

Inbetriebnahme und Kalibrierung eines Messaufbaus zur Messung der Wärmekapazität von kryogenen Stoffgemischen

Masterarbeit von

Julian Schunk

an der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Steffen Grohmann
Zweitgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel
Betreuender Mitarbeiter:	Jonas Arnsberg M. Sc.

09. Oktober 2023 – 23. April 2024

Masterarbeit

für HERRN B.Sc. Julian Schunk

Inbetriebnahme und Kalibrierung eines Messaufbaus zur Messung der Wärmekapazität von kryogenen Stoffgemischen

Commissioning and calibration of an experimental set-up for heat capacity measurements of cryogenic fluid mixtures

Hintergrund:

Der Einsatz von kryogenen Stoffgemischen bietet ein großes Potential zur Effizienzsteigerung von Tieftemperaturprozessen, beispielsweise bei der Verflüssigung von Wasserstoff. Für die anwendungsspezifische Optimierung der Gemischkomponenten und -konzentrationen ist die Wärmekapazität eine wesentliche Größe. Die Stoffeigenschaften der Gemische werden i.d.R. mit kubischen Zustandsgleichungen modelliert, indem Wechselwirkungsparameter auf Basis binärer Phasengleichgewichtsmessungen bestimmt werden. Die spezifische Wärmekapazität ist dabei nur eine abgeleitete Größe, was zu Unsicherheiten in der Größenordnung von $\pm 10\%$ bis $\pm 20\%$ führen kann. Diese Unsicherheiten bergen u.a. das Risiko von Pinch-Points in den Wärmeübertragern. Durch die experimentelle Bestimmung der Wärmekapazität der Gemische kann die Qualität der Zustandsgleichungen und damit die Zuverlässigkeit der Prozesssimulationen deutlich erhöht werden.

Aufgaben / geplante Arbeiten:

Im Rahmen der Masterarbeit soll ein neues Messsystem für die Messung der spezifischen Wärmekapazität kryogener Stoffgemische in Betrieb genommen und kalibriert werden. Dieses beinhaltet einen thermischen kryogenen Durchflusssensor, der in der OE Kälte- und Kryotechnik entwickelt wurde. Dessen Kombination mit einem Coriolis-Durchflusssensor bei Raumtemperatur erlaubt die cp-Messung bei tiefen Temperaturen mit einer angestrebten Messunsicherheit von $\pm 1\%$. Die Validierung und Kalibrierung dieses Messsystems soll mit Helium und Neon jeweils als Reinstoff erfolgen.

Die Masterarbeit umfasst folgende Arbeitspakete:

- Installation des kryogenen Durchflusssensors in den CryOPHAEQTS Prüfstand und Integration der Sensorik in die Datenerfassung in LabView
- Überprüfung der Unsicherheiten der Temperaturmessung
- Durchführung von Experimenten mit Helium zur Untersuchung der Systematik der cp-Messung
- Modellierung und Korrektur der Systematik in Form einer Kalibrierfunktion

- Überprüfung der realen Messunsicherheit mit Helium und Neon auf Basis des GUM¹
 - ▶ Optional:
Durchführung von ersten Messungen mit Helium-Neon-Gemischen
- Auswertung und Dokumentation der experimentellen Daten

Die Masterarbeit wird am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik am KIT Campus Süd durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in schriftlicher Form zu dokumentieren und in einem Seminarvortrag vorzustellen.

Auf die Satzung zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis am KIT wird ausdrücklich hingewiesen.

Beginn der Arbeit: 09.10.2023

Abgabe der Arbeit:

Betreuer: Prof. Dr.-Ing. Steffen Grohmann
Jonas Arnsberg, M. Sc.



Prof. Dr.-Ing. Steffen Grohmann

¹ Guide to the expression of uncertainty in measurement (<https://www.bipm.org/>)

Ich versichere wahrheitsgemäß, die Arbeit selbstständig angefertigt, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten anderer unverändert oder mit Änderungen entnommen wurde.

Karlsruhe, 23.04.2024

.....

(Julian Schunk)

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	iii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Thermodynamik der Gemischkältekreisläufe	3
2.2 Thermodynamische Grundlagen und gängige Messmethoden der Wärmekapazität	6
2.3 Multi-Parameter Zustandsgleichungen	8
2.4 Messtechnische Grundlagen und Begriffserklärung	10
2.5 Messunsicherheiten auf Basis des GUM	12
3 Messprinzip zur Bestimmung der Wärmekapazität	15
4 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	19
4.1 Versuchsaufbau des Messstandes CryoPHAEQTS	19
4.2 Sensor zur Bestimmung der Wärmekapazität	22
4.3 Experimentelle Vorgehensweise	26
4.4 Messunsicherheit der Wärmekapazität	29
5 Datenanalyse und Diskussion	31
5.1 Untersuchung der numerischen Auswertung mit theoretischen Datensätzen	33
5.1.1 Varianten der numerischen Auswertung	36
5.1.2 Numerische Auswertung zufällig generierter Fehlerdatensätze . .	41
5.2 Experimentelle Daten	47
5.2.1 Unsicherheit der experimentellen Wärmekapazität	52
5.2.2 Numerische Auswertung der Messungen	56
5.2.3 Fehlerquellen und Möglichkeiten der Optimierung	58
6 Zusammenfassung und Ausblick	63

Literatur	65
Abbildungsverzeichnis	I
Tabellenverzeichnis	V
A Validierung der Dampfdruckmessungen	IX
B Messunsicherheiten der Eingangsgrößen	XI
C Ergänzende Informationen der Datenauswertung	XVII
D Mögliche Alternative zum eingesetzten Gaszirkulator	XXI

Symbolverzeichnis

Größe	Einheit	Beschreibung
Lateinische Formelzeichen		
A	m^2	Wärmeübertragungsfläche
a	div.	Mittelpunkt eines Intervalls
\hat{a}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Temperaturleitfähigkeit
b	-	Ordinatenabschnitt
C	J K^{-1}	Wärmekapazität
\dot{C}	$\text{J s}^{-1} \text{K}^{-1}$	Kapazitätsstrom
c	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
\tilde{c}	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	molare Wärmekapazität
\hat{c}	-	Sensitivitätskoeffizient
e_{innen}	J kg^{-1}	spezifische innere Energie
F	J	Helmholtz-Energie
$F()$	div.	systematische Fehler
f	J kg^{-1}	spezifische Helmholtz-Energie
$f()$	-	Funktion
G	J	Gibbs-Energie
g	J kg^{-1}	spezifische Gibbs-Energie
h	J kg^{-1}	spezifische Enthalpie
I	V	Stromstärke
K	-	Erweiterungsfaktor der Unsicherheit
k	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmedurchgangskoeffizient
l	J kg^{-1}	spezifische Arbeit
m	-	Anzahl an berechneten Wärmekapazitäten
\dot{m}	kg s^{-1}	Massenstrom
\tilde{M}	kg mol^{-1}	molare Masse
N	-	Anzahl an Eingangsgrößen
n	-	Anzahl an Heizstufen pro Heizrampe
\hat{n}	-	Anzahl an Messungen pro Messreihe
O	m^2	Querschnittsfläche
P	W	Leistung
p	bar	Druck
Q	J	Wärmemenge

