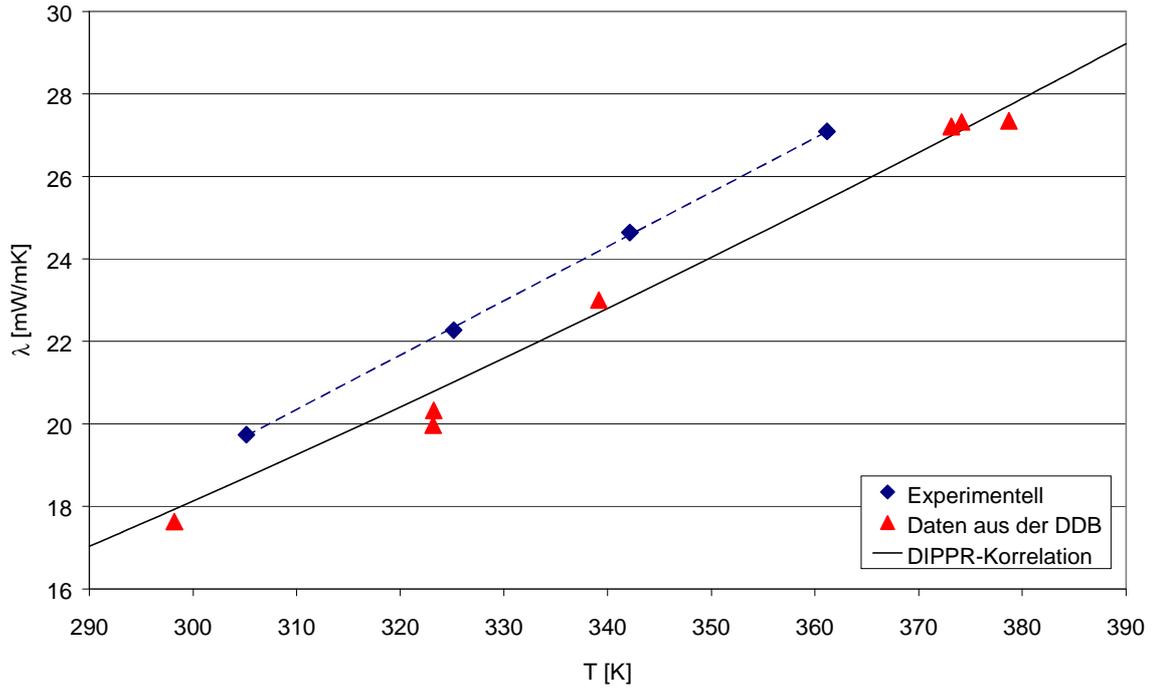


Abbildung 3.10: Wärmeleitfähigkeit von Propan

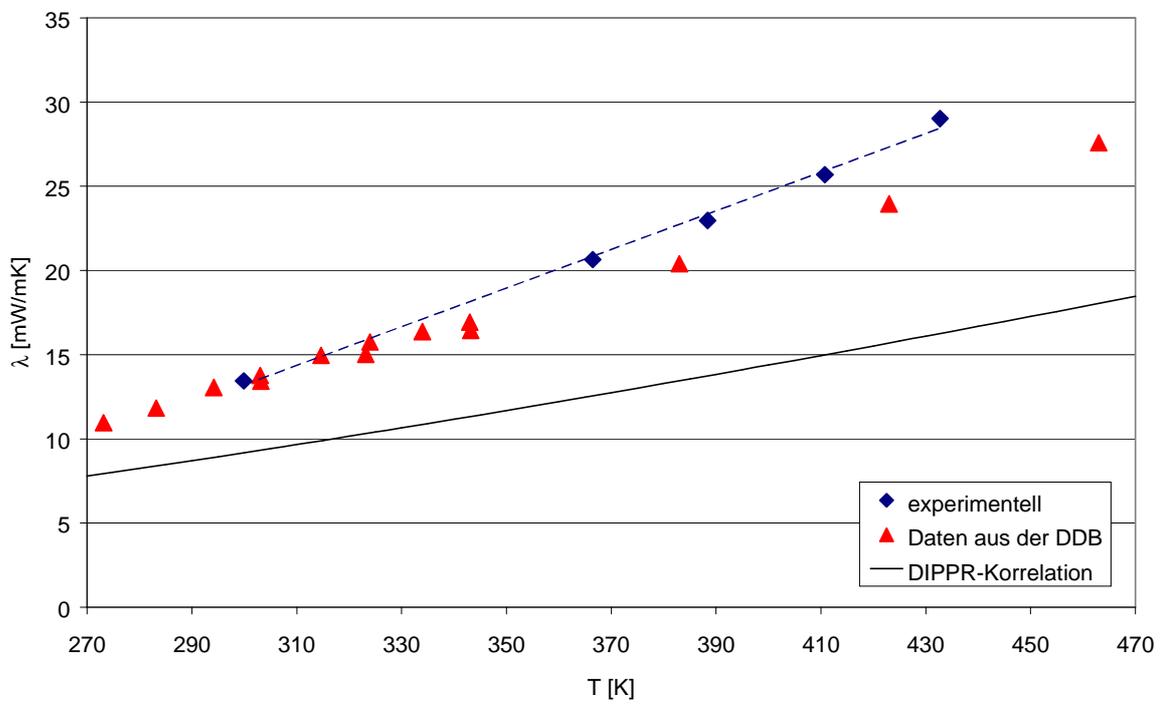


Abbildung 3.11: Wärmeleitfähigkeit von R134a

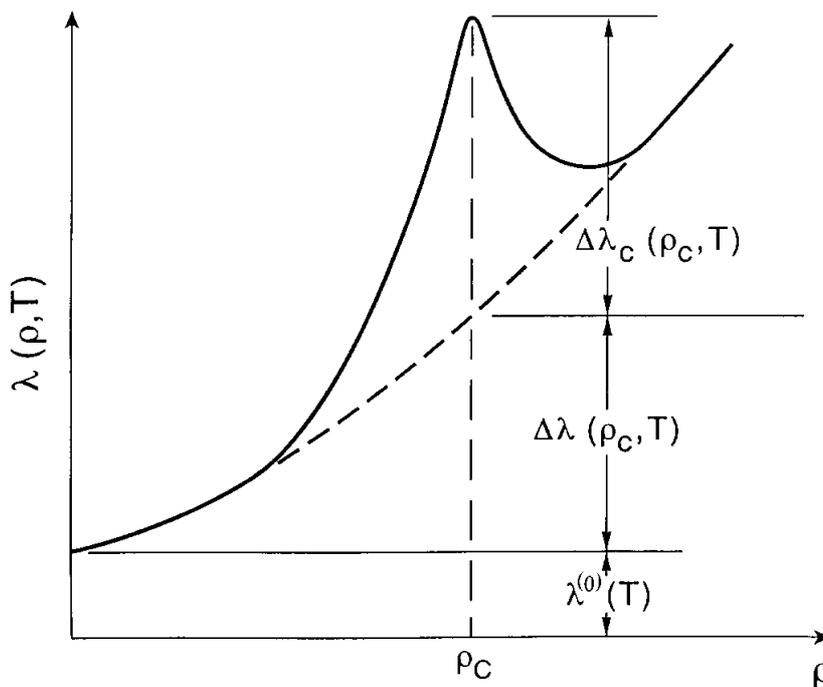
Bei den gemessenen Werten von R134a betragen die Abweichungen maximal 10%, hier zeigt sich ein stärkerer Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur als bei den Literaturdaten. Die Daten nach DIPPR weisen zu geringe Werte für die Wärmeleitfähigkeit von R134a auf, die Basisdaten, die für die Erarbeitung dieser Korrelation von den Autoren verwendet wurden, waren demnach fehlerhaft. Insgesamt können die erhaltenen Messwerte im Rahmen der Genauigkeit der Messapparatur ( $\pm 5\%$ ) als zufriedenstellend bezeichnet werden. Eine leichte Tendenz zu überhöhten Messwerten ist erkennbar. Hier sollte in weiteren Messungen die Ursache überprüft werden. Bei der Wärmeleitfähigkeit von R134a könnte mit einer erneuten Messung unter Verwendung eines anderen Hitzdrahtmaterials (z. B. Tantal) die Möglichkeit der Platin-katalysierten Zersetzung des R134a und damit eine Verfälschung der Messwerte, insbesondere bei höheren Temperaturen, und eine daraus resultierende verfälschte Temperaturabhängigkeit der Messwerte überprüft werden. Ein derartiges Verhalten wurde in der Literatur bereits beschrieben [Assael]. Die Überprüfung war im Rahmen dieser Arbeit aus technischen Gründen jedoch nicht möglich.

### 3.2 Korrelation der Wärmeleitfähigkeit

Abbildung 3.1 in Kapitel 3 zeigte bereits den komplexen Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit und den Zustandsgrößen Druck und Temperatur. In der Literatur [Millat, Wakeham] ist die Korrelation der Wärmeleitfähigkeit als Funktion von Temperatur und Dichte (abgeleitet aus der kinetischen Gastheorie [Millat]) üblich; der Zusammenhang zum Druck wird über Zustandsgleichungen hergestellt. Der verwendete Ansatz ist als Restgrößenkonzept bekannt und in Gleichung 3.8 beschrieben.

$$\lambda(\rho, T) = \lambda^{(0)}(T) + \Delta\lambda(\rho, T) + \Delta\lambda_c(\rho, T) \quad (3.8)$$

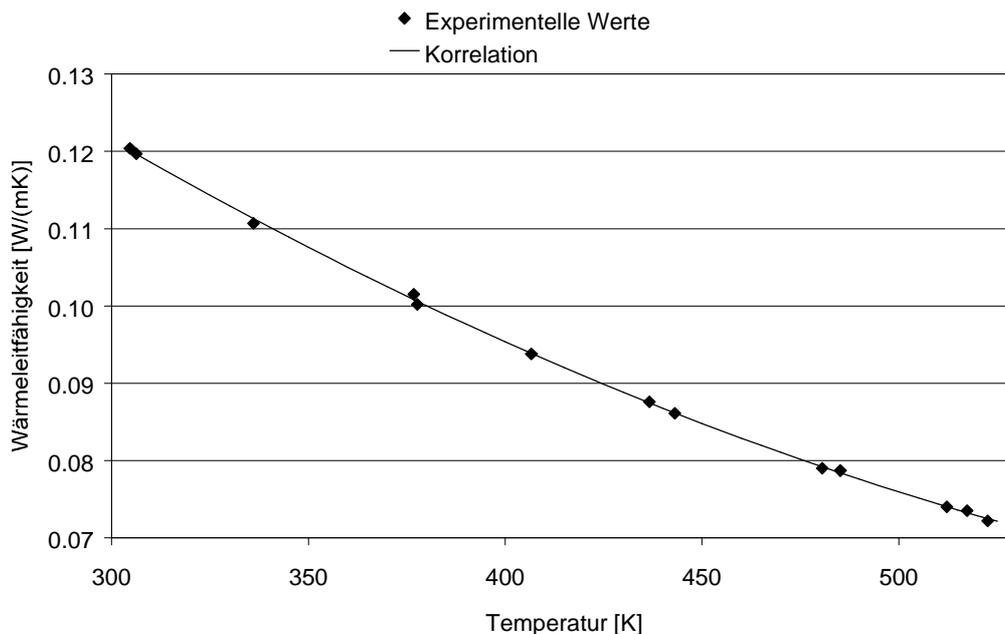
Hierbei ist  $\lambda^{(0)}(T)$  der Beitrag des verdünnten Gases,  $\Delta\lambda(\rho, T)$  ist der Standardbeitrag und  $\Delta\lambda_c(\rho, T)$  ist der Beitrag der kritischen Verstärkung, wie in Abbildung 3.12 graphisch dargestellt.



**Abbildung 3.12:** Restgrößenkonzept zur Korrelation von Wärmeleitfähigkeiten [Millat]

Um eine derart komplexe Korrelation zu realisieren, muss eine entsprechende Datenbasis vorhanden sein; dies ist lediglich für wenige Komponenten der Fall. Für eingeschränkte Bereiche von Druck (bzw. Dichte) und Temperatur werden einfachere Korrelationen zur Beschreibung herangezogen.

Für die temperaturabhängige Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten oder Gasen ist häufig ein polynomischer Ansatz mit zwei bis drei Parametern bereits ausreichend für eine gute Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit. Abbildung 3.13 zeigt die Flüssigkeitswärmeleitfähigkeit von Fluorbenzol und die Korrelation der Daten mit einem Polynom zweiten Grades. Die Abweichung der Daten von der Korrelation beträgt 0.28%.



**Abbildung 3.13:** Flüssigkeitswärmeleitfähigkeit von Fluorbenzol

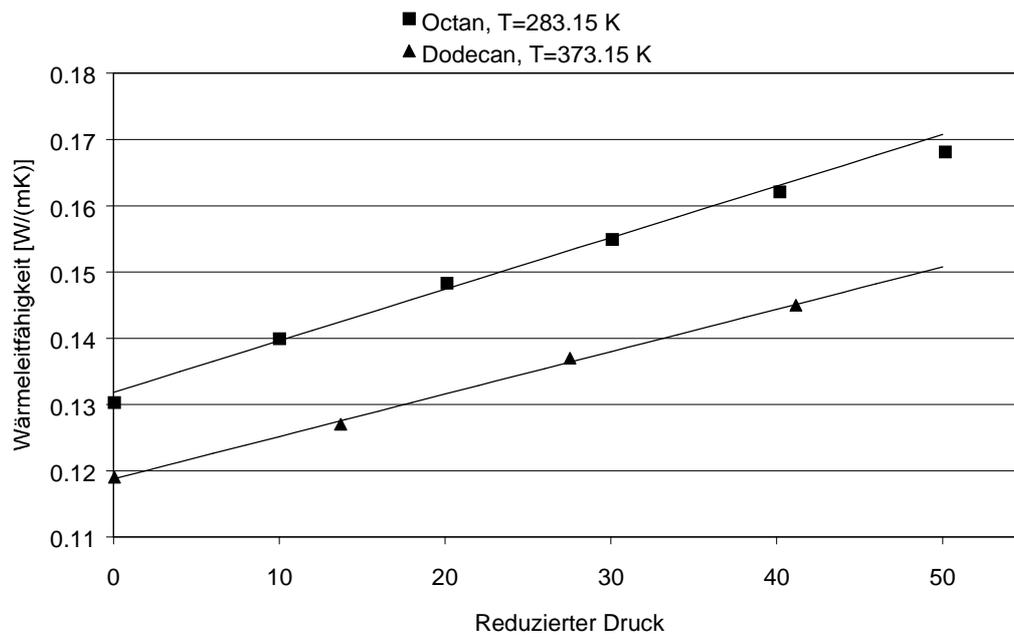
Zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen kann neben dem polynomischen Ansatz auch die Gleichung nach DIPPR [Daubert] verwendet werden:

$$\lambda = \frac{AT^B}{1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}} \quad (3.9)$$

Für die druckabhängige Beschreibung von Flüssigkeitswärmeleitfähigkeit kann folgende Gleichung verwendet werden [Latini]:

$$\lambda = (A + BP_r) \cdot \frac{(1 - T_r)^{0.38}}{T_r^{\frac{1}{6}}} \quad (3.10)$$

A und B sind die anpassbaren Parameter für die Korrelationsgleichung. Diese Korrelationsgleichung kann für reduzierte Drücke bis 50 angewendet werden. Abbildung 3.14 zeigt die Wärmeleitfähigkeit von Octan und Dodecan in Abhängigkeit vom reduzierten Druck, die durchgezogenen Linien geben die Korrelation nach Gleichung 3.10 wieder.



**Abbildung 3.14:** Flüssigkeitswärmeleitfähigkeiten von Octan und Dodecan

### **3.3 Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit mit Gruppenbeitragsmethoden**

Zur Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur sind aus der Literatur zwei Gruppenbeitragsmodelle, nach Nagvekar und Daubert sowie nach Sastri und Rao bekannt [*Nagvekar, Sastri*]. Beide sind für einen relativ weiten Bereich von Komponenten anwendbar und benötigen zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit keine zusätzlichen temperaturabhängigen Stoffgrößen. Beide Modelle wurden in dieser Arbeit untersucht und getestet.

Zur temperaturabhängigen Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit von Gasen und Dämpfen ist in der Literatur lediglich ein Gruppenbeitragsmodell nach Roy und Thodos [*Roy*] beschrieben. Dieses wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht und getestet.

Gruppenbeitragsmethoden zur Vorhersage druckabhängiger Wärmeleitfähigkeiten sind aus der Literatur nicht bekannt, was ebenso wie bei den Viskositäten auf die relativ geringe Datenbasis für druckabhängige Wärmeleitfähigkeiten und den geringeren Bedarf in der Praxis zurückzuführen sein dürfte.

Die Durchführung der Modelltests wurde bereits in Kapitel 2.3.1 beschrieben. Im Folgenden finden sich die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen.