Größe	Einheit	Beschreibung
\dot{Q}	W	Wärmestrom
\hat{R}	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	spezifische Gaskonstante
R	$\text{K W}^{-1}, \Omega$	thermischer, elektrischer Widerstand
S	J K^{-1}	Entropie
T	K	Temperatur
$\overline{\Delta T}$	K	mittlere Temperatur im Wärmeübertrager
t	s	Zeit
U	div.	erweiterte Unsicherheit
\hat{U}	A	elektrische Spannung
u	K, bar, g h^{-1}	Standardunsicherheit
V	m^3	Volumen
v	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$	spezifisches Volumen
X	-	Wert der Eingangsgröße einer Messung
x	-	geschätzter Wert der Eingangsgröße einer Messung
\tilde{x}	-	Stoffmengenanteil
Y	-	Wert der Ausgangsgröße einer Messung
y	-	geschätzter Wert der Ausgangsgröße einer Messung
Griechische Formelzeichen		
α	-	dimensionslose spezifische Helmholtz-Energie
δ	-	dimensionslose Dichte
Λ	-	dimensionslose Länge
λ	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
ρ	kg m^{-3}	Dichte
σ	div.	empirische (Standard-)Abweichung
$\hat{\sigma}$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Zielfunktion der Numerischen Auswertung
τ	-	dimensionslose Temperatur
χ	div.	Eingangsgröße

Indizes	
<hr/>	
o	ideal
$'$	Eintritt
$''$	Austritt
$*$	wahrer Wert einer Messung, Referenzwert
0	fehlerbehafteter Wert
A	bezogen auf Typ A
B	bezogen auf Typ B
C	kombiniert
$crit$	kritisch
e	elektrisch
eq	Gleichgewicht
F	Fluid
Fit	Fitting
ges	gesamt
h	Heizstufe einer Heizrampe
\hat{h}	Heizstufe einer Heizrampe
i	Zählvariable der Eingangsgrößen einer Messung
irr	irreversibel
j	Zählvariable der Systeme eines Prozesses
\hat{j}	Zählvariable der Temperatursensoren
k	Zählvariable der Drucksensoren
\hat{k}	Messwert
Kali	Kalibrierung
l	Zählvariable der Komponenten
\hat{l}	Zählvariable der Heizrampen
m	mittel
max	maximal
min	minimal
$mind$	mindestens
p	isobar
r	real
rel	relativ
rdg	gemessener Wert (engl. Reading)
$therm$	thermisch
u	Umgebung
v	isochor
W	Wand des Wärmeübertragers
Wid	Widerstand
Z	Gleichgewichtszelle
α	berechnet über Kinetik
β	berechnet über Energiebilanz

Abkürzungen	Beschreibung
EOS	Zustandsgleichung (engl. Equation of state)
GUM	Guide to the expression of Uncertainty in Measurement
RB	Randbedingung
RTD	Widerstandsthermometer (engl. Resistance Temperature Detector)
VLE	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (engl. Vapor-Liquid-Equilibrium)

1 Einleitung

Die Bewältigung der Klimakrise stellt eine große politische und wissenschaftliche Herausforderung dar. Aus diesem Grund haben sich 195 Staaten, unter anderem mit der Verpflichtung zur Reduktion der Emission von Treibhausgasen, dem Pariser Abkommen angeschlossen [1]. Eine bedeutende Möglichkeit den Ausstoß von Treibhausgasen zu senken, liegt mit 75 % im Energiesektor und darin vor allem im Übergang von fossilen Energieträgern hin zu sekundären Energieträgern wie beispielsweise Wasserstoff [2, 3]. Durch seine höhere (Energie-) Dichte und Reinheit hat flüssiger Wasserstoff dabei klare Vorteile gegenüber gasförmigem Wasserstoff. So erleichtert flüssiger Wasserstoff die Lagerung und den Transport, um die wachsende Nachfrage nach Wasserstoff zu decken [4, 5]. Die Verflüssigung von Wasserstoff ist jedoch ein energieaufwändiger Prozess. Sie benötigt, im Gegensatz zur Verflüssigung anderer Gase, eine Vorkühlung. Um die Entropieproduktion bei der Vorkühlung zu verringern und damit die Effizienz des Prozesses zu erhöhen, können Gemischkältemittel verwendet werden. In diesem Zusammenhang bietet sich die Verwendung eines Helium-Neon-Gemisches an. [6, 7, 8]

Eine genaue Kenntnis über das Verhalten der Wärmekapazität des Kältemittelgemisches erlaubt die präzise Auslegung von Wärmeübertragern für effiziente Prozesse [9]. Häufig werden die Wärmekapazitäten nur von Zustandsgleichungen abgeleitet, die an Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (engl. Vapor-Liquid-Equilibrium (VLE)) angepasst sind und somit die Kapazitäten nur mäßig gut beschreiben [10].

Zur direkten Bestimmung von Wärmekapazitäten bei kryogenen Bedingungen wird im Rahmen dieser Arbeit das von Grohmann [11] entwickelte und patentierte [12] Verfahren zur Bestimmung von Massenströmen in kryogenen Systemen mit Hilfe eines kalorischen Sensors verwendet und zur Messung von Wärmekapazitäten angepasst. Die Methode beruht dabei auf der intrinsischen Kalibrierung des thermischen Sensors, mit der der Einfluss systematischer Fehler durch ein numerisches Verfahren reduziert wird. Die numerische Auswertung zur Bestimmung der Wärmekapazitäten wird in dieser Arbeit in der Software Mathematica umgesetzt und anhand von theoretischen Datensätzen, die Messergebnisse am Versuchsstand imitieren, getestet. Dafür werden 250 mögliche systematische Fehlerdatensätzen simuliert und deren Einfluss auf das Konvergenzverhalten der numerischen

Auswertung untersucht. Anschließend wird der zur Messung experimenteller Daten benötigte Sensor in den CryoPHAEQTS-Messstand des Instituts für Technische Thermodynamik und Kältetechnik eingebaut und in Betrieb genommen. Die Messungen mit dem c_p -Sensor erfolgen unter Verwendung von Helium und Stickstoff. Nach der Datenerhebung werden die Messunsicherheiten mithilfe des Leitfadens zur Bestimmung von Messunsicherheiten (engl. Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)) [13] berechnet. Anschließend wird der Einfluss der numerischen Auswertung auf die Messdaten analysiert und Möglichkeiten zur Optimierung diskutiert.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt, die für das Verständnis der Arbeit erforderlich sind. Zunächst wird die Bedeutung der thermodynamischen Beschreibung von Gemischkältekreisläufen hervorgehoben. Daraufhin werden die thermodynamischen Grundlagen sowie gängige Messmethoden zur Bestimmung der Wärmekapazität erläutert. Im Anschluss wird auf die Multi-Parameter Zustandsgleichungen eingegangen, welche zur Berechnung der Wärmekapazität in REFPROP [14] verwendet werden. Abschließend werden relevante messtechnische Grundbegriffe sowie der GUM [13] vorgestellt.

2.1 Thermodynamik der Gemischkältekreisläufe

Kältemittelgemische setzen im Gegensatz zu den weit verbreiteten reinen Kältemitteln auf eine Mischung von zwei oder mehreren Kältemitteln. Die Verwendung dieser Mischungen hat einige wichtige Vorteile gegenüber der Verwendung von Reinstoffen. So lässt sich bei Gemischkältekreisläufen durch eine optimale Zusammensetzung des Kältemittelgemischs die bei der Wärmeübertragung entstehende irreversible spezifische Entropie Δs_{irr} und damit der Energiebedarf des Prozesses verringern. [15] Dieser Zusammenhang wird im Folgenden erläutert.