### 3.3.1 Das Modell nach Nagvekar und Daubert

Die Grundgleichung zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten nach dem Modell von Nagvekar und Daubert [Nagvekar] ist eine modifizierte Korrelationsgleichung von Riedel [Riedel]:

$$\lambda [Wm^{-1}K^{-1}] = A + B \cdot (1 - T_r)^{\frac{2}{3}} \quad (3.11)$$

Die Parameter A und B werden aus den Gruppenbeiträgen  $a_i$  und  $b_i$  der Gruppe i und gegebenenfalls aus zusätzlichen Korrekturtermen  $k_A$  und  $k_B$  aufsummiert.

$$A = \sum_i n_i a_i + k_A \quad (3.12)$$

und

$$B = \sum_i n_i b_i + k_B \quad (3.13)$$

Das Modell enthält 84 Gruppenbeiträge und 8 Korrekturgruppen (s. Anhang H), die die Elemente C, H, N, O, F, Cl, Br und I enthalten. Damit können die Wärmeleitfähigkeiten von Alkanen, Alkenen, Aromaten, Ethern, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Estern, Anhydriden, Aminen, Amidn, Nitrilen, Nitroverbindungen und halogenierten Kohlenwasserstoffen berechnet werden. Korrekturterme werden bei verschiedenen ringförmigen Verbindungen angewandt. Die Methode weist eine Inkrementierung dritter Ordnung auf.

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit nach Nagvekar und Daubert wird neben der Strukturinformation die kritische Temperatur der Verbindung benötigt. Das Modell kann in einem Temperaturbereich  $0.3 < T_r < 0.8$  angewendet werden.

Die Autoren haben das Modell an 226 Komponenten und 2089 Datenpunkten getestet und geben einen mittleren Fehler von 5.9% an.

Das Ergebnis des Tests mit Hilfe der Daten aus der Reinstoffdatenbank ist in Tabelle 3.1 wiedergegeben. In diesem Test wurde die von Nagvekar und Daubert eingeführte Korrektur für Dioxan auch zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Tetrahydrofuran herangezogen.

Wie der Test zeigt, ist die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit nach Nagvekar und Daubert eine zuverlässige Methode, die Abweichungen liegen maximal bei 55.3%. Der Test mit Hilfe der Reinstoffdatenbank ergibt einen mittleren Fehler für alle berechenbaren Komponenten von 7.3%.

Gruppe	Anzahl der Komponenten	Anzahl der Werte	Maximale Abweichung [%]	Mittlere Abweichung [%]
Alkane	24	364	15.23	5.21
Alkene	7	111	55.30	10.30
Cycloalkane	9	61	20.44	10.92
Aromaten	15	269	12.56	3.78
halogenierte Kohlenwasserstoffe	31	317	35.5	6.87
Ether	12	96	10.15	4.65
Alkohole	21	253	29.90	7.72
Aldehyde / Ketone	10	88	24.87	7.52
Carbonsäuren	9	64	34.69	11.75
Ester	21	226	34.91	11.89
Amine	12	132	15.49	3.28
Amide	4	36	40.65	13.81
eine funktionelle Gruppe (Rest)	4	28	22.53	9.37
mehrere funktionelle Gruppen	13	109	26.46	10.51
<b>gesamte Datenbasis</b>	<b>192</b>	<b>2154</b>	<b>55.30</b>	<b>7.30</b>

**Tabelle 3.1:** Abweichung der nach Nagvekar und Daubert berechneten Wärmeleitfähigkeiten von den experimentellen Werten

Die größeren Fehler treten bei langkettigen Komponenten (Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kette größer 12) und den ersten Mitgliedern homologer Reihen (z.B. Ameisensäure) auf. Unter alle betrachteten Stoffklassen werden keine Gruppen gefunden, bei denen der mittlere Fehler besonders hoch ist. Sehr gute Ergebnisse werden vor allem für Alkane, Aromaten, Ether und Amine erzielt. Die geringen Abweichungen bei Alkanen und Aromaten sind Voraussetzung für eine gute Beschreibung der Moleküle mit funktionellen Gruppen, da die Inkremente, die in Alkanen und Aromaten auftreten, in den meisten Fällen Bestandteil dieser Moleküle sind. Die guten Ergebnisse für die Ether beruhen zum Teil darauf, dass für Tetrahydrofuran eine Korrektur eingefügt wurde, die der Korrektur für Dioxan entspricht. Verbesserungsmöglichkeiten bestehen noch bei konjugierten Doppelbindungen und Amidinen. Für konjugierte Doppelbindungen sind im Modell keine spezifischen Inkremente vorgesehen. Die Berechnungen der Wärmeleitfähigkeit von Isopren mit Abweichungen von 42.6% bis 55.3% zeigen, dass hier die Einführung eines weiteren Inkrementes oder einer Korrektur sinnvoll wäre. Dafür standen in der Reinstoffdatenbank derzeit jedoch nicht genügend Daten entsprechender Moleküle zur Verfügung.

### 3.3.2 Das Modell nach Sastri und Rao

Die Gruppenbeitragsmethode nach Sastri und Rao [Sastri b] verwendet zwei Grundgleichungen zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten, je nachdem, ob die Temperatur, bei der die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden soll, oberhalb oder unterhalb des Normalsiedepunktes  $T_S$  liegt.

Für  $T \geq T_S$ :

$$\lambda [Wm^{-1}K^{-1}] = A \left( \frac{T_S}{T} \right)^{0.5} \quad (3.14)$$

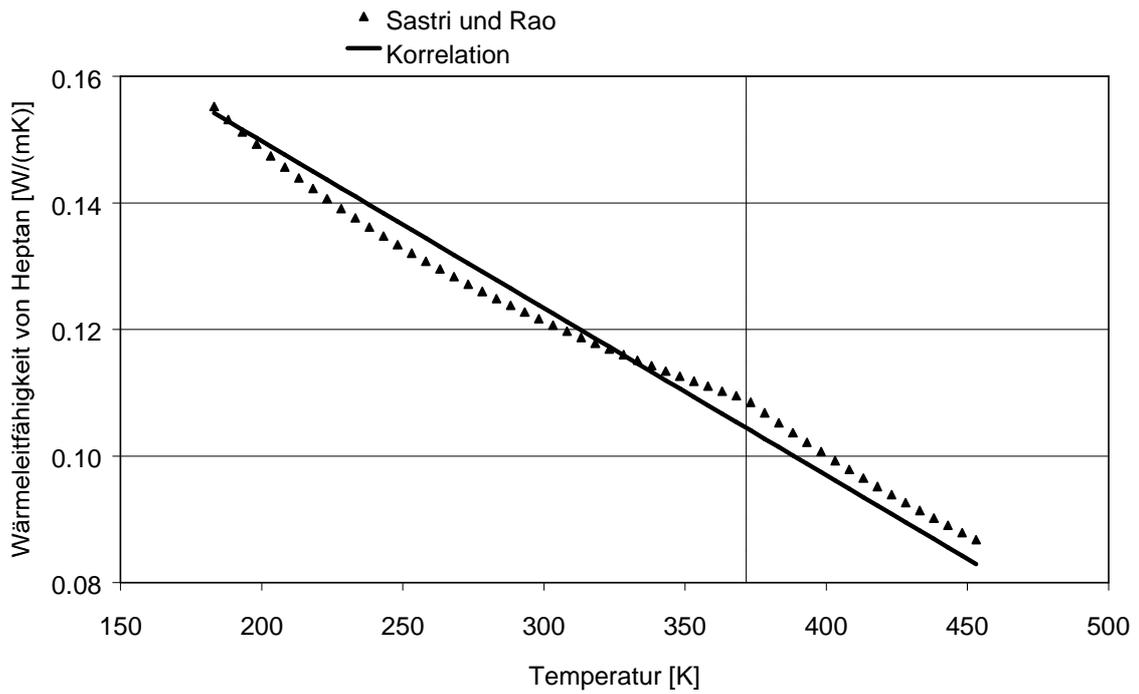
und für  $T < T_S$ :

$$\lambda [Wm^{-1}K^{-1}] = A \left( \frac{T_S}{T} \right)^{1.15} \quad (3.15)$$

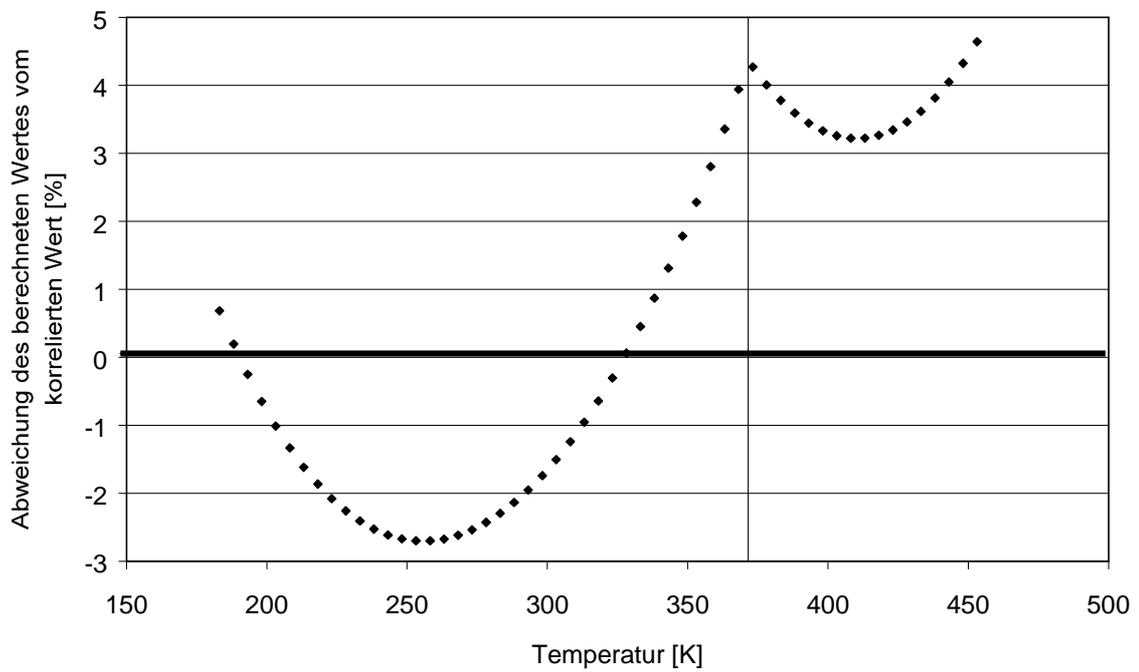
Der Parameter A stellt die Wärmeleitfähigkeit der Substanz am Normalsiedepunkt dar und setzt sich aus den jeweiligen Gruppenbeiträgen  $a_i$  für die Gruppe i des Moleküls und gegebenenfalls einem Korrekturterm k zusammen:

$$A = \sum_i n_i a_i + k \quad (3.16)$$

In Abbildung 3.15 ist am Beispiel von Heptan dargestellt, wie der Verlauf der berechneten Wärmeleitfähigkeit durch den Wechsel der Gleichungsform am Siedepunkt der Komponente eine Unstetigkeit aufweist. Zum Vergleich ist die aus der Korrelation ermittelte Wärmeleitfähigkeit mit aufgetragen. Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 3.16 die Abweichungen der berechneten Werten von der aus der Korrelation ermittelten Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Siedepunkt von Heptan liegt bei 371.6 K und ist jeweils durch eine senkrechte Linie markiert. Die Unstetigkeit der Gleichung zeigt keine größeren Abweichungen von der Korrelation, die Abweichungen liegen im Bereich des experimentellen Fehlers.



**Abbildung 3.15:** Wärmeleitfähigkeit von Heptan



**Abbildung 3.16:** Abweichung zwischen berechneter und experimenteller Wärmeleitfähigkeit

Das Modell sieht 28 verschiedene Gruppenbeiträge und 6 Korrekturgruppen vor (s. Anhang D), die die Elemente C, H, N, O, S, F, Cl, Br und I enthalten. Damit ist die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Alkanen, Alkenen, Aromaten, Ethern, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Estern, Aminen, Sulfiden, Nitroverbindungen und halogenierten Kohlenwasserstoffen möglich. Die zusätzlichen Korrekturterme werden bei Molekülen mit kurzer Kettenlänge angewendet. Die Inkrementierung des Modells ist teilweise erster und teilweise zweiter Ordnung.

Neben der Strukturinformation für das Molekül ist zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit nach Sastri und Rao lediglich der Normalsiedepunkt der Komponente erforderlich.

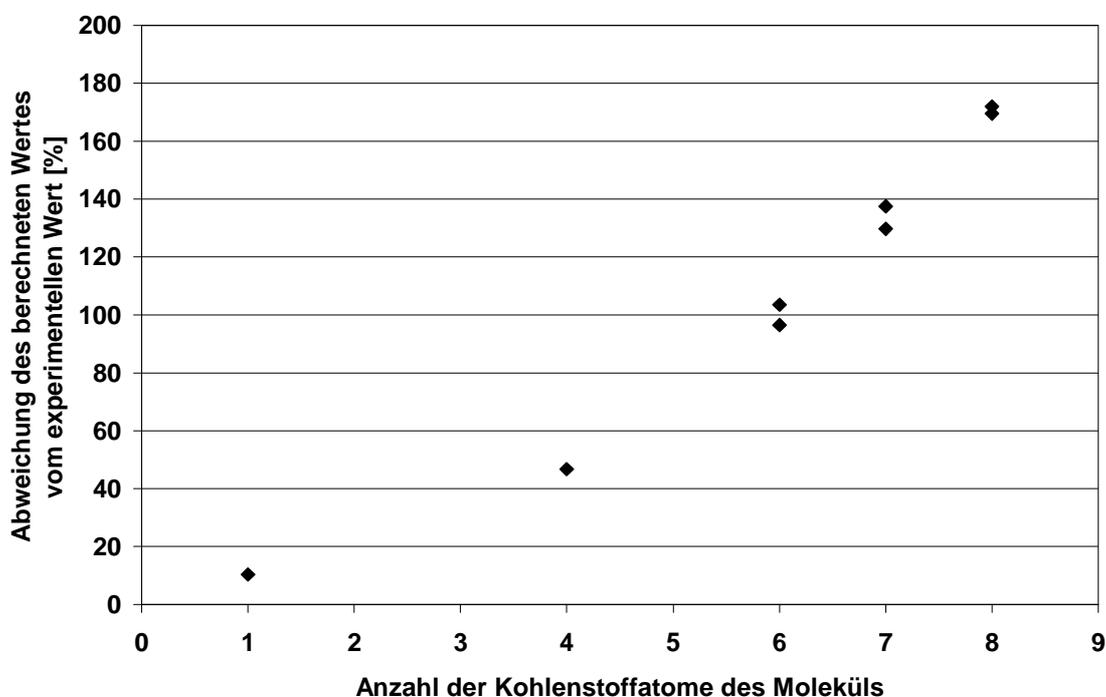
Von den Autoren wurde das Modell an 23 organischen Komponenten bei jeweils ein bis drei Temperaturen getestet. Der dabei aufgetretene maximale Fehler betrug 16%, der mittlere Fehler war geringer als 10% und mehr als 80% der berechneten Wärmeleitfähigkeitswerte wiesen einen Fehler von weniger als 15% auf, sofern die reduzierte Temperatur kleiner als 0.95 war.

Das Modell wurde mit Hilfe der in der Reinstoffdatenbank enthaltenen Daten und der daran angepassten Korrelationsparameter einem erweiterten Test (wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben) unterzogen. Das Ergebnis des Tests ist in Tabelle 3.2 dargestellt.

Gruppe	Anzahl der Komponenten	Anzahl der Werte	Maximale Abweichung[%]	Mittlere Abweichung[%]
Alkane	24	412	39.07	6.67
Alkene	8	147	52.97	13.88
Cycloalkane	9	60	19.95	9.97
Aromaten	15	306	26.08	8.01
halogenierte Kohlenwasserstoffe	55	766	175.97	23.66
Ether	16	139	58.78	14.09
Alkohole	21	374	35.69	5.41
Aldehyde / Ketone	10	104	42.43	14.58
Carbonsäuren	9	64	49.76	18.16
Ester	42	619	48.79	14.12
Amine	15	172	38.25	15.39
Nitroverbindungen	3	32	26.90	17.62
mehrere funktionelle Gruppen	24	271	351.43	33.06
<b>gesamte Datenbasis</b>	<b>251</b>	<b>3379</b>	<b>351.43</b>	<b>15.84</b>

**Tabelle 3.2:** Abweichungen der nach Sastri und Rao berechneten Wärmeleitfähigkeiten von den experimentellen Werten

Gute Ergebnisse werden für Alkane, Aromaten und Alkohole erzielt. Unter Berücksichtigung der Unsicherheiten in den experimentellen Daten und der einfachen Form des Modells können auch die Abweichungen bis 20% noch als akzeptabel betrachtet werden. Die großen Abweichungen bei Molekülen mit mehreren funktionellen Gruppen sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die einfache Form der Inkrementierung für derart komplexe Moleküle nicht geeignet ist. Hier wäre eine detailliertere Inkrementierung der Moleküle erforderlich, welche die nächste Nachbarschaft der funktionellen Gruppen berücksichtigt. Auffällig in der Tabelle sind die Werte der maximalen Abweichungen für die halogenierten Kohlenwasserstoffe, an deren Wärmeleitfähigkeit im industriellen Bereich (z. B. Kältemittel) großes Interesse besteht. In dieser Gruppe sind perfluorierte Verbindungen für die großen mittleren Abweichungen verantwortlich. Die Abweichungen der perfluorierten Verbindungen (mit Ausnahme von Tetrafluormethan) liegen zwischen 47 und 175%, es werden deutlich zu geringe, teilweise sogar negative Wärmeleitfähigkeiten berechnet. Daher wurde eine genauere Betrachtung dieser Komponenten durchgeführt. In Abbildung 3.17 ist die prozentuale Abweichung des berechneten Wertes vom experimentellen Wert für die einzelnen perfluorierten Komponenten (cyclische und nicht-cyclische Komponenten) gegen ihre Kohlenstoffanzahl aufgetragen.