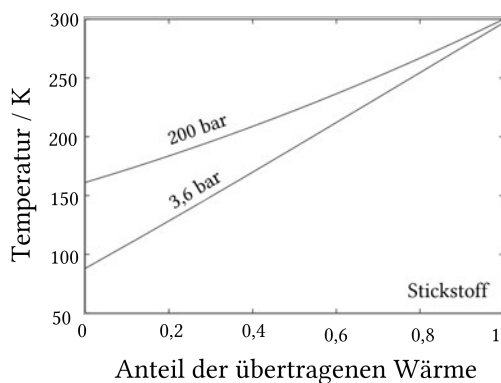
Abbildung 2.1 zeigt die Temperaturverläufe des Hochdruck- und Niederdruckstroms zweier Kältemittel über den Anteil der übertragenen Wärme des Gegenstromwärmeübertragers im Linde-Verfahren. Der Hochdruckstrom besitzt beim Linde-Verfahren die höhere Temperatur (Index 1) und der Niederdruckstrom die geringere Temperatur (Index 2). In Abbildung 2.1a sind die Temperaturverläufe für einen Reinstoff und in Abbildung 2.1b die Temperaturverläufe eines Kältemittelgemischs dargestellt. Der Reinstoff ist hier Stickstoff. Das Kältemittelgemisch besteht aus Stickstoff und drei Kohlenwasserstoffen. Bei beiden Kältemitteln wird dieselbe Wärmemenge übertragen. Es ist zu erkennen, dass die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Fluid mit höherer Temperatur und Fluid mit niedrigerer

Temperatur, auf die gesamte Länge des Wärmeübertragers betrachtet, beim Reinstoff deutlich größer ist als beim Kältemittelgemisch.

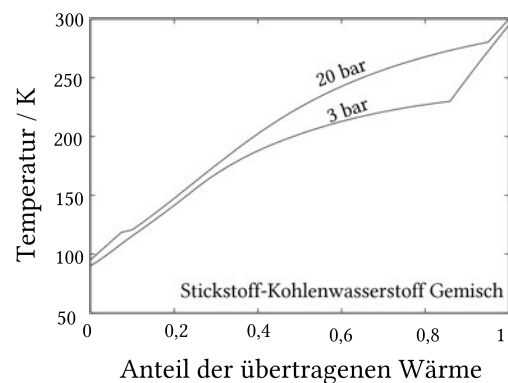
Der Einfluss von ΔT und des übertragenen Wärmestroms \dot{Q} auf Δs_{irr} lässt sich mit Gleichung (2.1) ausdrücken. Diese ergibt sich aus dem zweiten Hauptsatz mit der Definition der Entropie nach Clausius. $\Delta \dot{S}_1$ und $\Delta \dot{S}_2$ sind dabei die durch \dot{Q} hervorgerufenen Entropieänderungen im Fluid 1 bzw. 2. Es ist also zu erkennen, dass Δs_{irr} mit steigender Temperaturdifferenz zwischen den Fluiden im Wärmeübertrager ΔT zunimmt. Da die Entropie nach Gleichung (2.1) ebenfalls mit dem Produkt der inversen absoluten Temperaturen zunimmt, ist bei der Wärmeübertragung vor allem bei niedrigen Temperaturen eine geringe Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ im Wärmeübertrager wichtig, um die Entropieproduktion zu verringern.

$$\Delta \dot{S}_{\text{irr}} = \Delta \dot{S}_1 + \Delta \dot{S}_2 = \int \left(-\frac{d\dot{Q}}{T_1} + \frac{d\dot{Q}}{T_2} \right) = \int \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} d\dot{Q} > 0 \quad (2.1)$$

Nach Gleichung (2.2) kann die irreversible Entropieänderung nur durch Arbeit ausgeglichen werden. Sie ergibt sich aus der Kombination des ersten Hauptsatzes mit den Bilanzgrenzen des Kältekreislaufs und dem zweiten Hauptsatz zur Beschreibung der bei Temperatur T_u abgeführten Wärme. Gleichung (2.2) stellt die Abhängigkeit der insgesamt benötigten Leistung P_{ges} von den entstehenden Entropieströmen in den einzelnen Prozessabschnitten j dar. Bei realen Prozessen wie dem Linde-Verfahren wird die Leistung beispielsweise bei der Verdichtung dem Gesamtsystem zugeführt. Eine Verringerung der



(a) Reinstoff.



(b) Kältemittelgemisch.

Abbildung 2.1: Temperaturverlauf für Hochdruck- und Niederdruckstrom zweier Kältemittel über den Anteil der übertragenen Wärme im Wärmeübertrager des Linde-Verfahrens [15].

Summe der entstehenden Entropie reduziert folglich die benötigte Leistung und somit die benötigte Energie, was die Effizienz des Prozesses erhöht. [16, 17, 18]

$$P_{\text{ges}} = T_u \sum_j \Delta \dot{S}_{\text{irr},j} \quad (2.2)$$

Eine geringe Temperaturdifferenz im Wärmeübertrager hat jedoch einen negativen Einfluss auf die Wärmeübertragung. Da die Kinetik proportional von $\Delta \bar{T}$, also der mittleren Temperaturdifferenz zwischen den Fluiden im Wärmeübertrager, abhängt, verringert sich bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen der übertragene Wärmestrom mit Abnahme von $\Delta \bar{T}$ (Gleichung (2.3)). Der Wärmedurchgangskoeffizient wird mit k und die Wärmeübertragungsfläche mit A bezeichnet. Bei Fluiden mit weniger als drei Komponenten können Pinch-Points auftreten. Als Pinch-Point wird der Ort im Wärmeübertrager bezeichnet, an dem das prozesstechnisch vorgegebene minimale ΔT unterschritten wird. Es ist also ein Optimum der Temperaturdifferenz zu finden. Bei diesem Optimum muss ΔT groß genug sein, um Pinch-Points zu vermeiden, aber klein genug, um durch geringe Entropieproduktion eine hohe Effizienz des Prozesses zu gewährleisten.

$$\dot{Q} = kA\Delta \bar{T} \quad (2.3)$$

Die Temperaturdifferenz zwischen den Fluiden lässt sich über die Energiebilanz durch Anpassen der Kapazitätsströme \dot{C} einstellen. Diese setzen sich aus dem Produkt der Massenströme $\dot{m}_{1,2}$ der Fluide und deren massenspezifischen Wärmekapazität $c_{p,1,2}$ zusammen. Gleichung (2.4) drückt den übertragenen Wärmestrom in Abhängigkeit der Kapazitätsströme und der Temperaturänderung der Fluide zwischen Ein- und Austritt ($T'_F - T''_F$) aus. Die Verwendung von Kältemittelgemischen ermöglicht das Einstellen der Kapazitätsströme über eine Anpassung der stofflichen Zusammensetzung. Optimal ist dabei $\dot{C}_1 = \dot{C}_2$, da somit konstant ΔT_{min} aufrecht gehalten werden kann. [15, 19] In Abbildung 2.1b ist zu erkennen, dass für einen Anteil der übertragenen Wärme $\leq 0,3$ die Temperaturdifferenz nahezu konstant ist, was bedeutet, dass dort $\dot{C}_1 = \dot{C}_2$ gilt. In Abbildung 2.1a ist dies über die gesamte Länge nicht der Fall. Dies trägt maßgeblich zur Verringerung von $\Delta \dot{S}_{\text{irr}}$ und damit zur Effizienz des Prozesses bei der Verwendung des Kältemittelgemisches bei.

$$\dot{Q} = \dot{m}_1 c_{p,1} (T'_1 - T''_1) \quad (2.4a)$$

$$-\dot{Q} = \dot{m}_2 c_{p,2} (T'_2 - T''_2) \quad (2.4b)$$

Um die Zusammensetzung der Kältemittelgemische und damit die Kapazitätsströme hinsichtlich eines optimalen ΔT anpassen zu können, sind genaue Kenntnisse über den Wert von c_p der Kältemittelgemische, in den betrachteten Temperaturbereichen, von großer Bedeutung. Eine Möglichkeit c_p experimentell zu bestimmen wird in dieser Arbeit erläutert.