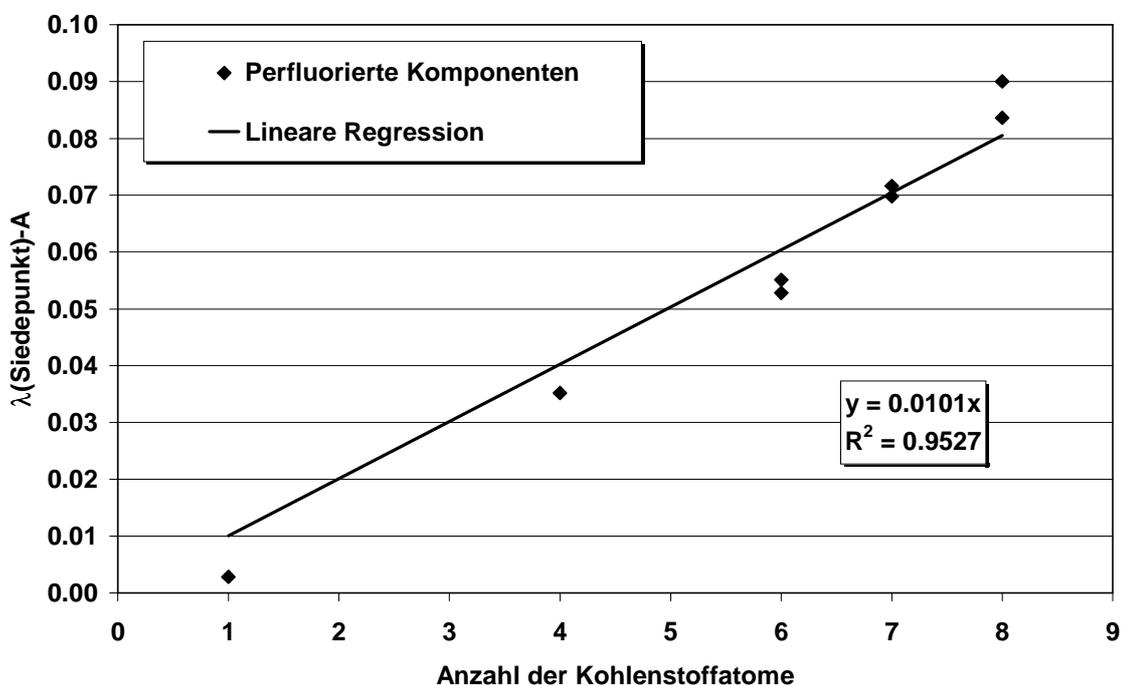


**Abbildung 3.17:** Abweichung der berechneten Wärmeleitfähigkeit perfluorierter Komponenten von den experimentellen Werten in Abhängigkeit von der Kohlenstoffanzahl

Dieser Zusammenhang soll in dieser Arbeit dazu genutzt werden, einen Korrekturfaktor für perfluorierte Verbindungen in das Modell von Sastri und Rao einzuführen.

Da A die Wärmeleitfähigkeit am Normalsiedepunkt darstellt, wird zunächst die aus experimentellen Daten bestimmte Wärmeleitfähigkeit der perfluorierten Komponenten am Siedepunkt mit Hilfe der in der Reinstoffdatenbank gespeicherten Werte ermittelt.

Abbildung 3.18 zeigt die Differenz zwischen der aus den experimentellen Daten ermittelten Wärmeleitfähigkeit am Siedepunkt und nach dem Modell berechneten Wärmeleitfähigkeit am Siedepunkt (die durch den Parameter A gegeben ist) in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome des Moleküls.



**Abbildung 3.18:** Differenz zwischen experimenteller und berechneter Wärmeleitfähigkeit am Siedepunkt in Abhängigkeit von der Kohlenstoffanzahl

Um eine möglichst einfache, dem Modell entsprechende Korrektur zu realisieren, wird eine lineare Regression der Werte durchgeführt und somit ein Korrekturparameter in Abhängigkeit von der Kohlenstoffanzahl des Moleküls erhalten. Für eine verbesserte Berechnung der Wärmeleitfähigkeit muss nun bei perfluorierten Komponenten der Beitrag für A um den durch die lineare Regression ermittelten Wert 0.0101 mal der Anzahl der Kohlenstoffatome pro Molekül vergrößert werden. Der Wert kann als Perfluoro-Korrekturterm ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3^-$ ,  $-\text{CF}_2^-$ ) bezeichnet werden.

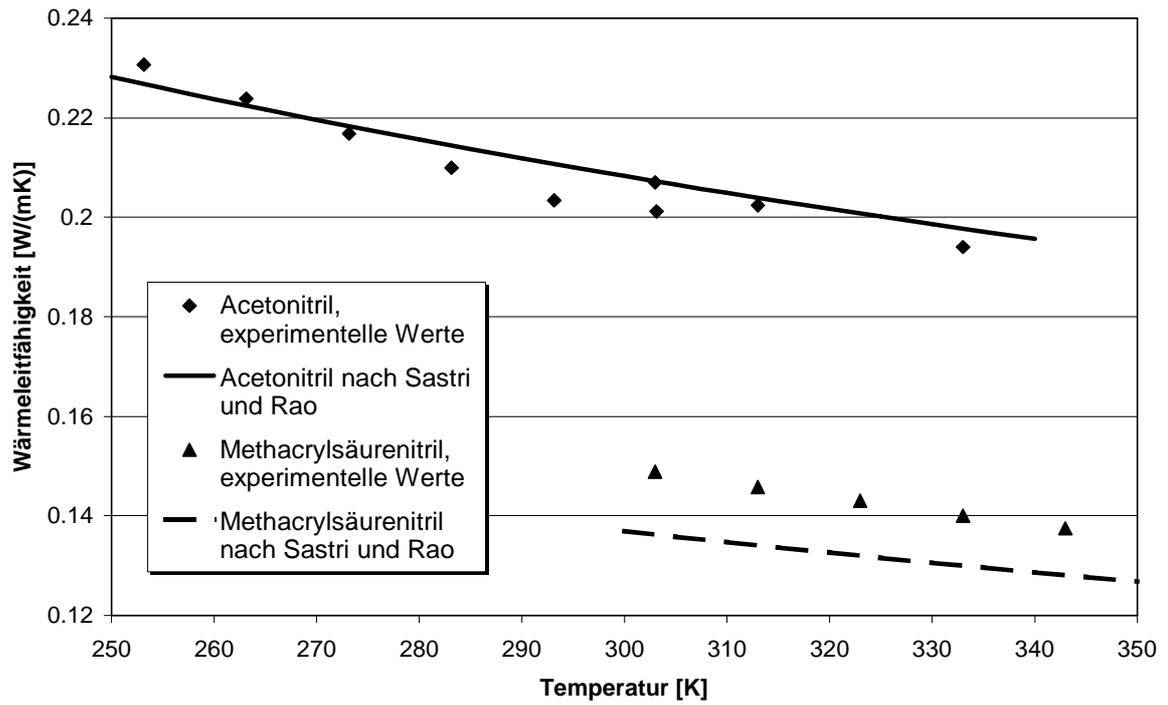
Tabelle 3.3 zeigt die Verbesserungen der Statistik für die halogenierten Verbindungen und für die gesamten berechneten Verbindungen bei Anwendung dieser Korrektur.

Gruppe	Anzahl der Komponenten	Anzahl der Werte	Maximale Abweichung[%]	Mittlere Abweichung[%]
halogenierte Kohlenwasserstoffe	55	766	33.51	8.59
<b>gesamte Datenbasis</b>	<b>251</b>	<b>3379</b>	<b>351.43</b>	<b>12.43</b>

**Tabelle 3.3:** Abweichungen der nach Sastri und Rao mit Perfluoro-Korrektur berechneten Wärmeleitfähigkeit von den experimentellen Werten

Durch diese einfache Korrektur konnte eine deutliche Verbesserung der Beschreibung mit diesem Modell erzielt werden. Die mittleren Abweichungen bei halogenierten Verbindungen können bei Anwendung der Korrektur von 23.66 auf 8.59% gesenkt werden, die maximalen Abweichungen betragen noch 33.51%. Die mittlere Abweichung im gesamten Modell konnte von 15.84% auf 12.43% gesenkt werden. Ebenso konnte die Zuverlässigkeit des Modells verbessert werden. Bei Molekülen mit einer funktionellen Gruppe (keine Nachbarschaftseffekte) treten jetzt noch Abweichungen von maximal 58% auf, dieser Wert lag vorher bei 175%.

Das Modell wurde außerdem um eine Gruppe erweitert, die die Berechnung von Nitrilen ermöglicht. Der Parameter für die Nitrilgruppe, die aus dem Inkrement  $-CN$  besteht, beträgt 0.0700 und wurde aus den experimentellen Daten der Reinstoffdatenbank ermittelt. Die Vorgehensweise ist analog der Entwicklung des Korrekturparameters für perfluorierte Komponenten. Für Nitrile ergab sich unter Anwendung des neuen Parameters eine mittlere Abweichung von 8.55% und eine maximale Abweichung von 23.12%. Damit wurde ein der Vorhersagequalität des übrigen Modells entsprechender Parameter eingeführt. Abbildung 3.19 zeigt die experimentelle Wärmeleitfähigkeit von Acetonitril und Methacrylsäurenitril und die Berechnung nach Sastri und Rao unter Verwendung der neuen Nitrilgruppe.



**Abbildung 3.19:** Wärmeleitfähigkeit von Acetonitril und Methacrylsäurenitril

### 3.3.3 Vergleich der Modelle nach Nagvekar/Daubert und Sastri/Rao

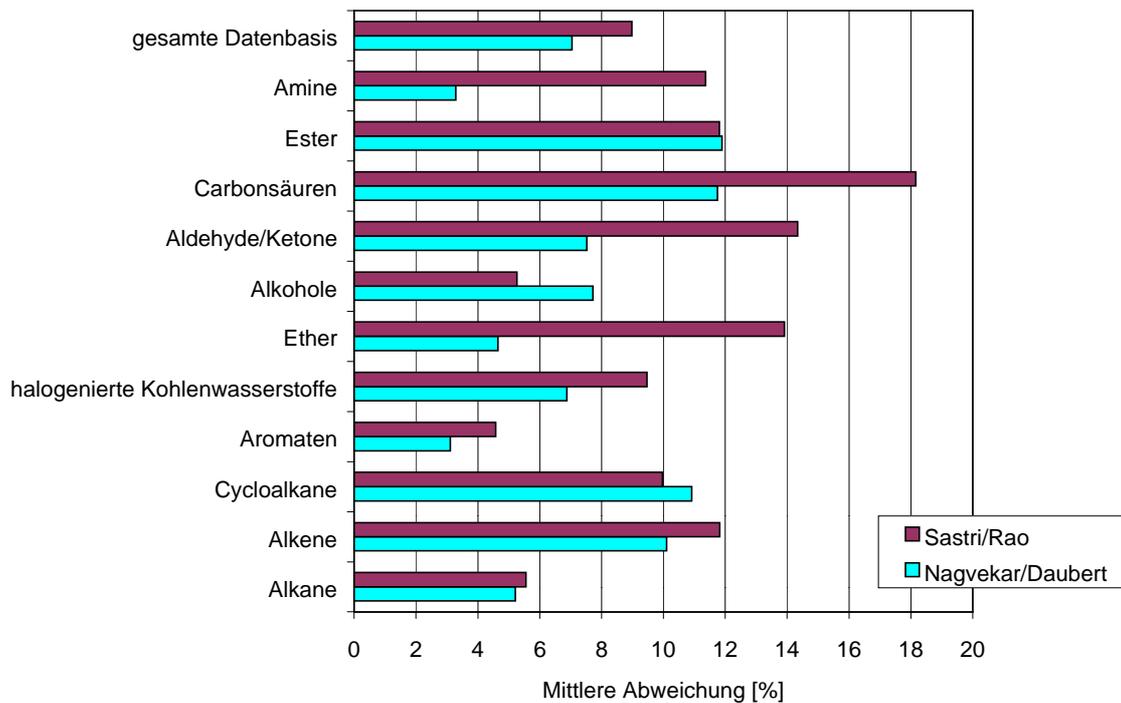
Der Vergleich der beiden Gruppenbeitragsmethoden zur Berechnung der Flüssigkeitswärmeleitfähigkeit wird auf der Basis der von beiden Modellen berechenbaren Komponenten durchgeführt. Neben der Beschränkung durch die Inkrementierung kommt hinzu, dass das Modell von Nagvekar und Daubert nur im Temperaturbereich von  $0.3 < T_r < 0.8$  einsetzbar und zudem für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit die kritische Temperatur erforderlich ist. Beim Modell von Sastri und Rao wurde die Perfluorokorrektur in den Vergleich mit einbezogen. Unter Berücksichtigung dieser Vorgaben ergab sich für den Vergleich der Modelle eine gemeinsame Datenbasis aus 166 Komponenten mit 1889 Datenpunkten. Tabelle 3.4 zeigt die Ergebnisse des Vergleiches.

Gruppe	Anzahl der Komponenten	Anzahl der Werte	Maximale Abweichung [%]		Mittlere Abweichung [%]	
			Nagvekar	Sastri	Nagvekar	Sastri
Alkane	24	364	15.23	20.19	5.21	5.55
Alkene	6	105	55.30	32.20	10.10	11.82
Cycloalkane	9	61	20.44	19.95	10.92	9.97
Aromaten	11	182	6.47	15.05	3.11	4.57
halogen. Kohlenwasserst.	31	318	35.50	32.46	6.87	9.47
Ether	12	96	10.15	58.78	4.65	13.91
Alkohole	21	253	29.90	35.69	7.72	5.26
Aldehyde/ Ketone	10	88	24.87	40.66	7.52	14.34
Säuren	9	64	34.69	49.76	11.75	18.16
Ester	21	226	34.91	48.79	11.89	11.81
Amine	12	132	15.49	25.10	3.28	11.36
<b>gesamte Datenbasis</b>	<b>166</b>	<b>1889</b>	<b>55.30</b>	<b>58.78</b>	<b>7.04</b>	<b>8.98</b>

**Tabelle 3.4:** Vergleich der Abweichungen der nach Nagvekar/Daubert bzw. Sastri/Rao berechneten Wärmeleitfähigkeiten von den experimentellen Werten

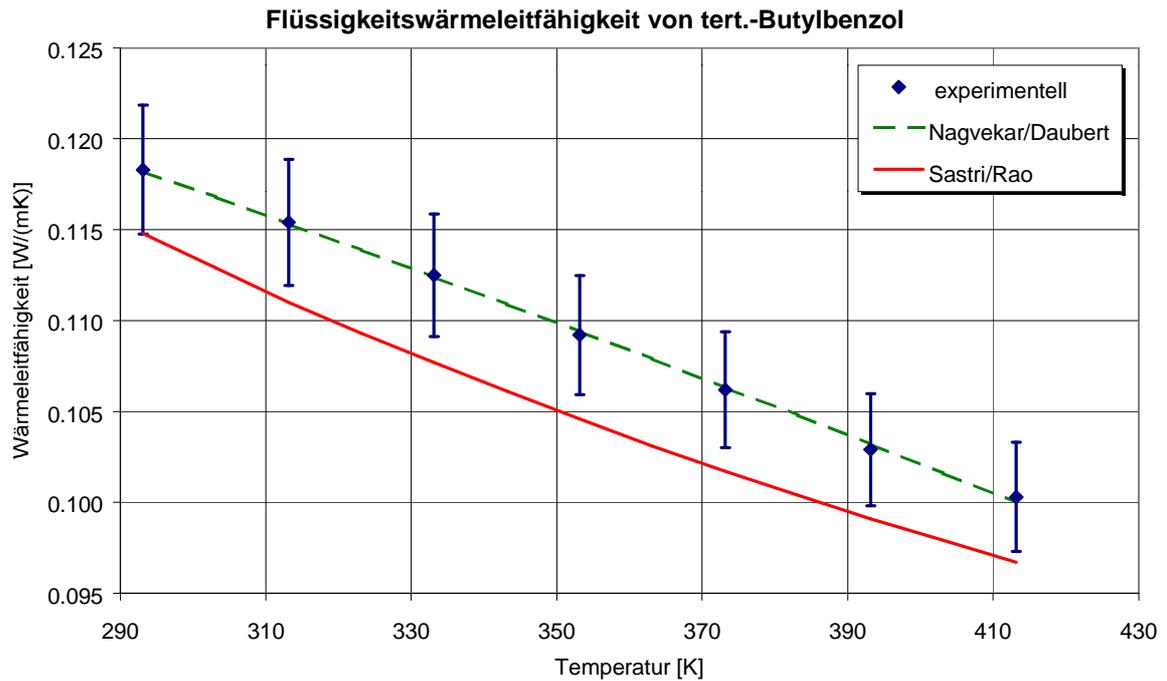
Die Ergebnisse für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit nach Nagvekar und Daubert sind nahezu gleich geblieben, da hier die berechenbare Datenbasis kleiner war als beim Modell von Sastri und Rao. Bei der geringeren Datenbasis des Vergleichs zeigt das Modell nach Sastri und Rao teilweise deutlich geringere Abweichungen (z.B. bei Estern und Aminen). Dies ist darauf zurückzuführen, dass in der dem Vergleich zu Grunde liegenden Datenbasis insgesamt weniger komplexe bzw. große Moleküle enthalten sind, da für diese zur Berechnung nach Nagvekar keine kritischen Daten zur Verfügung standen. Außerdem

treten bei der Berechnung mit dem Modell von Sastri und Rao im Mittel bei höheren Temperaturen ( $T_r > 0.8$ ) größere Fehler auf. Da diese Temperaturen nicht Bestandteil dieses Vergleiches sind, zeigt das Modell nach Sastri und Rao bei dieser Datenbasis bessere Ergebnisse. Die mittleren Abweichungen der Modelle sind in Abbildung 3.20 im Vergleich dargestellt.

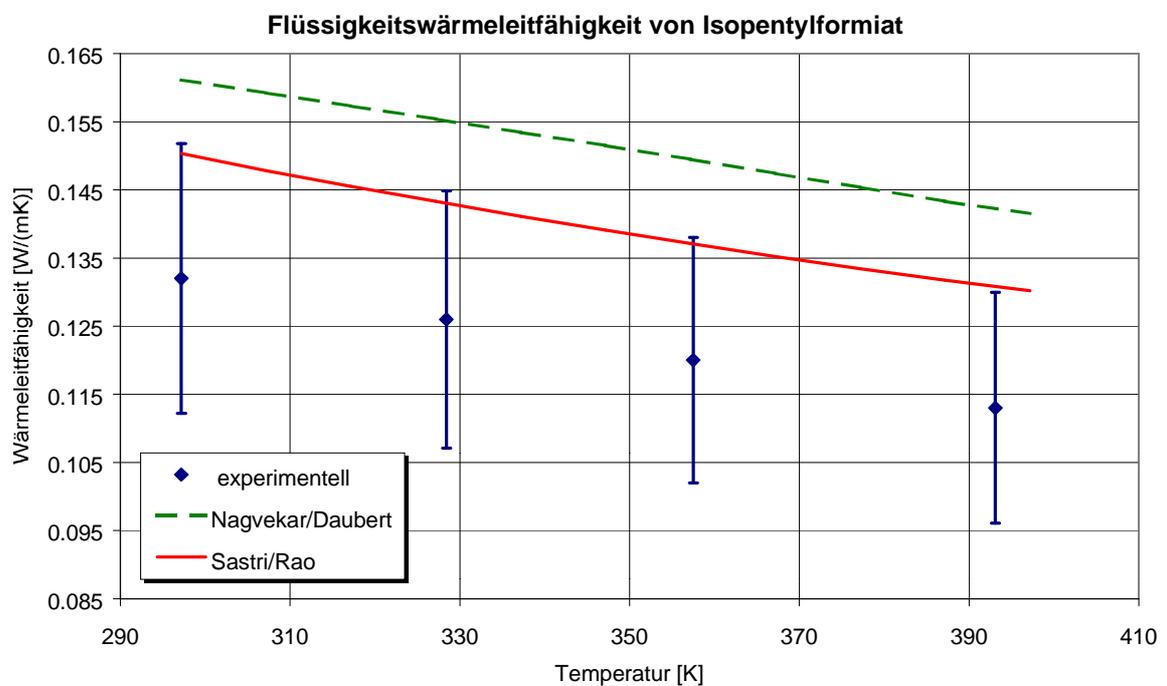


**Abbildung 3.20:** Mittlere Abweichungen der Modelle nach Nagvekar/Daubert und nach Sastri/Rao

Somit können beide Modelle als geeignet zur Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten bezeichnet werden. Das Modell nach Nagvekar und Daubert weist einen etwas geringeren mittleren Fehler auf, dafür lassen sich mit dem Modell von Sastri und Rao deutlich mehr Komponenten berechnen, was auf die geringere Ordnung der Inkrementierung zurückzuführen ist. Die Abbildungen 3.21 und 3.22 zeigen zwei Beispiele für die Berechnung der Flüssigkeitswärmeleitfähigkeit mit den getesteten Modellen. Abbildung 3.21 zeigt die Wärmeleitfähigkeit von tert.-Butylbenzol, die von beiden Modellen gut beschrieben wird. In Abbildung 3.22 ist die Wärmeleitfähigkeit von Isopentylformiat dargestellt, die von beiden Modellen relativ schlecht beschrieben wird.



**Abbildung 3.21:** Flüssigkeitswärmeleitfähigkeit von tert.-Butylbenzol, experimentelle Werte [Rastorguev] und berechnete Werte nach Nagvekar/Daubert und Sastri/Rao. Die Balken an den experimentellen Daten zeigen einen Abweichungsbereich von 3%.



**Abbildung 3.22:** Flüssigkeitswärmeleitfähigkeit von Isopentylformiat, experimentelle Werte [Guseinov] und berechnete Werte nach Nagvekar/Daubert und Sastri/Rao. Die Balken an den experimentellen Daten zeigen einen Abweichungsbereich von 15%.

### 3.3.4 Das Modell nach Roy und Thodos

Zur Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit von Gasen und Dämpfen führten Roy und Thodos [Roy a-c] zunächst eine reduzierte Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_r$  ein:

$$\lambda_r = \lambda \Gamma \quad (3.17)$$

mit

$$\Gamma = 210 \left( \frac{T_c M^3}{P_c^4} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (3.18)$$

wobei  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit in  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $T_c$  die kritische Temperatur in Kelvin,  $P_c$  der kritische Druck in bar und  $M$  die Molmasse in g/mol ist.

Die reduzierte Wärmeleitfähigkeit wird in zwei Terme aufgeteilt, einen translatorischen Term, der die Translationsenergie des Moleküls beschreibt und einen internen Term, der die Beiträge von Rotations- und Schwingungsenergie beschreibt.

$$\lambda_r = \lambda \Gamma = (\lambda \Gamma)_{trans} + (\lambda \Gamma)_{rot} + (\lambda \Gamma)_v = (\lambda \Gamma)_{trans} + (\lambda \Gamma)_{int} \quad (3.19)$$

Zur Beschreibung des Translationsterms wird folgender Zusammenhang verwendet:

$$(\lambda \Gamma)_{trans} = 8.757 [\exp(0.0464T_r) - \exp(-0.2412T_r)] \quad (3.20)$$

Der interne Term wird nach Gleichung 3.21 ermittelt:

$$(\lambda \Gamma)_{int} = A f(T_r) \quad (3.21)$$

mit

$$f(T_r) = b T_r + c T_r^2 + d T_r^3 \quad (3.22)$$

und

$$A = \sum_i a_i \quad (3.23)$$

Die Funktion  $f(T_r)$  ist substanzklassenspezifisch, die Parameter  $b$ ,  $c$  und  $d$  werden von den Autoren für die Substanzklassen Alkane, Alkene, Alkine, Aromaten, Alkohole, Aldehyde/Ketone/Ether/Ester, Amine/Nitrile, halogenierte Kohlenwasserstoffe und cyclische Verbindungen angegeben (s. Anhang J).  $A$  ist ein stoffspezifischer Wert, der aus Gruppenbeiträgen ermittelt wird (s. Anhang J). Dabei verwenden die Autoren nicht die Klassifizierung nach Benson [Benson], sondern bauen das Molekül zunächst als Kohlenwasserstoffgerüst auf und vergeben dann weitere Beiträge für Heteroatome, die in das Gerüst substituiert werden. Eine detaillierte Beschreibung zu der komplizierten Ermittlung der Beiträge eines Moleküls zum Parameter  $A$  (inklusive Beispiele) findet sich in der Literatur [Grensemann, Reid]. Zur Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit nach der

Methode von Roy und Thodos werden neben der Strukturinformation noch die Molmasse sowie die kritische Temperatur und der kritische Druck der Komponente benötigt. Damit können die Wärmeleitfähigkeit von Alkanen, Alkenen, Alkinen, Aromaten, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Estern, Aminen, Nitrilen und halogenierten Kohlenwasserstoffen berechnet werden.

Die Ergebnisse des Modelltests mit Hilfe der Reinstoffdatenbank sind in Tabelle 3.5 wiedergegeben.

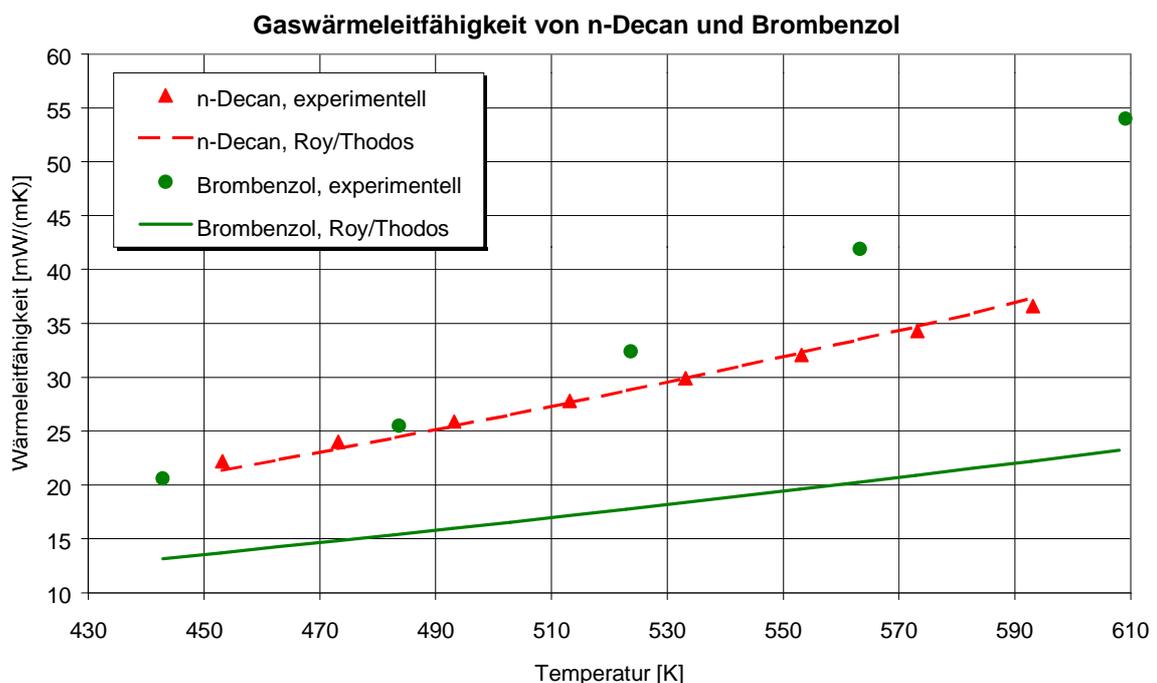
Gruppe	Anzahl der Komponenten	Anzahl der Werte	Maximale Abweichung [%]	Mittlere Abweichung [%]
Alkane	20	435	16.91	3.22
Alkene	9	228	31.40	7.36
Aromaten	4	82	82.22	54.12
halogenierte Kohlenwasserstoffe	19	273	467.07	71.03
Alkohole	3	77	15.73	5.03
Aldehyde / Ketone	5	101	40.90	9.68
Ester	15	332	34.21	18.06
Amine	4	51	26.97	10.28
übrige berechenbare Komponenten	8	122	24.67	6.30
<b>gesamte Datenbasis</b>	<b>87</b>	<b>1701</b>	<b>467.07</b>	<b>20.91</b>

**Tabelle 3.5:** Abweichungen der nach Roy und Thodos berechneten Wärmeleitfähigkeiten von den experimentellen Werten

Besonders auffällig ist die schlechte Beschreibung der halogenierten Kohlenwasserstoffe mit einer mittleren Abweichung von 71.03%. Bei diesen Verbindungen ist eine starke Streuung der mittleren Fehler bei den einzelnen Verbindungen zu beobachten, eine Systematik, welche Moleküle gut und welche schlecht beschrieben werden, ist nicht festzustellen. Mit 400.48% mittlerer Abweichung stellt Tetrafluorkohlenstoff einen deutlichen Ausreißer dar. Wird der Test ohne diese Komponente durchgeführt, so ergibt sich die maximale Abweichung für die halogenierten Kohlenwasserstoffe zu 44.37%, die mittlere Abweichung zu 11.13% und die gesamte mittlere Abweichung des Modells liegt bei 11.30%. Eine gute Vorhersage mit einem mittleren Fehler von 3.22% wird für die Alkane erzielt, zufriedenstellend beschrieben werden auch die Alkene mit einer mittleren Abweichung von 7.36%. Die Ester weisen mit einem mittleren Fehler von 18.06% schon deutlich schlechtere Vorhersagen auf. Für die übrigen Substanzklassen liegen jeweils nicht genügend berechenbare Komponenten vor, um eine Beurteilung der Vorhersagen im Einzelnen vorzunehmen. Insgesamt liegt eine relativ starke Streuung der mittleren

Abweichungen in den Substanzklassen vor. Beispielsweise wird bei den Aromaten für Benzol eine gute Vorhersage mit einem mittleren Fehler von 6.24% erhalten, die mittleren Abweichungen bei der Berechnung der Xylole liegen dagegen bei etwa 80%. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Autoren zur Erarbeitung ihrer Parameter eine relativ kleine Datenbasis zur Verfügung hatten. Da sowohl die Beiträge für den translatorischen Term wie auch die Gruppenbeiträge für den Parameter A an diese Datenbasis angepasst wurden, ist hier wahrscheinlich eine Überbestimmung zu beobachten, die dazu führt, dass nicht in die Anpassung einbezogene Moleküle teilweise sehr schlecht beschrieben werden.

In Abbildung 3.23 sind die experimentellen und die nach Roy/Thodos berechneten Werte für die Gaswärmeleitfähigkeit von n-Decan und Brombenzol dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeit von Decan wird vom Modell gut, die Wärmeleitfähigkeit von Brombenzol wird schlecht beschrieben.



**Abbildung 3.23:** Gaswärmeleitfähigkeit von Decan und Brombenzol, experimentelle Daten [Naziev, Mirzoev] und nach Roy/Thodos berechnete Werte

Ein Ansatz zur Überarbeitung der Parameter des Modells nach Roy und Thodos führte zu keinem Erfolg, es wurde ebenfalls eine unspezifische Verteilung der Abweichungen, die teilweise recht große Werte annahmen, beobachtet. Problematisch war ebenfalls die recht kleine Basis zuverlässiger Daten, auf eine weitere Überarbeitung wurde daher verzichtet.

### 3.3.5 Entwicklungsansatz für eine Gruppenbeitragsmethode zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen

Grundlage für die Entwicklung eines zuverlässigen Modells zur Vorhersage von Stoffeigenschaften ist eine geeignete Datenbasis. Ist die verwendete Datenbasis zu klein, sind Überbestimmungen der Parameter und Parameter-Kombinationen die Folge und eine Anwendung auf Komponenten, die nicht Bestandteil der Anpassung waren, ist nicht möglich. Die Anpassung von zu vielen Parametern führt zu dem gleichen Ergebnis, die Methode ist dann als Korrelation, nicht aber als Vorhersage geeignet. Daher sollte zur Entwicklung eines Vorhersagemodells grundsätzlich eine systematische Datenbasis vorliegen, d. h., die Moleküle der Datenbasis sollten möglichst viele Stoffklassen beschreiben und auch systematische Aussagen über die Abhängigkeit der Stoffeigenschaft von der Kettenlänge und gegebenenfalls auch über Wechselwirkungen verschiedener Gruppen untereinander (z. B. für Korrekturterme, die eine Unterscheidung zwischen OH-Gruppen in Alkoholen und in Diolen erlauben) zulassen.