2.2 Thermodynamische Grundlagen und gängige

Messmethoden der Wärmekapazität

Die Wärmekapazität C beschreibt für Zustandsänderungen bei konstantem Volumen die Änderung der inneren Energie mit der Temperatur und für Zustandsänderungen bei konstantem Druck analog die Änderung der Enthalpie mit der Temperatur [17, 20].

Da das in dieser Arbeit eingesetzte Messprinzip der Bestimmung von c_p dient, werden im Folgenden der theoretische Hintergrund und Messmethoden der isobaren spezifischen Wärmekapazität erläutert. Aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik und der dazugehörigen Fundamentalgleichung, lässt sich c_p bei konstantem Druck nach Gleichung (2.5) über die Änderung der spezifische Enthalpie h ausdrücken, wobei e_{innen} die spezifische innere Energie und v das spezifische Volumen darstellt.

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial e_{\text{innen}}}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (2.5)$$

Nach Gleichung (2.5) gilt somit $c_p = f(p, T)$. Für reale Gase ist die spezifische Wärmekapazität also eine Funktion des Drucks und der Temperatur, für ideale Gase allerdings nur der Temperatur, da h und e_{innen} für ideale Gase druckunabhängig sind. Die spezifische Wärmekapazität idealer Gase c_p^0 lässt sich, abhängig von der Anzahl der Atome des Moleküls, über die Gaskonstante ausdrücken. [21, 22]

Der Zusammenhang zwischen der Wärmekapazität für ideale Gase und der für reale Gase lässt sich über die Clausiussche Differentialgleichung (Gleichung (2.6)) bestimmen. Gleichung (2.6) beschreibt die Änderung von c_p längs der Isotherme für einen kleinen Druckanstieg. Die Herleitung der Gleichung erfolgt aus den totalen Differentialen der Entropie in Verbindung mit dem Satz von Schwarz.

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \quad (2.6)$$

Durch Integrieren von Gleichung (2.6) entsteht ein Ausdruck für die spezifische Wärmekapazität des realen Gases (Gleichung (2.7)) in Abhängigkeit der spezifischen Wär-

mekapazität des idealen Gases. Das darin enthaltene spezifischen Volumens v wird mit Zustandsgleichungen abgeleitet. [20]

$$c_p = c_p^o - T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp \quad (2.7)$$

Neben der Verwendung von Zustandsgleichungen lässt sich die Wärmekapazität auch experimentell bestimmen.

Bei der Wärmeflusskalorimetrie wird c_p durch die Messung der Temperaturänderung aus der Energiebilanz bestimmt. Der Bilanzraum ist dabei ein isobares Fluid in einem durchströmten Rohr. Die Temperaturänderung zwischen Ein- und Austritt des Rohres wird durch einen Heizer verursacht, der dem Fluid einen Wärmestrom zuführt. Im einfachsten Beispiel, wie dem von Miyazawa et al. [23], wird lediglich der Wärmestrom \dot{Q} , der Massenstrom \dot{m} und die Temperatur des Fluids am Ein- bzw. Austritt (T_F' bzw. T_F'') gemessen. Der schematische Aufbau der Wärmeflusskalorimetrie ist mit dem Heizer und den beiden Temperaturmessstellen in Abbildung 2.2 dargestellt. Anhand der gemessenen Werte und der Energiebilanz um das Fluid (Gleichung (2.4a)) lässt sich c_p bestimmen.

Perkins et al. [24] bestimmen die isobare Wärmekapazität von Stickstoff aus der Messung der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit mit dem Heizdrahtverfahren. Dazu verwenden sie Gleichung (2.8) zur Berechnung von c_p in Abhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit \hat{a} , der Wärmeleitfähigkeit λ und der Dichte ρ .

$$c_p = \frac{\lambda}{\rho \hat{a}} \quad (2.8)$$

Für eine genaue Bestimmung von c_p wird eine hohe Präzision der Messung benötigt. Nach Masi [25] stellt diese eine große Herausforderung dar. Eine Methode, die eine Messung mit der geforderten Präzision verspricht, hat Grohmann [11] vorgestellt. Hierbei wird bei der Wärmeflusskalorimetrie der Einfluss von systematischen Abweichungen durch intrinsische Kalibrierung verringert. Diese Möglichkeit wird in dieser Arbeit angewandt und untersucht.

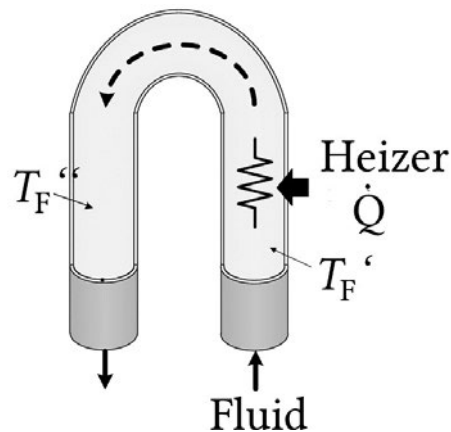


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Wärmeflusskalorimeters zur Bestimmung von c_p nach Miyazawa et al. [23].

2.3 Multi-Parameter Zustandsgleichungen

Zustandsgleichungen beschreiben die Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften eines Systems. Sie werden in einfachen Fällen ohne, meist aber mit Hilfe von Messdaten hergeleitet. Man verwendet Zustandsgleichungen beispielsweise, um reales Gasverhalten, das VLE oder die Wärmekapazität von Stoffen zu beschreiben. [20]

Auf die Multi-Parameter Zustandsgleichungen wird im Folgenden detailliert eingegangen, da sie zur Berechnung der Wärmekapazitäten der für diese Arbeit relevanten Gase in REFPROP [14] verwendet werden. Die Werte aus REFPROP dienen dabei den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit als Referenzwert.

Multi-Parameter Zustandsgleichungen Die Multi-Parameter Zustandsgleichungen beruhen auf verschiedenen Parametern, welche durch Fitting an experimentelle Daten ermittelt werden. Die gesuchten Eigenschaften eines Stoffes bzw. einer Phase lassen sich anschließend über die thermodynamischen Fundamentalgleichungen ausdrücken. Die innere Energie und die Enthalpie sind dabei schwierig zu verwenden, da die darin enthaltene Entropie nicht durch Messung bestimmt werden kann. Bei der Gibbs-Energie $G = f(T, p)$ bzw. der spezifischen Gibbs-Energie $g = f(T, p)$ und der Helmholtz-Energie $F = f(T, V)$ bzw. der spezifischen Helmholtz-Energie $f = f(T, \rho)$ können die Einflussgrößen gemessen werden. Da im Phasengleichgewicht T und p bei beiden Phasen identisch sind, ρ aber nicht, ist die Verwendung der Helmholtz-Energie bei zwei Phasen sinnvoller, um zwischen den Phasen differenzieren zu können. Durch die Abhängigkeit der systemgrößenunabhängigen intensiven Zustandsgrößen T und ρ ist f zur Bestimmung besser geeignet als F . Über die Differentiale von f lassen sich nun thermodynamische Eigenschaften wie beispielsweise

das thermodynamische Potential oder die Wärmekapazität ausdrücken. Die Wärmekapazität lässt sich somit basierend auf der Fundamentalgleichung der Helmholtz-Energie und Gleichung (2.5) als $c_p = T \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_p$ angeben. [26, 27]

Zur Beschreibung von Reinstoffen in REFPROP [14] wird Gleichung (2.9) verwendet. α ist darin die dimensionslose Größe von f und dabei in einen idealen Teil α^o und einen die Residuen beschreibenden Teil α^r separiert.

$$\frac{f}{\hat{R}T} = \alpha(\tau, \delta) = \alpha^o(\tau, \delta) + \alpha^r(\tau, \delta) \quad (2.9)$$

Die reduzierte Dichte δ wird durch ρ/ρ_{crit} angegeben und die reduzierte Temperatur τ durch T_{crit}/T . Der Index crit steht für den kritischen Punkt. Mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, der Fundamentalgleichung der Helmholtz-Energie und der idealen Gasgleichung drückt Gleichung (2.10) den idealen Teil α^o in der Gasphase aus.

$$\alpha^o(\delta, \tau) = h^o(\tau) - \hat{R}\tau - \tau s^o(\delta, \tau) \quad (2.10)$$

Die spezifische Enthalpie h^o und Entropie s^o lassen sich wie in Kapitel 2.2 gezeigt nach Gleichung (2.5) und der dazugehörigen analogen Gleichung für c_v ausdrücken. Dabei steht der Index „0“ für einen beliebigen Referenzzustand (Gleichung (2.11)). [28] Für einatomige ideale Gase wie Helium oder Neon besitzt c_p^o den konstanten Wert von $2,5 \hat{R}$, wobei \hat{R} die spezifische Gaskonstante angibt. [29].

$$\alpha^o(\delta, \tau) = \left[\int_{\tau_0}^{\tau} c_p^o d\tau + h_0^o \right] - \hat{R}\tau - \tau \left[\int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^o - \hat{R}}{\tau} d\tau - \hat{R} \ln \left(\frac{\delta}{\delta_0^o} \right) + s_0^o \right] \quad (2.11)$$

Der Unterschied zwischen idealem und realem Verhalten kann durch α^r beschrieben werden. Gleichung (2.12) gibt einen möglichen Ausdruck für den Residuenterm an. Der in Gleichung (2.12) beschriebene Residuenterm wird in REFPROP für Helium, Neon und Stickstoff verwendet. N_k, d_k, t_k, l_k sind Parameter, deren Wert durch Fitting an experimentelle Daten bzw. durch Regression ermittelt wurde.

$$\begin{aligned} \alpha^r(\tau, \delta) = & \sum_k N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} + \sum_k N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp(-\delta^{l_k}) \\ & + \sum_k N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp[-\eta_k(\delta - \epsilon_k)^2 - \beta_k(\tau - \gamma_k)^2] \end{aligned} \quad (2.12)$$

Bei den experimentellen Daten zur Bestimmung der Parameter N_k , d_k , t_k und l_k werden bevorzugt Messdaten der Dichte oder Dampfdruckmessung verwendet. Dies hat zur Folge, dass weitere wichtige Stoffeigenschaften wie die Wärmekapazität vergleichsweise schlecht von den Zustandsgleichungen wiedergegeben werden können. [10, 30]

So berichten Harvey et al. [29] beispielsweise, dass ihre Zustandsgleichung für kryogenes Helium eine Abweichung bis zu 3 % im Bezug auf die Wärmekapazität besitzt. Dahingegen betragen die Abweichungen der Dampfdrücke und der Dichten nur 0,2 %. Span et al. [30] legen ebenfalls die mangelnde Datenlage zur Bestimmung der Wärmekapazität ihrer Zustandsgleichung für Stickstoff und einer daraus folgenden Abweichung von bis zu 2 % dar. Die Abweichungen sind dabei auf experimentelle Daten der Wärmekapazität bezogen, welche bei Span et al. jedoch nur ca. 0,8 % aller zur Ermittlung der Zustandsgleichung verwendeten Datenpunkte ausmachen. Um zukünftig Zustandsgleichungen entwickeln zu können, die die Wärmekapazitäten noch genauer wiedergeben, ist eine umfangreichere experimentelle Datenlage wichtig. Diese ist für einen großen Temperatur- und Druckbereich und bei Fluidgemischen auch für variierte Zusammensetzungen zu erheben. Aus diesem Grund sind weitere genaue Messmethoden zur Verringerung der genannten Abweichungen der Wärmekapazität, wie sie bspw. in dieser Arbeit beschrieben werden, von großer Bedeutung.

2.4 Messtechnische Grundlagen und Begriffserklärung

Jede Messung ist prinzipiell mit einem Fehler behaftet, der seine Ursache in statistischen oder systematischen Abweichungen haben kann. Die Genauigkeit gibt dabei das Ausmaß der Übereinstimmung zwischen einem Messergebnis und dem wahren Wert der Messgröße an. Besonders bei kleinen Messgrößen sind genaue Messwerte von großer Bedeutung, da selbst kleine absolute Messfehler prozentual gesehen große Abweichungen zwischen Messergebnis und Messgröße ergeben.

Es sind in jedem Element einer Messkette Fehlerquellen zu finden, welche minimiert werden müssen. Die Messkette bildet dabei die Gesamtheit des Weges zwischen der Aufnahme der Messgröße bis zu deren Ausgabe. Sie stellt die Folge von Messgeräten oder -einrichtungen bis zur Bereitstellung des ausgegebenen Wertes dar. Ziel der Messkette ist, den (Mess-)Wert der Messgröße des Messobjekts zu bestimmen. Der Einfluss der Fehlerquellen auf den wahren Wert χ^* der Messgröße wird als Messfehler $F(\chi)$ bezeichnet und kann durch Gleichung (2.13) beschrieben werden. Der fehlerbehaftete gemessene Wert wird mit χ bezeichnet. [31, 32, 33]

$$\chi^* = \chi - F(\chi) \quad (2.13)$$

Abbildung 2.3 visualisiert die beiden unterschiedlichen Fehlertypen: statistische und systematische Fehler. Statistische Fehler werden durch nicht erfassbare und nicht beeinflussbare Änderungen des Messobjekts oder der Messkette verursacht. Bei verschiedenen Messungen derselben Messgröße werden dadurch immer unterschiedliche Werte gemessen. Die Streuung wird in Abbildung 2.3 durch den Kreis um den Mittelwert der gemessenen Werte dargestellt. Unter der Annahme, dass die Verteilung der statistischen Fehler rein zufällig geschieht, lassen sie sich mittels einer unendlich langen Messreihe vollständig eliminieren. In der Praxis ist diese Annahme jedoch nie gänzlich erfüllt. Bei einer Messreihe werden mehrfache Messungen derselben Messgröße bei gleichbleibenden Bedingungen durchgeführt und bei entsprechend hoher Anzahl an Messungen der arithmetische Mittelwert der Messgröße gebildet. [32, 33] Systematische Fehler sind im Gegensatz zu den statistischen Fehlern wiederholbar. Ein typischer systematischer Fehler ist der Offset, er beschreibt das bei einem Messwert Null gemessene Ausgangssignal [32]. Bei einer mehrfachen Messung derselben Messgröße unterscheiden sich die gemessenen Werte nur im Rahmen der statistischen Fehler, wobei die Abweichung, welche von den systematischen Fehlern verursacht wird, konstant bleibt. Demnach lassen sich systematische Fehler bei Kenntnis des wahren Werts der Messung und Reduzierung der statistischen Fehler bestimmen. [32, 33, 34] Eine Möglichkeit dies bei der Messung von Wärmekapazitäten anzuwenden stammt von Grohmann [11] und wird in dieser Arbeit untersucht.