Eine solche Datenbasis für die Wärmeleitfähigkeit von Gasen steht nur eingeschränkt zur Verfügung, was vor allem darauf zurückzuführen ist, dass ein großer Teil der Messdaten aus der älteren Literatur sich bei einer Überprüfung der Messwerte mit den heute üblichen Messmethoden als sehr ungenau bzw. als falsch herausstellt. Dennoch soll hier der Ansatz einer Gruppenbeitragsmethode zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen vorgestellt werden, insbesondere deshalb, da für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen in der Literatur bisher kein klassisches Gruppenbeitragsmodell bekannt ist.

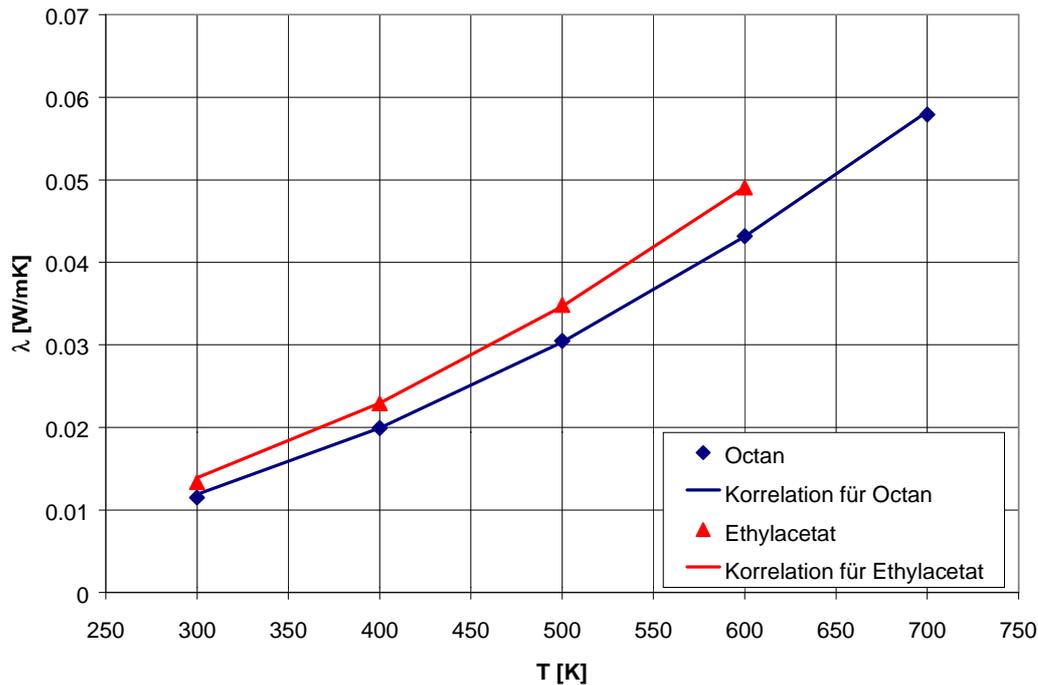
Im ersten Schritt wurde eine geeignete Gleichung zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit ermittelt. Diese Gleichung muss zwei Kriterien erfüllen. Zum einen muss sie die experimentellen Daten gut wiedergeben und zum anderen darf die Anzahl der in der Gleichung vorhandenen anpassbaren Parameter nicht zu hoch sein, vor allem, wenn die Datenbasis – wie in diesem Fall - relativ klein ist.

Aus zahlreichen getesteten Gleichungsformen erweist sich eine Gleichung der Form

$$\lambda [Wm^{-1}K^{-1}] = 1 \cdot 10^{-7} \cdot T^B + A \quad (3.24)$$

als geeignet.

In Abbildung 3.24 sind die experimentellen Wärmeleitfähigkeiten von n-Octan und Ethylacetat und ihre Beschreibung mit der Gleichung 3.24 dargestellt.



**Abbildung 3.24:** Experimentelle Wärmeleitfähigkeit von n-Octan und Ethylacetat  
Für die Beschreibung nach Gleichung 3.24 lauten die Parameter

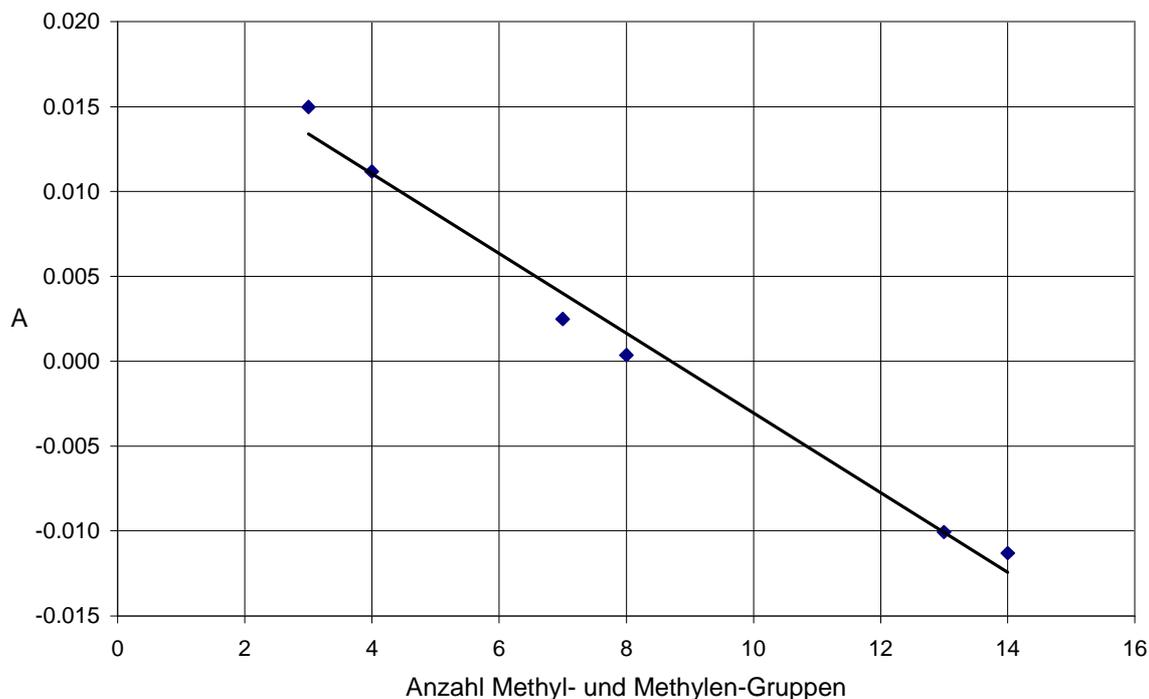
für Octan:	A= 0.001683	B= 2.02196
für Ethylacetat:	A= 0.002596	B= 2.04002

Auf Grund der Datenlage wird für die weiteren Arbeiten zunächst eine Datenbasis mit den experimentellen Daten von n-Alkanen, n-Alkenen, Carbonsäureestern und Alkoholen berücksichtigt, da hier systematisch Daten für verschiedene Kettenlängen vorhanden sind. Die Datenbasis enthält Daten von 20 Alkanen, 9 Alkenen, 12 Carbonsäureestern und 7 Alkoholen.

Eine Analyse des Verhaltens des Parameters B bei der Beschreibung dieser Datenbasis ergab, dass der Parameter B für diese Stoffklassen näherungsweise einen einheitlichen Wert annimmt, der sich durch eine simultane Anpassung (Newton-Verfahren [Hoffmann]) der vorhandenen Daten an die Gleichungsform zu 2.03 ergab.<sup>1</sup>

In einem weiteren Schritt wurden die Daten der Alkane an die Gleichungsform angepasst und hieraus die jeweiligen Parameter A zunächst stoffspezifisch ermittelt. Eine Auftragung des Parameters A gegen die Anzahl der CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Gruppen einiger Beispiel-Moleküle zeigt Abbildung 3.25.

<sup>1</sup> Die Anpassungen wurden mit der Solver-Funktion des Programmes Microsoft Excel durchgeführt.



**Abbildung 3.25:** Parameter A in Abhängigkeit von der Anzahl der Methyl- und Methylen-Gruppen

Durch erneute simultane Anpassung der experimentellen Daten der Alkane an die Gleichungsform unter Berücksichtigung der Anzahl der Methyl- und Methylen-Gruppen der Moleküle ergab sich die Gleichung 3.25 für den Parameter A der n-Alkane

$$A = -0.0023 \cdot N + 0.0204 \quad (3.25)$$

mit N Anzahl der CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Gruppen des Moleküls

Da diese Gruppen einen wesentlichen Grundbestandteil vieler Moleküle darstellen, ist eine sorgfältige Ermittlung der Parameter für diese Gruppen eine Grundvoraussetzung für eine gute Vorhersage des Modells.

Unter Verwendung der Parameter für die Methyl- und Methylen-Gruppe wurden Parameter für eine Alken-Gruppe (-CH=CH-), eine Ester-Gruppe (-COO-) und eine Alkohol-Gruppe (-OH) durch simultane Anpassung ermittelt. Für die Moleküle ergibt sich der Parameter A unter Einbeziehung von Gleichung 3.25 aus folgender Gleichung:

$$A = \sum_i n_i a_i + 0.0204 \quad (3.26)$$

wobei n<sub>i</sub> die Anzahl der Gruppen i im Molekül und a<sub>i</sub> der Gruppenbeitrag der Gruppe i ist. Die Gruppenbeiträge für die Alkan-, die Alken-, die Ester- und die Alkohol-Gruppe können Tabelle 3.6 entnommen werden.

Gruppe	Gruppenbeitrag $a_i$
CH <sub>3</sub> - / -CH <sub>2</sub> -	-0.00230
-CH=CH-	-0.00616
-COO-	-0.00804
-OH	-0.00684

**Tabelle 3.6:** Gruppenbeiträge

Als Beispiel soll die Wärmeleitfähigkeit von 1-Hexen bei 500 K berechnet werden:

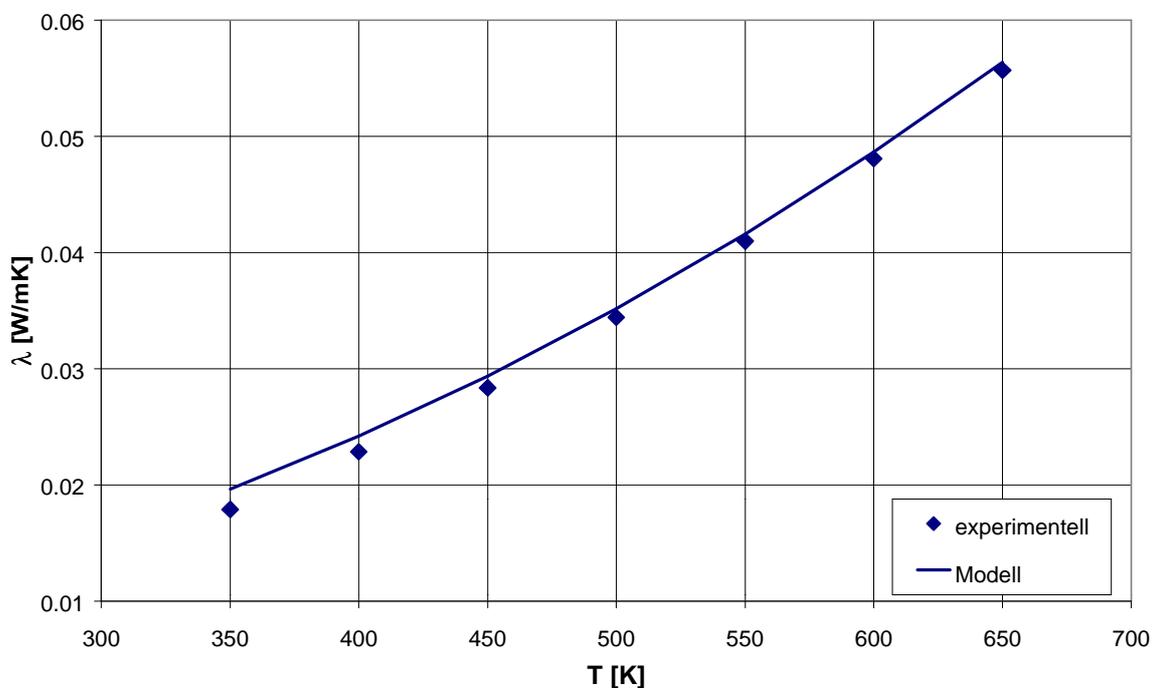
1-Hexen enthält:      1 x die Gruppe CH<sub>3</sub>-  
                              3 x die Gruppe -CH<sub>2</sub>-  
                              1 x die Gruppe -CH=CH-

Damit ergibt sich aus Gleichung 3.26:       $A = 0.00504$

mit     $B = 2.03$       (s. Seite 93)

ergibt sich aus Gleichung 3.24:               $\lambda = 0.03516$  [Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>]

Abbildung 3.26 zeigt die mit dem Modell berechnete Wärmeleitfähigkeit von 1-Hexen im Vergleich mit experimentellen Daten.



**Abbildung 3.26:** Wärmeleitfähigkeit von 1-Hexen

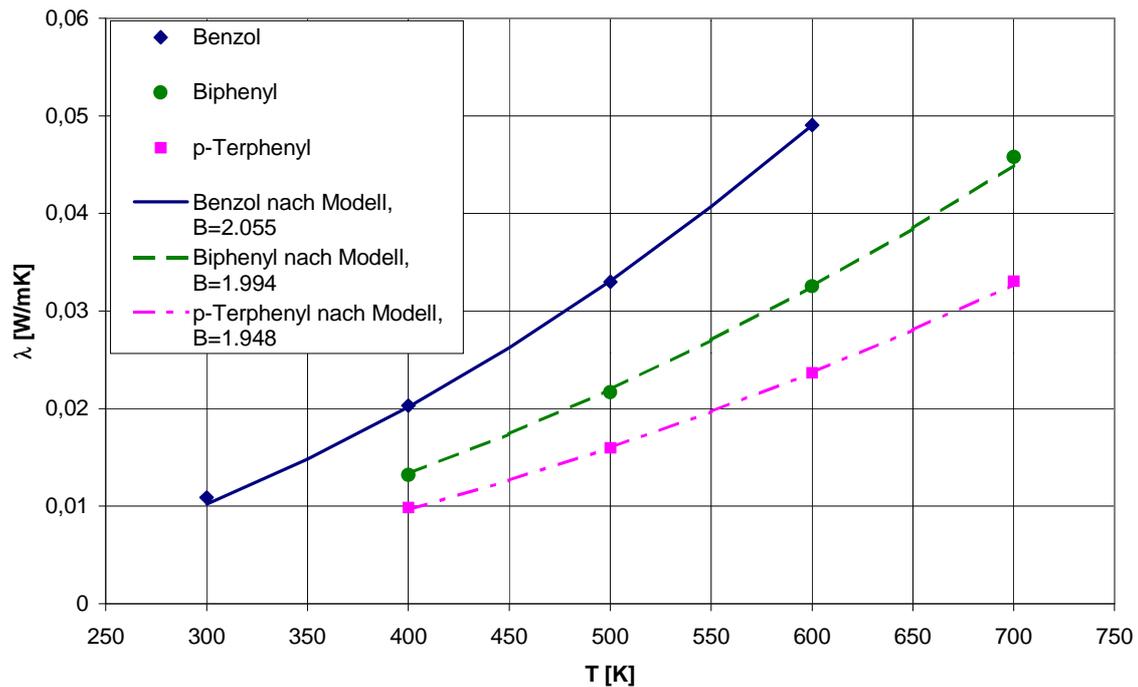
Die mittlere Abweichung der experimentellen Daten von 1-Hexen von der Vorhersage beträgt 3.4%, die maximale Abweichung beträgt 8.9%.

Die aufgetretenen Abweichungen bei der Anpassung betragen im Mittel 5% und maximal 29%. Damit ist der mittlere Fehler des Modells mit dem mittleren Fehler der experimentellen Bestimmungen der Wärmeleitfähigkeit von Gasen identisch und kann somit als zufriedenstellend bezeichnet werden.

Die zur Anpassung der Parameter verwendete Datenbasis erstreckte sich über einen Temperaturbereich von etwa 300 bis 700 K und die Kettenlänge der betrachteten Moleküle betrug maximal 16 Kohlenstoffatome. Daher kann die hier erarbeitete Vorhersage nur in diesem Bereich zuverlässig eingesetzt werden.

Bei geeigneter Datenlage können mit relativ geringem Aufwand Parameter für weitere Gruppen bestimmt werden. Unbedingt notwendig hierzu ist die systematische Datenbasis, um die Überbewertung einzelner Gruppen und Kombinationen zu vermeiden.