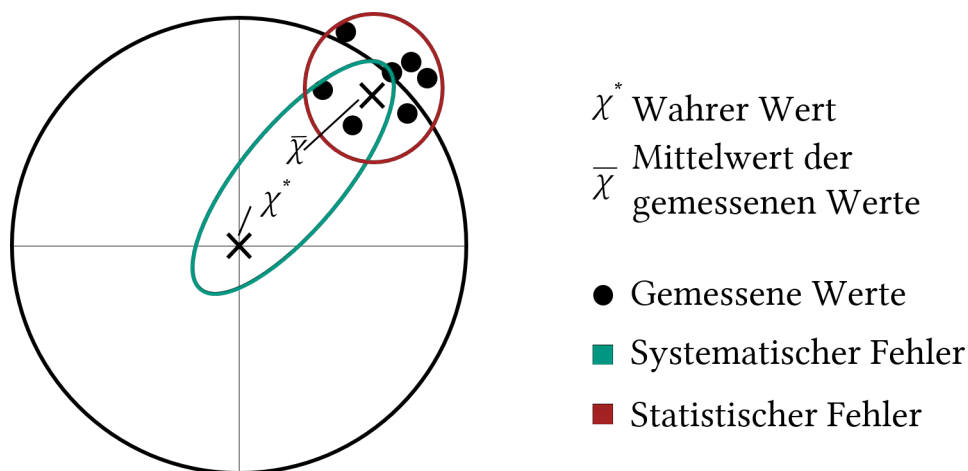


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Einflusses von systematischen und statistischen Fehlern auf einen Messwert nach Grohmann [11].

Bei der indirekten Messung messen Sensoren nicht den eigentlich zu bestimmenden Wert Y . Stattdessen wird eine Funktion f analog zu Gleichung (2.14) verwendet, um Y ausgehend von N Eingangsgrößen X_i mit $i=1,2,\dots,N$ zu ermitteln.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (2.14)$$

Ein Beispiel hierfür ist die Temperaturmessung mit Widerstandsthermometer (engl. Resistance Temperature Detector) (RTD), wobei der temperaturabhängige elektrische Widerstand gemessen wird. Die Funktion f wird als Kalibrierfunktion bezeichnet. Die Kalibrierfunktion wird durch Fitting der Messdaten an Referenzmessungen eines bekannten Systems oder durch bspw. lineare Interpolation des Messbereichs erstellt. Eine einfache Möglichkeit für das Fitting ist die Verwendung einer linearen Funktion. Bei Sensoren mit einer sehr genauen Kalibrierung sind die Funktionen komplizierter, so wird beispielsweise für Cernox[®]-Temperatursensoren das Chebychev-Polynom achter Ordnung verwendet.

2.5 Messunsicherheiten auf Basis des GUM

Nach dem GUM [13] ist das Ergebnis einer Messung lediglich eine Annäherung an den wahren Wert der zu messenden Größe und somit erst vollständig, wenn ein Wert der Unsicherheit angegeben ist. Des Weiteren sollen alle nötigen Spezifikationen (z.B. Temperatur oder Druck bei der Messung von Wärmekapazitäten) angegeben werden. Die Unsicherheit einer Messung darf nicht mit dem Fehler der Messung verwechselt werden. Die Unsicherheit ist ein Maß für den Bereich, der mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit den wahren Wert einer Messung enthält. Dahingegen gibt der Messfehler den Wert des Unterschieds zwischen gemessenem Wert und wahren Wert der Größe an. Bei den Unsicherheiten werden ebenfalls zwei Arten unterschieden, Typ A und Typ B, welche aber nicht gleichbedeutend mit den Begriffen „statistisch“ bzw. „systematisch“ sind. Die Standardunsicherheit des Typ A wird aus der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion, basierend auf einer beobachteten Häufigkeitsverteilung, erhalten. Die Standardunsicherheit des Typ B dagegen beruht auf einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion, welche durch anderweitige Quellen, wie bspw. Herstellerangaben zu Messgeräten oder Erfahrungswerten, bestimmt wird. [13, 35]

Die Unsicherheiten einer direkten und einer indirekten Messung werden unterschiedlich bestimmt. Im Folgenden wird diesbezüglich zunächst die Berechnung der Unsicherheit bei direkten Messungen und anschließend die Berechnung der Unsicherheit bei indirekten Messungen erläutert.

Unsicherheit bei direkter Messung Da nie der wahre Wert X einer Größe i ermittelt werden kann, werden die geschätzten Werte durch x_i ausgedrückt. Die kombinierte Standardunsicherheit u_c gibt die Gesamtheit der Unsicherheiten des Typ A und des Typ B an. Um u_c bestimmen zu können, müssen folglich zunächst die Unsicherheiten des Typ A und Typ B ermittelt werden [13, 36].

Bei Typ A-Unsicherheiten erlangt man den Wert für x_i aus dem arithmetischen Mittel \bar{X}_i der \hat{n} gemessenen Werte $X_{i,\hat{k}}$ (Gleichung (2.15)).

$$x_i = \bar{X}_i = \frac{1}{\hat{n}} \sum_{\hat{k}=1}^{\hat{n}} X_{i,\hat{k}} \quad (2.15)$$

Durch die Berechnung des arithmetischen Mittels kann anschließend die empirische Standardabweichung $\sigma(X_i)$ der Messungen ermittelt werden (Gleichung (2.16)).

$$\sigma(X_i) = \sqrt{\frac{1}{\hat{n} - 1} \sum_{\hat{k}=1}^{\hat{n}} (X_{i,\hat{k}} - \bar{X}_i)^2} \quad (2.16)$$

Die Typ A-Standardunsicherheit der Eingangsgröße X_i entspricht der empirische Standardabweichung des Mittelwerts $\sigma(\bar{X}_i)$ (Gleichung (2.17)), sie ist also ein Maß für die Abweichung des arithmetischen Mittels zum Erwartungswert. [13]

$$\sigma(\bar{X}_i) = \frac{\sigma(X_i)}{\sqrt{\hat{n}}} = u_A(x_i) \quad (2.17)$$

Bei Standardunsicherheiten des Typ B kann nicht auf die empirische Häufigkeitsverteilung zurückgegriffen werden. Häufig sind auch bei Herstellerangaben nicht alle nötigen Informationen bekannt. Deshalb wird die Verteilung meist als Rechteck- bzw. Gleich-Verteilung abgeschätzt. [36] Bei Rechteck- bzw. Gleich-Verteilung ist x_i , also der geschätzte Wert von X_i , der Mittelpunkt des Intervalls $\pm a$, das bspw. durch den Hersteller angegeben wird. Die Standardunsicherheit des Typ B u_B wird somit durch Gleichung (2.18) beschrieben.

$$u_B(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (2.18)$$

Die kombinierte Standardunsicherheit $u_C(x_i)$, also die Unsicherheit der Eingangsgröße, wird nun durch die Wurzel der Summe der einzelnen Unsicherheiten des Typ B und der Unsicherheit des Typ A bestimmt (Gleichung (2.19)). [13]

$$u_C(x_i) = \sqrt{u_A(x_i)^2 + \sum u_B(x_i)^2} \quad (2.19)$$

Unsicherheit bei indirekter Messung Zur Berechnung der Unsicherheit der durch indirekte Messung bestimmten Ausgangsgröße Y werden die Unsicherheiten der Eingangsgrößen X_i nach Gleichung (2.19) ermittelt. $u_C(y)$ lässt sich durch die Gaußsche Fehlerfortpflanzung aus $u(x_i)$ bestimmen. Damit ist $u_C(y)$ zusätzlich von den Sensitivitätskoeffizienten \hat{c}_i , welche nach Gleichung (2.20) den Betrag des Einflusses der Veränderung der Eingangsgröße x_i auf die Veränderung der Ausgangsgröße y beschreiben, abhängig. Die Sensitivitätskoeffizienten können entweder numerisch oder experimentell bestimmt werden. Ein Ausdruck für $u_C(y)$ ist somit durch Gleichung (2.21) gegeben. [13]

$$\hat{c}_i = \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \quad (2.20)$$

$$u_C(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N [\hat{c}_i u_C(x_i)]^2} \quad (2.21)$$

Um nun einen großen Teil der Werte der Verteilung in einem Intervall zusammenfassen zu können, muss für direkte und indirekte Messungen die kombinierte Standardunsicherheit mittels eines Erweiterungsfaktors K angepasst werden (Gleichung (2.22)). Die daraus resultierende erweiterte Unsicherheit wird mit U bezeichnet. Der Wert von K hängt von der gewünschten Größe des Intervalls ab, liegt aber meistens zwischen 2 und 3. Bei einer Normalverteilung bedeutet ein Erweiterungsfaktor von 2, dass das Vertrauensintervall 95,4 % beträgt. Dies bedeutet, dass sich der wahre Wert der Messung mit einer Wahrscheinlichkeit von 95,4 % im Bereich der angegebenen Unsicherheit befindet. Das Ergebnis der Messung wird folglich durch $y \pm U$ dargestellt. [13, 36]

$$U = K \cdot u_C(y) \quad (2.22)$$

3 Messprinzip zur Bestimmung der Wärmekapazität

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Messprinzip entspricht grundlegend dem der Wärmeflusskalorimetrie (vgl. Abschnitt 2.2). Dabei induziert ein Wärmeübertrager einen Wärmestrom in ein strömendes Fluid, der eine Temperaturerhöhung des Fluids bewirkt. Die Messgrößen dieses Vorgehens sind die Temperatur des Fluids vor dem Wärmeübertrager T_F' und nach dem Wärmeübertrager T_F'' , die Wandtemperatur am Wärmeübertrager T_W , der übertragene Wärmestrom \dot{Q} und der Massenstrom des Fluids \dot{m} . Der grundlegende Aufbau des Sensors ist in Abbildung 3.1 schematisch gezeigt. Der für diese Arbeit verwendete Wärmeübertrager ist ein elektrischer Heizer, was ein einfaches Vorgeben des konstanten Wärmestroms \dot{Q} ermöglicht. Demnach wird zur Bestimmung \dot{Q} die elektrische Leistung des Heizers gemessen.

Anders als in Abschnitt 2.2 erläutert, wird in dieser Arbeit also zusätzlich die Wandtemperatur am Heizer gemessen. Dies ermöglicht eine intrinsische Kalibrierung. Bei der

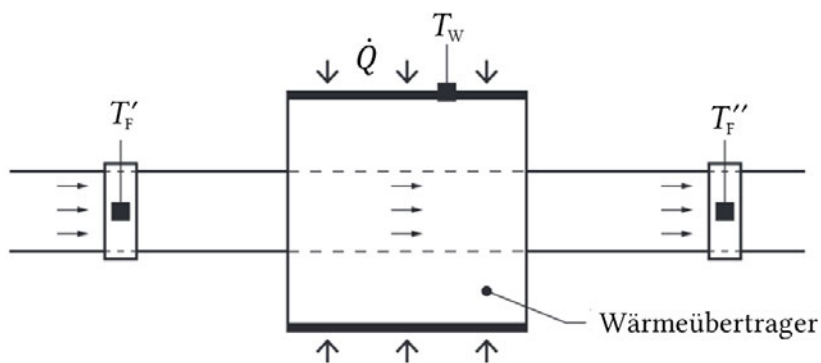


Abbildung 3.1: Grundlegender Aufbau des verwendeten Sensors [11].

intrinsischen Kalibrierung werden die Sensordaten nicht mit externen Referenzmessungen verglichen, sondern gegen sich selbst kalibriert [37]. Dies hat eine Messung von c_p mit geringeren Messfehlern als bei der herkömmlichen Wärmeflusskalorimetrie zur Folge. Grohmann [11] gibt eine Vorgehensweise der intrinsischen Kalibrierung des in Abbildung 3.1 gezeigten Sensors zur Messung des Massenstroms von Fluiden an. Im Rahmen dieser Arbeit wird aus dieser Vorgehensweise ein Ansatz zur Bestimmung der Wärmekapazität abgeleitet.

Die Methode von Grohmann beruht darauf, bei konstantem Massenstrom, die Wärmekapazität über zwei voneinander unabhängige Gleichungen (3.1) und (3.2) zu bestimmen. Gleichung (3.1) drückt dabei die Energiebilanz um das Fluid und Gleichung (3.2) die Kinetik der Wärmeübertragung aus. $\Delta T'$ beschreibt die Differenz ($T_W - T_F'$) und $\Delta T''$ äquivalent ($T_W - T_F''$). Daraus folgt der Ausdruck (3.3) für die mittlere Temperaturdifferenz ΔT_m im Sensor. Für die Kinetik wird also die im Vergleich zur herkömmlichen Wärmeflusskalorimetrie zusätzliche Messgröße T_W benötigt.

$$\dot{Q} = \dot{m} c_p (\Delta T' - \Delta T'') \quad (3.1)$$

$$\dot{Q} = kA \Delta T_m = \frac{1}{R_{\text{therm}}} \frac{\Delta T' - \Delta T''}{\ln \left(\frac{\Delta T'}{\Delta T''} \right)} \quad (3.2)$$

$$\Delta T_m = \frac{(\Delta T' - \Delta T'')}{\ln \left(\frac{\Delta T'}{\Delta T''} \right)} \quad (3.3)$$

Zur Berechnung von c_p folgt Zielgleichung (3.4a) direkt aus Umstellung von Gleichung (3.1) und Zielgleichung (3.4b) durch Einsetzen von Gleichung (3.1) in Gleichung (3.2) und durch Ersetzen von kA mit dem reziproken thermischen Widerstand $1/R_{\text{therm}}$. kA gibt das Produkt aus Wärmedurchgangskoeffizienten und der Wärmeaustauschfläche an. Gleichung (3.4a) und (3.4b) berechnen also dieselbe Wärmekapazität. Die Indizes α und β dienen der Unterscheidung der zur Bestimmung verwendeten Gleichungen. [11]

$$c_{p,\alpha} = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}(\Delta T' - \Delta T'')} \quad (3.4a)$$

$$c_{p,\beta} = \frac{1}{R_{\text{therm}} \dot{m} \ln \left(\frac{\Delta T'}{\Delta T''} \right)}. \quad (3.4b)$$

Messung Für die intrinsische Kalibrierung, werden verschiedene Messungen benötigt, die jeweils bei verschiedenen Wärmeströmen aufgezeichnet werden. Diese Messungen bei

unterschiedlichen Wärmeströmen werden als Messreihe bezeichnet. Die Wärmeströme müssen klein genug sein um zu gewährleisten, dass durch die resultierende Temperaturerhöhung der Wert von c_p nicht maßgeblich verändert wird. Es werden für jede Messung $n > 2$ Messreihen benötigt. Der Massenstrom wird für jede Messreihe konstant gehalten. In jeder Messreihe werden nach Erreichen des stationären Zustands die fünf Messgrößen (T_W , T'_F , T''_F , \dot{Q} und \dot{m}) \hat{n} -mal gemessen. Es gibt also für jede Messreihe \hat{n} Datenpunkte für jede Messgröße. Als Messpunkte wird der jeweilige Mittelwert der \hat{n} Datenpunkte jeder Messgröße bezeichnet. Durch die Bildung des Mittelwerts wird der Einfluss der statistischen Fehler auf die Messpunkte reduziert (vgl. Abschnitt 2.4). Die einzelnen Messpunkte der drei Temperaturen lassen sich zu $\Delta T'$ und $\Delta T''$ zusammenfassen. Mit den Temperaturdifferenzen folgen also die Eingangsgrößen $\Delta T'$, $\Delta T''$, \dot{Q} und \dot{m} für jede der n Messreihen. [11]