Bei einer entsprechend großen Datenbasis kann auch der Parameter B, der derzeit den festen Wert von 2.03 hat, überarbeitet werden. Abbildung 3.27 zeigt die Beschreibung der experimentellen Daten der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Aromaten mit der Modellgleichung. Der Parameter A wurde in diesem Beispiel konstant ( $A = -0.00208$ ) gehalten, um den Parameter B direkt vergleichen zu können.



**Abbildung 3.27:** Wärmeleitfähigkeit verschiedener Aromaten – Entwicklung des Parameters B

In diesem Beispiel fällt der Wert des Parameters B mit steigender Anzahl aromatischer Kohlenstoffatome vom Wert 2.055 über den Wert 1.994 auf den Wert 1.948, im Diagramm ist das Abflachen der Kurven erkennbar. Ähnliche Tendenzen lassen sich auch bei anderen Stoffklassen erkennen. Sind weitere Daten für die Wärmeleitfähigkeit von Gasen verfügbar, so kann der Parameter B entsprechend gruppenspezifisch angepasst werden.

Der hier vorgestellte Modellansatz besitzt somit das Potential, bei entsprechender Datenlage weiterentwickelt zu werden. Die wesentliche Arbeit dazu besteht in der sorgfältigen Bearbeitung der Datenbasis, der Auswahl der Gleichungen und der geeigneten Inkrementierung. Die eigentliche Anpassung der Parameter ist dann (z. B. mit der Solver-Funktion des Programms Microsoft Excel) von relativ geringem Aufwand.

## 4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Aspekte der Stoffdatenermittlung für Transportgrößen vorgestellt. Es wurden experimentelle Arbeiten zur Bestimmung der Viskosität von Flüssigkeiten und zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen mit automatisierten Messapparaturen durchgeführt. Die experimentelle Bestimmung der Transportgrößen erfordert methodisch einen anderen Ansatz als die Bestimmung anderer thermophysikalischer Daten, da bei der Bestimmung der Transporteigenschaften kein Gleichgewichtszustand vorliegt. Zur experimentellen Ermittlung der Transportgrößen muss daher ein Zustand (definierter Impuls- oder Temperaturgradient) erzeugt werden, aus dem die gesuchte Größe bestimmt werden kann. Daher können die Transportgrößen im Allgemeinen nicht mit der Genauigkeit bestimmt werden wie thermodynamische Gleichgewichtsgrößen. Insbesondere auch unter Berücksichtigung dieses Aspektes können die erhaltenen experimentellen Daten als sehr gut bezeichnet werden.

Die vorgestellten Korrelationsmethoden sind zur Beschreibung der experimentellen Daten gut geeignet. Verwendet wurden vor allem Korrelationsmethoden mit einfachem Gleichungsansatz, die zwar nur für beschränkte Temperaturbereiche Gültigkeit besitzen, die jedoch neben den experimentellen Daten keine weiteren Größen (wie z. B. die kritische Temperatur) benötigen. Die Beurteilung der Qualität derartiger Korrelationsmethoden ist vor allem für die praktische Anwendung in der chemischen Industrie und in der Verfahrenstechnik von Bedeutung.

Zur Vorhersage der Viskosität von Flüssigkeiten wurden die Modelle von Joback/Reid, Orrick/Erbar und van Velzen/Lopes Cardozo/Langenkamp getestet. Keines der Modelle kann für eine zuverlässige Vorhersage der Viskosität empfohlen werden, da sowohl die mittleren als auch die maximalen Abweichungen der vorhergesagten Werte von den experimentellen Werten deutlich zu hoch sind. Hier besteht noch erheblicher Entwicklungsbedarf, da es bis jetzt nicht gelungen ist, ein Modell zu erarbeiten, das die Viskosität von Flüssigkeiten mit der notwendigen Zuverlässigkeit vorhersagt. Die getesteten Modelle können lediglich für eine grobe Abschätzung der Viskosität verwendet werden. Um eine Verbesserung der Vorhersage von Flüssigkeitsviskositäten zu erreichen, wurden die Parameter für das Modell nach Joback und Reid überarbeitet und erweitert. Da in diesem Modell keine Korrekturterme verwendet werden, keine zusätzlichen Stoffdaten erforderlich sind und die Ordnung der Inkrementierung relativ gering ist, ist eine breite Anwendbarkeit der Methode gegeben. Aus diesem Grund wurde das Modell nach Joback

und Reid für eine Überarbeitung ausgewählt. Die Überarbeitung der Parameter für das Modell nach Joback und Reid bedeutet eine erhebliche Erweiterung der berechenbaren Datenbasis des Modells und eine deutliche Verbesserung der Qualität und der Zuverlässigkeit der Vorhersage.

Die Viskosität von Gasen kann mit dem Modell nach Reichenberg vorhergesagt werden, welches sich im durchgeführten Modelltest als hierzu gut geeignet erwies.

Der Test der Modelle nach Nagvekar/Daubert und Sastri/Rao zur Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten ergab, dass beide Methoden zur Vorhersage geeignet sind. Das Modell nach Sastri/Rao wurde um einen Korrekturterm für perfluorierte Verbindungen und um eine Nitrilgruppe erweitert.

Das getestete Modell nach Roy/Thodos zur Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit von Gasen zeigt nur für einen sehr eingeschränkten Bereich von Stoffen eine akzeptable Vorhersage und kann daher nicht für eine zuverlässige Vorhersage empfohlen werden. Bei der Wärmeleitfähigkeit von Gasen ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Messtechnik zur experimentellen Ermittlung dieser Stoffgröße sich erst seit den siebziger Jahren durch den Einsatz der instationären Hitzdraht-Methode deutlich weiterentwickelt hat. Somit war es vor dieser Zeit nicht möglich für die Entwicklung eines geeigneten Modells zur Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit von Gasen eine zuverlässige Datenbasis zu erhalten. Es besteht weiterhin Bedarf, weitere Daten zur Wärmeleitfähigkeit von Gasen zu ermitteln und teilweise auch alte Daten neu zu vermessen, um eine breite Datenbasis für eine umfangreiche Modellentwicklung zu erhalten. Der Modellansatz zur Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit von Gasen, der in dieser Arbeit entwickelt wurde, kann als Basis für weitere Entwicklungen bei einer geeigneten Datenbasis betrachtet werden. Neben dem Parameter A, der sich aus Gruppenbeiträgen zusammensetzt, kann dann auch der Parameter B entsprechend angepasst werden.

## 5 Literaturverzeichnis

- Andrade, E. N. da C., Nature (London), **125**, 309 (1930), *a*
- Andrade, E. N. da C., Philos. Mag., **17**, 497 (1934), *b*
- Andrade, E. N. da C., Philos. Mag., **17**, 698 (1934), *c*
- Antina, E. V., Vyugin, A. I., Krestov, G. A., Dep. Doc. VINITI, 1 (1988)
- Assael, M. J., Karagiannidis, L., Int. J. Thermophys., **16**, 851 (1995), *a*
- Assael, M. J., Malamataris, N., Karagiannidis, L., Int. J. Thermophys., **18**, 341 (1997), *b*
- Benson, S. W., Buss, J. H., J. Chem. Phys., **29**, 546 (1958)
- Byers, C. H., Williams, D. F., J. Chem. Eng. Data, **32**, 344 (1987)
- Chen, G., Hou, Y., Knapp, H., J. Chem. Eng. Data, **40**, 1005(1995)
- Chevalier, J. L. E., Petrino, P. J., Gaston-Bonhomme, Y. H., J. Chem. Eng. Data, **35**, 206 (1990)
- Cholpan, P. F., Sperkach, V. S., Garkusha, L. N., Fiz. Zhidk. Sostoyaniya, **9**, 76 (1981)
- Christopher, P. M., Washington, H. W., J. Chem. Eng. Data, **14**, 437 (1969)
- Daubert, T. E., Danner, R. P., Sibul, H. M., Stebbins, C. C., Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals Data Compilation, Taylor&Francis, Washington (1998)
- Deffet, L., Bull. Soc. Chim. Belg., **40**, 385 (1931)
- de Guzman, J., Anal. Soc. Espan. Fia. y Quim., **11**, 353 (1913)
- Dixon, J. A., J. Chem. Eng. Data, **4**, 289 (1959)
- Dusart, O., Piekarski, C., Piekarski, S., J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., **75**, 919 (1978)
- Dymond, J. H., Robertson, J., Int. J. Thermophys., **6**, 21 (1985)
- Dymond, J. H., Young, K. J., Int. J. Thermophys., **1**, 331 (1980), *a*
- Dymond, J. H., Young, K. J., Int. J. Thermophys., **2**, 237(1981), *b*
- Fermeglia, M., Lapasin, R., Torriano, G., J. Chem. Eng. Data, **35**, 260 (1990)
- Friend, J. N., Hargreaves, W. D., Philos. Mag., **35**, 619 (1944), *a*
- Friend, J. N., Hargreaves, W. D., Philos. Mag., **36**, 731 (1945), *b*
- Gmehling, J., Brehm, A., Grundoperationen – Lehrbuch der Technischen Chemie Band 2, 1. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1996)
- Gouw, T. H., Vlugter, J. C., Roelands, C. J. A., J. Am. Oil Chem. Soc., **43**, 433 (1966)
- Grensemann, H., Experimentelle Bestimmung und Berechnung von Gaswärmeleitfähigkeiten sowie die Automatisierung der verwendeten Messapparatur, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (1999)

- Griffing, V., Cargyle, M. A., Corvese, L., Ely, D., J. Phys. Chem. **58**, 1054 (1954)
- Grinchak, M., Unpubl. Doc. Tallinn, Est. Acad. Sci., Chem. Inst., 1 (1990)
- Guseinov, K. D., Magerramov, S. G., Teplofiz. Vys. Temp., **13**, 446 (1975)
- Hammond, L. W., Howard, K. S., Mc Allister, R. A., J. Phys. Chem., **62**, 637 (1958)
- Hengstenberg, J., Sturm, B., Winkler, O., Messen, Steuern und Regeln in der Chemischen Technik, Band 2, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1980)
- Hoffmann, U., Hofmann, H., Einführung in die Optimierung, 1. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1971)
- Ihmels, E. C., Entwicklung computergesteuerter Messapparaturen für druck- und temperaturabhängige Dichten mit einem Biegeschwinger-Prototyp und für temperaturabhängige Viskositäten mit einem Ubbelohde-Kapillarviskosimeter, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (1998)
- Joback, K. G., Reid, R. C., Chem. Eng. Commun., **57**, 233 (1987)
- Johnson, J. F., Le Tourneau, R. L., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1743 (1953)
- Kaiser, B., Laesecke, A., Stelbrink, M., Int. J. Thermophys., **12**, 289 (1991)
- Keramidi, A. S., Rastorguev, Yu. L., Grigoryev, B. A., Mater. Vses. Soveshch. Fiz. Zhidkost., 221 (1974)
- Kestin, J., Wakeham, W. A., Transport Properties of Fluids: Thermal Conductivity, Viscosity, and Diffusion Coefficient, Hemisphere Publishing Corporation, New York (1988)
- Kohlrausch, F., Praktische Physik, Band 1, 24. Auflage, Teubner, Stuttgart (1996)
- Kraft, K., Will, S., Froeba, A., Leipertz, A., DKV-Tagungsberichte, **23**, 53 (1996)
- Lambert, J. D., Cotton, K. J., Pailthorpe, M. W., Proc. Roy. Soc. London, **200**, 280 (1955)
- Latini, G., Baroncini, C., High Temp.-High Press., **15**, 407 (1983)
- Lawal, A. S., SPE / DOE Paper 14926, 43 (1986)
- Marchetti, A., Preti, C., Tagliazucchi, M., Tassi, L., Tosi, G., J. Chem. Eng. Data, **36**, 360 (1991)
- McCoubrey, J. C., Singh, N. M., Trans. Faraday Soc., **56**, 486 (1960), *a*
- McCoubrey, J. C., Singh, N. M., J. Phys. Chem., **67**, 517 (1963), *b*
- Millat, J., Dymond, J. H., Nieto de Castro, C. A., Transport Properties of Fluids: Their Correlation, Prediction and Estimation, Cambridge University Press, Cambridge (1996)
- Mirzoev, B. M., Guseinov, K. D., Gylmanov, A. A., Bairamov, N. M., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Neft Gaz, **17**, 50 (1976)

Mussche, M. J., Verhoeve, L. A., J. Chem. Eng. Data, **20**, 46 (1975)

Nagvekar, M., Daubert, T. E., Ind. Eng. Chem. Res., **26**, 1362 (1987)

Nasini, A. G., Proc. Roy. Soc. London, **123**, 692 (1929)

Naziev, Ya. M., Aliev, M. A., Inzh. Fiz. Zh., **24**, 1033 (1973)

Ototake, N., Kagaku Kogaku, **35**, 323 (1971)

Palepu, R., Oliver, J., Campbell, D., J. Chem. Eng. Data, **30**, 355 (1985)

Petrov, A. N., Al'per, G. A., Zh. Obshch. Khim., **62**, 1231 (1992)

Rastorguev, Yu. L., Pugach, V. V., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Neft Gaz, **12**, 81 (1971)

Ravikovich, C. D., Solomko, V. P., Ukr. Khim. Zh. (Russ.Ed.), **24**, 7 (1958)

Reichenberg, D., AIChE J., **19**, 854 (1973), *a*

Reichenberg, D., AIChE J., **21**, 181 (1975), *b*

Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E., The Properties of Gases and Liquids, 4. Auflage, McGraw-Hill Book Company, New York (1987), *a*

Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Sherwood, T. K., The Properties of Gases and Liquids, 3. Auflage, McGraw-Hill Book Company, New York (1977), *b*

Riedel, L., Chem. Ing. Tech., **23**, 321 (1951)

Roy, D., Thodos, G., Can. J. Chem. Eng., **46**, 108 (1968), *a*

Roy, D., Thodos, G., Ind. Eng. Chem. Fundam., **7**, 529 (1968), *b*

Roy, D., Thodos, G., Ind. Eng. Chem. Fundam., **9**, 71 (1970), *c*

Sastri, S. R. S., Rao, K. K., Chem. Eng. J., **50**, 9 (1992), *a*

Sastri, S. R. S., Rao, K. K., Chem. Eng. (New York), **100**, 106 (1993), *b*

Schmidt, A. W., Hopp, G., Schöller, V., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **72**, 1893 (1939)

Schramm, G., Einführung in Rheologie und Rheometrie, Haake, Karlsruhe (1995)

Skubla, P., Collect. Czech. Chem. Commun., **50**, 1907 (1985)

Sollmann, K., Marshall, E., J. Chem. Eng. Data, **35**, 375 (1990)

Souders, M. Jr., J. Am. Chem. Soc., **60**, 154 (1938)

Sovilj, M. N., J. Chem. Eng. Data, **40**, 1058 (1995)

Suleimanova, R. Z., Zh. Fiz. Khim., **28**, 1820 (1954)

Tanaka, Y., Hosokawa, H., Kubota, H., Makita, T., Int. J. Thermophys., **12**, 245 (1991)

Taxis-Reischl, B., Messung der Wärmeleitfähigkeit von gasförmigen Kältemitteln mit Hilfe der instationären Hitzdrahtmethode, Dissertation, Universität Stuttgart (1994)

Thomas, L. H., J. Chem. Soc., 573 (1946)

Thorpe, E., Rodger, J. W., Philos. Trans. Roy. Soc. London, **185**, 397 (1894)

van Velzen, D., Lopes Cardozo, R., Langenkamp, H., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**, 20 (1972), *a*

van Velzen, D., Lopes Cardozo, R., Langenkamp, H., *Liquid Viscosity and Chemical Constitution of Organic Compounds: A New Correlation and a Compilation of Literature Data*, Euratom, 4735e, Joint Nuclear Research Center, Ispra Establishment, Italy (1972), *b*

Wakeham, W. A., Nagashima, A., Sengers, J. V., *Experimental Thermodynamics, Vol. III: Measurement of the Transport Properties of Fluids*, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1991)

Waller, M., *Philos. Mag.*, **18**, 579 (1934)

Wright, F. J., *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 454 (1961)

Xiang, H. W., Duan, Y. Y., Zhu, M. S., *Fluid Phase Equilib.*, **135**, 279 (1997)

## 6 Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Temperaturleitfähigkeit	m <sup>2</sup> /s
a, b	Gruppenbeiträge	-
A	Fläche	m <sup>2</sup>
A	Wärmeleitfähigkeit am Normalsiedepunkt	W/(m K)
A...D	Parameter für Korrelationsgleichungen	-
c <sub>p</sub>	isobare Wärmekapazität	J/(mol K)
F	Kraft	N
g	Fallbeschleunigung	m/s <sup>2</sup>
h	Höhe	m
I	Stromstärke	A
k	Boltzmann-Konstante	J/K
k	Korrekturgruppenbeiträge	-
K	Gerätekonstante von Kapillarviskosimetern	m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup>
l	Länge	m
M	Molmasse	g/mol
n	Anzahl Gruppen in einem Molekül	-
N	Anzahl Kohlenstoffatome in einem Molekül	-
NE	äquivalente Kettenlänge	-
P	Druck	Pa
$\dot{q}$	Wärmestromdichte	J/(m <sup>2</sup> s)
$\dot{Q}$	Wärmestrom	J/s
r	Radius	m
R	Widerstand	Ω
Re	Reynolds-Zahl	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
TK	temperaturabhängiger Ausdehnungskoeffizient	W/(m K <sup>2</sup> )
u	Geschwindigkeit	m/s
U	Spannung	V
V	Volumen	m <sup>3</sup>
z	Abstand	m

### *Griechische Symbole*

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Einheit</b>
$\gamma$	Eulersche Konstante	-
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	1/s
$\eta$	dynamische Viskosität	Pa s
$\vartheta$	Hagenbachkorrektur	s
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
$\mu$	Dipolmoment	C m
$\nu$	kinematische Viskosität	mm <sup>2</sup> /s
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\tau$	Schubspannung	N/m <sup>2</sup>

### *Indices (tiefgestellt)*

<b>Index</b>	<b>Bezeichnung</b>
S	Größe am Normalsiedepunkt
c	kritische Größe
d	bezogen auf den Hitzdraht
r	reduzierte Größe

## Anhang

### A Messergebnisse für Flüssigkeitsviskositäten

n-Heptan		n-Dodecan	
T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]
248.539	1.04360	293.975	1.94644
253.541	0.96764	298.199	1.81049
258.464	0.90789	303.208	1.66909
263.431	0.84157	308.135	1.54520
268.394	0.78826	313.059	1.43822
273.356	0.74332	317.949	1.34350
278.249	0.70342	323.003	1.25643
283.308	0.66595	327.874	1.18011
288.294	0.63231	332.739	1.11172
293.171	0.60213		
298.176	0.57376		
303.143	0.54789		
308.108	0.52379		
313.071	0.50154		
318.034	0.48079		
322.987	0.46164		
327.896	0.44378		
332.824	0.42700		
337.761	0.41128		
342.774	0.39633		
347.681	0.38497		
352.580	0.37188		

2-Methylpentan		2,2,4-Trimethylpentan	
T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]
253.741	0.64462	294.053	0.71596
258.715	0.61116	298.272	0.68441
263.617	0.57615	303.242	0.65131
268.554	0.54678	308.171	0.62110
273.439	0.52134	313.186	0.59282
278.400	0.49775	318.119	0.56688
283.394	0.47579	322.913	0.54368
288.301	0.45576	327.887	0.52101
293.204	0.43712	332.840	0.50015
298.227	0.41939	337.915	0.48021
303.218	0.40293	342.800	0.46212
308.160	0.38767	347.674	0.44506
313.079	0.37334	352.527	0.42940
317.988	0.36052		

Cyclohexan		Toluol	
T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]
293.365	1.24816	293.157	0.68127
298.163	1.15275	297.918	0.64611
303.028	1.06874	302.910	0.61256
308.034	0.99197	307.965	0.58203
312.967	0.92477	312.946	0.55434
317.951	0.86424	317.894	0.52914
322.900	0.80986	322.691	0.50671
327.798	0.76183	327.561	0.48581
332.605	0.71870	332.463	0.46626
337.536	0.67866	337.881	0.44632
342.612	0.64117	342.782	0.42956
		347.595	0.41428
		352.404	0.39987

Hexylbenzol		2-Propanol	
T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]
253.807	6.10746	297.866	2.65965
258.748	4.73324	302.829	2.30928
263.649	3.82164	307.689	2.01816
268.507	3.26564	312.683	1.76411
273.448	2.89239	317.656	1.55305
278.356	2.58481	322.405	1.38189
283.339	2.32153	327.351	1.23010
288.270	2.10261	332.637	1.08992
293.126	1.91823	337.525	0.97951
298.037	1.75720	342.395	0.88532
303.062	1.61361	347.428	0.80082
308.173	1.48655		
313.187	1.37774		
318.175	1.28211		
323.057	1.19895		
327.934	1.12485		
332.816	1.05838		

Piperidin			
T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]
273.631	0.59099	293.211	0.36738
278.473	0.51894	298.195	0.33120
283.422	0.45869	303.134	0.30057
288.324	0.40896	307.997	0.27450

2-Hexanon		Essigsäurehexylester	
T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]
278.438	0.92433	248.550	3.54747
283.436	0.86618	253.538	3.06780
288.343	0.81471	258.454	2.68816
293.294	0.76700	263.442	2.37513
298.271	0.72438	268.405	2.11791
303.235	0.68654	273.355	1.90399
308.178	0.65242	278.251	1.72521
313.125	0.62026	283.291	1.56859
318.127	0.59094	288.307	1.43495
323.062	0.56427	293.229	1.32126
327.940	0.54053	298.233	1.22029
332.851	0.51712	303.200	1.13268
337.800	0.49580	308.166	1.05477
		313.137	0.98539
		318.146	0.92324
		323.091	0.86789
		327.956	0.81880
		332.843	0.77388
		337.760	0.73251
		342.768	0.69405
		347.636	0.66909
		352.466	0.63833

Pentansäuremethylester		Pentansäureethylester	
T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]
248.490	1.65275	248.775	1.97948
253.461	1.49258	253.684	1.78168
258.377	1.35893	258.662	1.61280
263.367	1.24288	263.644	1.46748
268.305	1.14403	268.579	1.34428
273.263	1.05780	273.482	1.23857
278.176	0.98304	278.366	1.14685
283.236	0.91531	283.357	1.06561
288.257	0.85536	288.282	0.99256
293.160	0.80364	293.162	0.92915
298.143	0.75628	298.132	0.87201
303.107	0.71390	303.088	0.81984
308.066	0.67557	308.079	0.77252
313.052	0.64059	313.068	0.72953
318.036	0.60859	317.986	0.69144
323.034	0.57908	322.951	0.65658
327.947	0.55249	327.833	0.62574
332.781	0.52812	332.670	0.59561
337.745	0.50506	337.553	0.56838
342.811	0.48315	342.699	0.54211

Hexansäureethylester		Heptansäuremethylester	
T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]
248.604	2.74624	248.594	3.21109
253.546	2.42934	253.534	2.80646
258.562	2.16401	258.465	2.47853
263.511	1.94567	263.456	2.20696
268.462	1.76088	268.385	1.98378
273.414	1.60397	273.324	1.79357
278.297	1.47051	278.227	1.63388
283.286	1.35107	283.243	1.49412
288.429	1.25287	288.255	1.37295
293.333	1.16373	293.182	1.26935
298.166	1.08568	298.161	1.17768
303.195	1.01370	303.110	1.09717
308.167	0.94837	308.083	1.02514
313.159	0.89169	313.057	0.96100
318.114	0.84093	318.061	0.89738
323.079	0.79486	322.936	0.84711
328.029	0.75804	327.941	0.80083
332.976	0.72157	332.862	0.75836
337.922	0.67999	337.968	0.71922
342.954	0.64730	342.866	0.68449
347.894	0.61838	347.764	0.65250
352.894	0.59549	352.550	0.62382

Heptansäureethylester		N,N-Dimethylformamid	
T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	T [K]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]
248.466	3.73903	293.959	0.89376
253.457	3.25236	298.207	0.85305
258.390	2.86294	303.196	0.80769
263.358	2.54094	308.102	0.76743
268.295	2.27464	313.116	0.72980
273.285	2.04591	318.004	0.69654
278.214	1.85701	322.857	0.66615
283.241	1.69233	327.820	0.63763
288.242	1.55097	332.677	0.61170
293.190	1.42956	337.634	0.58758
298.205	1.32213	342.517	0.56565
303.140	1.22849	347.476	0.54520
308.104	1.14526	352.314	0.52686
313.068	1.07083		
318.048	1.00380		
323.075	0.94295		
328.027	0.88847		
332.893	0.83968		
337.829	0.79389		

## B Messergebnisse für Gaswärmeleitfähigkeiten

Argon	
T [K]	$\lambda$ [mW/(mK)]
278.15	16.9791
302.15	18.1447
355.15	20.8731
370.15	21.5406

Stickstoff	
T [K]	$\lambda$ [mW/(mK)]
305.15	27.3976
326.15	28.7057
342.15	29.9106
355.15	30.9008

Propan	
T [K]	$\lambda$ [mW/(mK)]
305.15	19.7377
325.15	22.2722
342.15	24.6402
361.15	27.0921

R134a	
T [K]	$\lambda$ [mW/(mK)]
299.85	13.45
366.45	20.64
388.38	22.97
410.75	25.68
432.75	29.02

## C Neue Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach Joback

Nummer	Inkrement	a <sub>i</sub>	b <sub>i</sub>
	Nicht-Ring-Inkrement:		
1	-CH <sub>3</sub>	212.8939	-0.8275
2	-CH <sub>2</sub> -	60.6056	-0.1096
3	>CH-	5.5460	0.2857
4	>C<	-148.4150	0.8681
5	=CH <sub>2</sub>	166.7167	-0.7631
6	=CH-	60.3639	-0.1121
7	=C<	119.2166	-0.0093
8	=C=	146.2245	-0.4639
9	≡CH	96.1953	-0.4678
10	≡C-	242.4652	-0.4628
	Ring-Inkrement:		
11	-CH <sub>2</sub> -	130.4303	-0.3076
12	>CH-	120.5883	-0.1435
13	>C<	-116.7602	0.7236
14	=CH-	99.8359	-0.2621
15	=C<	118.7079	-0.0103
	Halogen-Inkrement:		
16	-F	141.0455	-0.6932
17	-Cl	226.8524	-0.6920
18	-Br	278.1428	-0.7583
19	-I	390.9809	-1.0072
	Sauerstoff-Inkrement:		
20	-OH (Alkohol)	1673.1990	-3.5175
21	-OH (Phenol)	396.0971	-0.4267
22	-O- (Nicht-Ring)	123.8311	-0.2384
23	-O- (Ring)	268.6465	-0.5891
24	>C=O (Nicht-Ring)	203.7437	-0.0230
25	>C=O (Ring)	788.7476	-1.5908
26	O=CH- (Aldehyd)	554.6140	-1.1870
27	-COOH (Carbonsäure)	942.7694	-1.4228
28	-COO- (Ester)	473.7186	-0.9886
	Stickstoff-Inkrement:		
29	-NH <sub>2</sub>	803.1334	-1.6188
30	>NH (Nicht-Ring)	494.6243	-0.7084
31	>NH (Ring)	851.9165	-1.6477
32	>N- (Nicht-Ring)	-40.3939	0.4635
33	-N= (Ring)	108.8783	0.0065
34	-CN	626.2789	-1.2466
35	-NO <sub>2</sub>	440.9314	-0.9834
	Schwefel-Inkrement:		
36	-SH	682.1726	-1.8885
37	-S- (Nicht-Ring)	343.7454	-0.8194
38	-S- (Ring)	-630.7068	2.7891
39	-SO <sub>2</sub> - (Sulfon)	1407.9222	-2.3877

<b>Nummer</b>	<b>Inkremente</b>	<b>a<sub>i</sub></b>	<b>b<sub>i</sub></b>
	Silizium-Inkremente:		
40	-Si (Silan)	141.0291	0.1451
41	-SiO- (Siloxan)	-85.6952	0.7566
42	-Si- (Siloxan)	-595.5138	1.9646
	Bor-Inkremente:		
43	-BO <sub>3</sub> (Borat)	37.2846	0.1327

## D Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach Joback

Nummer	Inkrement	$a_i$	$b_i$
	Nicht-Ring-Inkrement:		
1	-CH <sub>3</sub>	548.29	-1.719
2	-CH <sub>2</sub> -	94.16	-0.199
3	>CH-	-322.15	1.187
4	>C<	-573.56	2.307
5	=CH <sub>2</sub>	495.01	-1.539
6	=CH-	82.28	-0.242
	Ring-Inkrement:		
7	-CH <sub>2</sub> -	307.53	-0.798
8	>CH-	-394.29	1.251
9	=CH-	259.65	-0.702
10	=C<	-245.74	0.912
	Halogen-Inkrement:		
11	-Cl	625.45	-1.814
12	-Br	738.91	-2.038
13	-I	809.55	-2.224
	Sauerstoff-Inkrement:		
14	-OH (Alkohol)	2173.72	-5.057
15	-OH (Phenol)	3018.17	-7.314
16	-O- (Nicht-Ring)	122.09	-0.386
17	-O- (Ring)	440.24	-0.953
18	>C=O (Nicht-Ring)	340.35	-0.350
19	O=CH- (Aldehyd)	740.92	-1.713
20	-COOH (Carbonsäure)	1317.23	-2.578
21	-COO- (Ester)	483.88	-0.966
22	=O (andere als oben)	675.24	-1.340

## E Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach Orrick und Erbar

Nummer	Inkrement	$a_i$	$b_i$
1	>CH-	-0.15	35
2	>C<	-1.20	400
3	Doppelbindung	0.24	-90
4	Fünfring	0.10	32
5	Sechsring	-0.45	250
6	aromatischer Ring	0.00	20
7	ortho-Substitution	-0.12	100
8	meta-Substitution	0.05	-34
9	para-Substitution	-0.01	-5
10	-Cl	-0.61	220
11	-Br	-1.25	365
12	-I	-1.75	400
13	-OH	-3.00	1600
14	-COO-	-1.00	420
15	-O-	-0.38	140
16	>C=O	-0.50	350
17	-COOH (Carbonsäure)	-0.90	770
18	übrige Kohlenstoffatome	$-(6.95+0.21*n)$	$275+99*n$

n ist die Anzahl der übrigen Kohlenstoffatome

## F Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach van Velzen, Lopes Cardozo und Langenkamp

Num.	Inkrement	$a_i$	$b_i$
	Funktionelle Gruppen		
1	>C=C<	-0.152-0.042*N	-44.94+5.410*NE
2	-COOH, $3 \leq \text{Anzahl C-Atome} \leq 10$	6.795+0.365*N	-249.12+22.449*NE
3	-COOH, Anzahl C-Atome > 10	10.71	-249.12+22.449*NE
4	-COO-	4.337-0.230*N	-149.13+18.695*NE
5	-OH, primär	10.606-0.276*N	-589.44+70.519*NE
6	-OH, sekundär	11.200-0.605*N	497.58
7	-OH, tertiär	11.200-0.605*N	928.83
8	Diol	wie Alkohol	557.77
9	>C=O	3.265-0.122*N	-117.21+15.781*NE
10	-O-	0.298+0.209*N	-9.39+2.848*NE
11	-NH <sub>2</sub>	3.581+0.325*N	25.39+8.744*NE
12	-NH-	1.390+0.461*N	25.39+8.744*NE
13	>N-	3.27	25.39+8.744*NE
14	-F	1.43	5.75
15	-Cl	3.21	-17.03
16	-Br	4.39	-101.97+5.954*NE
17	-I	5.76	-85.32
18	-NO <sub>2</sub> , aromatisch oder 1-Nitro	7.812-0.236*N	-213.14+18.330*NE
19	-NO <sub>2</sub> , 2-Nitro	5.84	-213.14+18.330*NE
20	-NO <sub>2</sub> , 3-Nitro	5.56	-338.01+25.086*NE
21	-NO <sub>2</sub> , 4-, 5-Nitro	5.36	-338.01+25.086*NE
	Korrekturterme		
Num.	Inkrement	$k_i^a$	$k_i^b$
	-für aromatische Molekulekerne:		
22	Alkyl-, Halogen-, Nitrobenzole, sekundäre/tertiäre Amine, $N > 15$	3.055-0.161*N	-140.04+13.869*NE
23	desgleichen, $8 \leq N \leq 15$	0.60	-140.04+13.869*NE
24	-COOH	4.81	-188.40+9.558*NE
25	-COO-	-1.174+0.376*N	-140.04+13.869*NE
26	-OH (Phenole)	NE=16.17	213.68
27	-OH (in Seitenkette)	-0.16	213.68
28	>C=O	2.70	-760.65+50.478*NE
29	-O-	NE=11.50	-140.04+13.869*NE
30	-NH <sub>2</sub> (Aniline)	NE=15.04	0.00
31	-NH <sub>2</sub> (in Seitenkette)	-0.16	0.00
32	Polyphenyle	-5.340+0.815*N	-188.40+9.558*NE
33	ortho-Substitution mit OH-Gruppe	0.51	-571.94
34	ortho-Substitution ohne OH-Gruppe	0.00	54.84
35	meta-Substitution	0.11	27.25
36	para-Substitution	-0.04	-17.57
	-für aliphatische Ringe:		
37	Cyclopentan, $7 \leq N \leq 15$	0.205+0.069*N	-45.96+2.224*NE
38	Cyclopentan, $N > 15$	3.971-0.172*N	-339.67+23.135*NE

Num.	Inkremete	$k_i^a$	$k_i^b$
39	Cyclohexan, $8 \leq N \leq 16$	1.48	$-272.85+25.041*NE$
40	Cyclohexan, $N > 16$	$6.517-0.311*N$	$-272.85+25.041*NE$
	-für aliphatische Isoverbindungen:		
41	Alkane	$1.389-0.238*N$	15.51
42	zweimal Iso in Alkanen (zusätzlich)	0.93	0.00
43	$>C=C<$	$1.389-0.238*N$	8.93
44	-OH	0.24	94.23
45	-COO-, $>C=O$ , Alkylbenzole, Halogenide	-0.24	8.93
46	-COOH	-0.24	0.00
47	-O-, Amine	-0.50	8.93
	-für Halogenverbindungen:		
48	$C(Cl)_X$	$1.91-1.495*X$	-26.38
49	-CCl-CCl-	0.96	0.00
50	$-C(Br)_X-$	0.50	$81.34-86.850*X$
51	-CBr-CBr-	1.60	-57.73
52	-CF <sub>3</sub> (in Alkoholen)	-3.93	341.68
53	-CF <sub>3</sub> (in anderen Verbindungen)	-3.93	25.55
	-für Diole:		
54	Diol	$-2.50+N$	wie Alkohole

N: Anzahl Kohlenstoffatome

NE: äquivalente Kettenlänge (s. Kapitel 2.3.4, Seite 41)

## G Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach Reichenberg

Nummer	Inkrement	$a_i$
1	-CH <sub>3</sub>	0.904
2	-CH <sub>2</sub> - (Nichtring)	0.647
3	>CH- (Nichtring)	0.267
4	>C< (Nichtring)	-0.153
5	=CH <sub>2</sub>	0.768
6	=CH- (Nichtring)	0.553
7	=C< (Nichtring)	0.178
8	≡CH	0.741
9	≡C- (Nichtring)	0.524
10	-CH <sub>2</sub> - (Ring)	0.691
11	>CH- (Ring)	0.116
12	>C< (Ring)	0.023
13	=CH- (Ring)	0.590
14	=C< (Ring)	0.359
15	-F	0.446
16	-Cl	1.006
17	-Br	1.283
18	-OH	0.796
19	-O- (Nichtring)	0.359
20	>C=O (Nichtring)	1.202
21	-CH=O	1.402
22	-COOH	1.865
23	-COO-	1.341
24	-NH <sub>2</sub>	0.971
25	-NH- (Nichtring)	0.368
26	=N- (Ring)	0.497
27	-CN	1.813
28	-S- (Ring)	0.886

## H Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach Nagvekar und Daubert

Nummer	Inkrememente	a <sub>i</sub>	b <sub>i</sub>
	Funktionelle Gruppen		
	Alkane:		
1	C-(C)(H)3	0.8730E-3	0.1113E-0
2	C-(C)2(H)2	0.1921E-2	-0.4362E-2
3	C-(C)3(H)	0.9418E-2	-0.1483E-0
4	C-(C)4	0.3314E-2	-0.2677E-0
	Alkene:		
5	C <sub>d</sub> -(H)2	-0.4961E-4	0.4853E-1
6	C <sub>d</sub> -(C)(H)	0.4655E-2	0.1069E-1
7	C <sub>d</sub> -(C)2	-0.5263E-1	0.1966E-0
8	C-(C <sub>d</sub> )(H)3	-0.1686E-1	0.6924E-1
9	C-(C)(C <sub>d</sub> )(H)2	0.8060E-2	0.1668E-1
	Aromaten:		
10	C <sub>b</sub> -H	0.3906E-2	0.3227E-1
11	C <sub>b</sub> -C	0.2838E-2	-0.7712E-2
12	C <sub>b</sub> -C <sub>b</sub>	0.1138E-1	-0.1064E-0
13	C-(C <sub>b</sub> )(H)3	0.3874E-2	0.2465E-1
14	C-(C)(C <sub>b</sub> )(H)2	-0.3677E-2	-0.1034E-0
15	C-(C)2(C <sub>b</sub> )(H)	-0.6957E-2	-0.2081E-0
16	C-(C)3(C <sub>b</sub> )	0.1447E-1	-0.3710E-0
	Halogenverbindungen:		
17	C-(Br)(H)2(C)	0.2156E-1	0.2585E-1
18	C-(Br)(H)(C)2	0.1696E-1	-0.9010E-1
19	C-(Br)2(H)(C)	0.1802E-1	0.3340E-1
20	C <sub>d</sub> -(Br)(H)	0.8114E-2	0.6335E-1
21	C <sub>d</sub> -(Br)	-0.1317E-1	-0.4000E-2
22	C-(Cl)(H)2(C)	0.1774E-1	0.6904E-1
23	C-(Cl)2(H)(C)	0.1498E-1	0.6042E-1
24	C-(Cl)3(C)	0.1355E-1	0.3618E-1
25	C <sub>d</sub> -(Cl)(H)	0.1389E-1	0.7245E-1
26	C <sub>d</sub> -(Cl)2	0.1389E-1	0.7245E-1
27	C <sub>b</sub> -(Cl)	0.4504E-2	0.3683E-2
28	C-(F)(C)3	-0.8871E-2	-0.1032E-0
29	C-(F)2(H)(C)	0.3529E-1	0.7060E-1
30	C-(F)2(C)2	0.9558E-4	-0.1435E-1
31	C-(F)3(C)	0.2097E-2	0.8535E-1
32	C <sub>b</sub> -(F)	0.1209E-0	-0.1752E-0
33	C-(I)(H)2(C)	0.2579E-1	-0.3575E-2
34	C-(I)(H)(C)2	0.8392E-2	-0.1064E-0
35	C <sub>b</sub> -(I)	0.5310E-1	-0.1223E-0
36	C-(Cl)(F)2(C)	0.9368E-2	0.5130E-1
37	C-(Cl)2(F)(C)	0.5661E-2	0.5895E-1
	Stickstoffhaltige Verbindungen:		
38	C-(N)(H)2(C)	0.1542E-1	-0.1191E-1

Nummer	Inkrememente	a <sub>i</sub>	b <sub>i</sub>
39	C-(N)(H)(C)2	-0.2599E-1	-0.7994E-1
40	C <sub>b</sub> -(N)	0.2470E-1	-0.5950E-2
41	N-(C)(H)2	0.6935E-1	0.3774E-1
42	N-(C)2(H)	0.3082E-2	-0.2919E-1
43	N-(C)3	-0.1569E-1	-0.1531E-0
44	N-(C <sub>b</sub> )(H)2	0.2470E-1	-0.5950E-2
45	C-(CN)(H)2(C)	0.2751E-1	0.8430E-1
46	C <sub>d</sub> -(CN)(H)	-0.1475E-1	0.2748E-0
47	C <sub>b</sub> -(CN)	0.2020E-1	-0.3900E-2
48	C-(NO2)(H)2(C)	0.5190E-1	0.7520E-1
49	C-(NO2)(H)(C)2	0.3544E-1	-0.6290E-1
50	C <sub>b</sub> -(NO2)	0.4205E-1	-0.3780E-1
51	C-(N)(H)3	-0.1520E-2	0.7959E-2
52	CO-(N)(H)	0.6609E-1	0.1562E-0
53	CO-(N)(C)	0.1395E-1	-0.1054E-1
54	N-(CO)(H)2	0.7459E-1	0.1429E-0
55	N-(CO)(C)	-0.3040E-2	0.1592E-1
	Sauerstoffhaltige Verbindungen:		
56	C-(H)3(CO)	0.9477E-2	0.1162E-0
57	C-(H)2(CO)(C)	0.6516E-2	-0.1484E-1
58	C-(H)(CO)(C)2	0.5263E-1	-0.2200E-0
59	C <sub>d</sub> -(CO)(C)	-0.8033E-2	0.3689E-1
60	C <sub>b</sub> -(CO)	-0.6457E-2	-0.1844E-1
61	C-(H)3(O)	0.4455E-1	0.4468E-1
62	C-(H)2(O)(C)	0.1773E-1	-0.5349E-1
63	C-(H)(O)(C)2	0.2971E-1	-0.2054E-0
64	C-(H)(O)2(C)	0.4010E-1	-0.1487E-0
65	C-(O)(C)3	0.2734E-1	-0.3521E-0
66	C-(H)2(O)(C <sub>b</sub> )	0.2267E-0	-0.4529E-0
67	C <sub>d</sub> -(H)(O)	-0.4417E-3	0.3035E-1
68	C <sub>b</sub> -(O)	0.1968E-1	-0.2152E-1
69	CO-(H)(O)	0.6317E-1	0.1070E-0
70	CO-(C)(O)	0.7611E-3	0.2207E-1
71	CO-(H)(C)	0.2206E-1	0.1112E-0
72	CO-(C)2	0.2501E-1	-0.3871E-1
73	CO-(C <sub>d</sub> )(O)	-0.8033E-2	0.3689E-1
74	CO-(C <sub>b</sub> )(O)	-0.6457E-2	-0.1844E-1
75	CO-(H)(C <sub>b</sub> )	0.2303E-0	-0.2768E-0
76	CO-(C)(C <sub>b</sub> )	0.2465E-1	0.1209E-1
77	O-(H)(CO)	0.3685E-1	0.4715E-1
78	O-(H)(C)	0.5005E-1	0.9075E-1
79	O-(CO)(C)	-0.1094E-1	0.2967E-2
80	O-(C)2	-0.1168E-1	0.6865E-1
81	O-(CO)2	0.5053E-1	-0.1236E-0
82	O-(CO)(C <sub>d</sub> )	-0.4417E-3	0.3035E-1
83	O-(H)(C <sub>b</sub> )	0.3300E-1	-0.1484E-1
84	O-(C)(C <sub>b</sub> )	-0.2030E-1	-0.4157E-1

Nummer	Inkrememente	$k_a$	$k_b$
	Korrekturgruppen:		
85	Cycloalkane	0.5690E-2	0.2130E-0
86	Cycloalkene	-0.2726E-1	0.1942E-0
87	ortho-Substitution	-0.1818E-1	0.2165E-1
88	Perfluorocycloalkan-Ring	0.8119E-2	0.1927E-0
89	Amin-Ring	-0.2172E-1	0.2127E-0
90	Cyclohexanol-Ring	-0.3495E-1	0.2551E-0
91	1,2-Propylenoxid-Ring	0.2577E-1	0.2871E-0
92	1,4-Dioxan-Ring	0.5632E-2	0.2444E-0

$C_d$ : Kohlenstoffatom in einer Doppelbindung

$C_b$ : Kohlenstoffatom in einem Benzolring

Beispiel zur Erläuterung der Inkrementierung:

$C-(C_d)(H)_3$  bedeutet ein Kohlenstoffatom, gebunden an ein Kohlenstoffatom einer Doppelbindung und gebunden an drei Wasserstoffatome, wie das folgende, kursiv gedruckte Kohlenstoffatom:  $>C=CH-CH_3$

# I Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach Sastry und Rao

Nummer	Inkrement	$a_i$
	Nichtaromatischer Kohlenstoff:	
1	-CH <sub>3</sub>	0.0545
2	-CH <sub>2</sub> -	0.0000
3	>CH-	-0.0585
4	>C<	-0.1275
5	=CH <sub>2</sub>	0.0630
6	=CH-	0.0020
7	=C<	-0.0630
	Aromatischer Kohlenstoff:	
8	=CH-	0.0190
9	=C<	-0.0375
10	=C< (in annelierten Ringen)	-0.0135
	Halogenverbindungen:	
11	-F	0.0545
12	-Cl	0.0545
13	-Br	0.0440
14	-I	0.0250
	Sauerstoffverbindungen:	
15	-O-	0.0085
16	-O-Ring	0.0335
17	-OH	0.0730
18	-CO-	0.0230
19	-CHO-	0.0670
20	-COOH	0.0630
21	-COO-	0.0125
	Stickstoffverbindungen:	
22	-NH <sub>2</sub>	0.1090
23	-NH-	0.0250
24	-N<	-0.0650
25	-NO <sub>2</sub>	0.0730
	weitere:	
26	-S-	0.0020
27	-H (Methan, Ameisensäure, ...)	0.0670
28	Aliphatischer Ring	0.1130
	Korrekturgruppen:	
Nummer	Inkrement	$k_i$
29	Kohlenwasserstoff mit 2 Kohlenstoffatomen	0.0670
30	Kohlenwasserstoff mit 3 Kohlenstoffatomen	0.0250
31	1 Methylgruppe an Nichtkohlenwasserstoff (CH <sub>3</sub> Cl,..)	0.0670
32	2 Methylgruppen an Nichtkohlenwasserstoff	0.0250
33	1 Methylengruppe an Nichtkohlenwasserstoff	0.0250
34	1 Ethylgruppe an sauerstoffhaltigen Gruppen (Ethanol, Nitroethan,...)	0.0250

## J Parameter für die Gruppenbeitragsmethode nach Roy und Thodos

Parameter für die Berechnung von  $f(T_r)$ :

Stoffklasse	b	c	d
Alkane	-0.152	1.191	-0.039
Alkene	-0.255	1.065	0.190
Alkine	-0.068	1.251	-0.183
Aromaten, cyclische Verbindungen	-0.354	1.501	-0.147
Alkohole	0.000	1.000	0.000
Aldehyde, Ketone, Ether, Ester	-0.082	1.045	0.037
Amine, Nitrile	0.000	0.633	0.367
Halogenverbindungen	-0.107	1.330	-0.223

Parameter zur Berechnung von A:

Die Beschreibung der Substitutionswege kann der Literatur [Reid, Roy a-c] entnommen werden.

Inkrement	Substitutionsweg	$a_i$
Methan	-	0.73
1. Methylsubstituent	-	2.00
2. Methylsubstituent	-	3.18
3. Methylsubstituent	-	3.68
4. und weitere Methylsubstituenten	-	4.56
1. Doppelbindung	1<->1	-1.19
1. Doppelbindung	1<->2	-0.65
1. Doppelbindung	2<->2	-0.29
2. Doppelbindung	2<->3	-0.17
Dreifachbindung	-	-0.83
-OH	an Methan	3.79
-OH	1<-1	4.62
-OH	2<-1	4.11
-OH	3<-1	3.55
-OH	4<-1	3.03
-OH	1<-2->1	4.12
-NH <sub>2</sub>	an Methan	2.60
-NH <sub>2</sub>	1<-1	3.91
-NH <sub>2</sub>	1<-2->1	5.08
-NH <sub>2</sub>	2<-2->1	7.85
-NH <sub>2</sub>	1<-3->1, ->1	6.50
-NH	an Methyl	3.31
-NH	an Methylen	4.40
>N-	an 3x Methyl	2.59
>N-	an 1x Methyl	3.27
>N-	an 2x Methyl	2.94
-CN	an Methan	5.43
-CN	an Alkan	7.12
-CN	an Alken	6.29

-F, 1. Substitution an Methan	-	0.26
-Cl, 1. Substitution an Methan	-	1.38
-Br, 1. Substitution an Methan	-	1.56
-I, 1. Substitution an Methan	-	2.70
-F, 2. Substitution an Methan	-	0.38
-Cl, 2. Substitution an Methan	-	2.05
-Br, 2. Substitution an Methan	-	2.81
-F, 3. Substitution an Ethan oder höheren KW	-	0.58
-Cl, 3. Substitution an Ethan oder höheren KW	-	2.93
-CH=O	-	1.93
>C=O	-	2.80
-O-	-	2.46
-COOH	-	0.75
-COO-	-	0.31
Ringinkremente:		
-CH <sub>2</sub> -	-	4.25
=CH-	-	3.50
-NH-	-	4.82
=N-	-	3.50
-O-	-	3.61
-S-	-	7.01

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, 16. Juni 2000

# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Name: Claudia Aufderhaar geb. Fiege  
Geburtsdatum: 01.06.1969  
Geburtsort: Rheine  
Familienstand: verheiratet

## Schulbildung:

1975 – 1979 Diesterweg-Grundschule Rheine  
1979 – 1988 Emsland-Gymnasium Rheine

## Hochschulbildung:

10 / 1988 – 9 / 1989 Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Studiengang Diplom-Chemie  
10 / 1989 – 2 / 1996 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
Studiengang Diplom-Chemie, Abschluß als Diplom-Chemikerin  
3 / 1996 – 6 / 2000 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
Promotion im Fachbereich Chemie, Arbeitsgruppe Technische  
Chemie, Prof. Dr. J. Gmehling

## Berufstätigkeit:

3 / 1996 – 1 / 1999 Wissenschaftliche Mitarbeiterin der Carl von Ossietzky Universität  
Oldenburg im Projekt „Faktendatenbank für Reinstoffdaten“ der  
Arbeitsgruppe Technische Chemie, Prof. Dr. J. Gmehling  
seit 4 / 1999 Mitarbeiterin der Bayer AG Leverkusen im Bereich Technische  
Entwicklung, Fluidverfahrenstechnik