Thermischer Widerstand Der thermische Widerstand ist eine Funktion von \dot{Q} und ΔT_m und wird im betrachteten Temperaturbereich als konstant angenommen. Er besteht aus der Summe aller Teilwiderstände, also den thermisch-leitenden Widerständen, den Kontaktwiderständen, sowie dem durch die Strömung aufgeprägten konvektiven Widerstand. Die Ermittlung der einzelnen Teilwiderstände würde aufgrund zu treffender Annahmen zusätzliche Unsicherheiten in der Bestimmung der Wärmekapazität einbringen. Daher wird R_{therm} aus den Messdaten bestimmt. Der thermische Widerstand ist gegeben durch die Steigung der Funktion (3.5), welche sich aus Gleichung (3.2) ableitet. Für die hier geltende Annahme, dass R_{therm} konstant ist, kann die Funktion als Gerade mittels linearer Regression bestimmt werden, wobei b den Ordinatenabschnitt bezeichnet. [11]

$$\Delta T_m(\Delta T', \Delta T'') = R_{\text{therm}} \dot{Q} + b \quad (3.5)$$

Systematische Fehler Die statistischen Fehler der Messpunkte werden durch den Mittelwert der Datenpunkte reduziert. Wenn zusätzlich die Werte der systematischen Fehler bekannt sind, können die wahren Werte der Messpunkte aus den gemessenen Werten annähernd bestimmt werden. Ziel der intrinsischen Kalibrierung ist, die Werte der systematischen Fehler der Messgrößen durch eine numerische Auswertung herauszufinden. Dies geschieht bei der numerischen Auswertung ausgehend von Gleichung (2.13) über Gleichung (3.6a) - (3.6c). Dabei werden die Messpunkte χ verwendet. Mit $F(\chi)$ werden die Werte der systematischen Fehler und mit χ^* die fehlerfreien, wahren Werte bezeichnet. Der um den systematischen Fehler reduzierte Messpunkt entspricht also dem wahren Wert. Bei der intrinsischen Kalibrierung werden die Werte für $F(\Delta T')$, $F(\Delta T'')$ und $F(\dot{Q})$

bestimmt. Zwar wird \dot{m} auch experimentell gemessen und ist damit fehlerbehaftet, jedoch ist der Massenstrom über die Kapazitätsströme sowohl bei Gleichung (3.4a) als auch bei Gleichung (3.4b) linear mit c_p verknüpft. Da für die intrinsische Kalibrierung $c_{p,\alpha} = c_{p,\beta}$ gelten muss, kann $F(\dot{m})$ folglich nicht ermittelt werden. [11]

$$\Delta T'^* = \Delta T' - F(\Delta T') \quad (3.6a)$$

$$\Delta T''^* = \Delta T'' - F(\Delta T'') \quad (3.6b)$$

$$\dot{Q}^* = \dot{Q} - F(\dot{Q}) \quad (3.6c)$$

Numerische Auswertung Um die Werte von $F(\chi)$ zu bestimmen, muss die Zwangsbedingung $c_{p,\alpha} = c_{p,\beta}$ (=konst.) erfüllt sein. Dazu werden Gleichung (3.4a) und (3.4b) mit Gleichung (3.7) gleichgesetzt. Die Eingangsgrößen sind dabei die fehlerfreien, wahren Werte χ^* . Nach Gleichung (3.6) können diese über die Messpunkte χ ausgedrückt werden, welche um deren systematische Fehler $F(\chi)$ reduziert werden. Für $\hat{\sigma}_{c_p} = 0$ ist Gleichung (3.7) erfüllt. $\hat{\sigma}_{c_p}$ stellt also nach Gleichung (3.8) die Zielfunktion der numerischen Auswertung dar, welche es zu minimieren gilt. Die Minimierung geschieht numerisch durch Anpassung von $F(\Delta T')$, $F(\Delta T'')$ und $F(\dot{Q})$. Gleichung (3.8) drückt die kombinierte Standardabweichung von $c_{p,\alpha}$ und $c_{p,\beta}$ aus. Der Index h gibt eine der n Messreihen an, $m = 2n$ ist dementsprechend die gesamte Anzahl an berechneten Wärmekapazitäten (n -mal $c_{p,\alpha}$ und n -mal $c_{p,\beta}$). c_p stellt den Mittelwert aller m berechneten Wärmekapazitäten dar (Gleichung (3.9)). Gleichung (3.5) wird ebenfalls um die systematischen Fehler ergänzt und in die Minimierung eingepflegt. Das Ergebnis der numerischen Auswertung sind also die systematischen Fehler $F(\Delta T')$, $F(\Delta T'')$ und $F(\dot{Q})$, für die Gleichung (3.8) ein Minimum besitzt. [11, 37]

$$c_{p,\alpha}(\Delta T'^*, \Delta T''^*, \dot{Q}^*, \dot{m}^*) \stackrel{!}{=} c_{p,\beta}(\Delta T'^*, \Delta T''^*, \dot{Q}^*, \dot{m}^*) \quad (3.7)$$

$$\hat{\sigma}_{c_p} = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{h=1}^n \left[(c_{p,\alpha,h} - c_p)^2 + (c_{p,\beta,h} - c_p)^2 \right]} \quad (3.8)$$

$$c_p = \frac{\sum_{h=1}^n c_{p,\alpha,h} + c_{p,\beta,h}}{m} \quad (3.9)$$

4 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Die experimentelle Durchführung der in Kapitel 3 erläuterten Methode zur Bestimmung der Wärmekapazität findet am CryoPHAEQTS-Messstand des Instituts für Technische Thermodynamik und Kältetechnik statt. Im Folgenden soll der Versuchsaufbau des Versuchsstandes und der eingesetzte c_p -Sensor, sowie die Vorgehensweise bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten vorgestellt werden.

4.1 Versuchsaufbau des Messstandes CryoPHAEQTS

Der Phasengleichgewichtsmessstand CryoPHAEQTS (**cryogenic phase equilibria test stand**) wurde ursprünglich von Tamson [38] entwickelt und aufgebaut. In CryoPHAEQTS können Phasengleichgewichtsdaten von Reinstoffen oder Stoffgemischen bei kryogenen Bedingungen bestimmt werden. Dazu steht eine Phasengleichgewichtszelle, die bei Drücken bis 150 bar im Temperaturbereich zwischen 14 und 325 K betrieben werden kann, zur Verfügung. Die Anlage ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Kühlung der Kaltmasse erfolgt mit einem Pulse-Tube-Cryocooler (Pulsröhrenkühler) PT410 der Firma Cryomech [39]. Die Gleichgewichtszelle befindet sich im Inneren des Vakuumkryostats und ist von einem äußeren Aluminiumschild umgeben, welches thermisch mit der ersten Stufe des Cryocoolers verbunden ist. Die Messzelle wird durch die zweite Stufe des Cryocoolers gekühlt. [38] Um die Temperatur in der Zelle einstellen zu können, sind verschiedene Heizelemente verbaut. Die größte Heizleistung erfolgt über den Heizer J93, der direkt mit der zweiten Stufe des Cryocoolers verbunden und hinsichtlich der gewünschten Temperatur regelbar ist. Der Heizer wurde eigens für den Cryocooler des CryoPHAEQTS-Messstands entwickelt und besitzt eine maximale elektrische Leistung von 500 W. Aufgrund von Wärmeeintrag von außen liegt die Zelltemperatur knapp über der Temperatur der zweiten Stufe des Cryocoolers. Eine genauere Regelung der Zelltemperatur findet dementsprechend über die Heizer J74 und J75 statt.

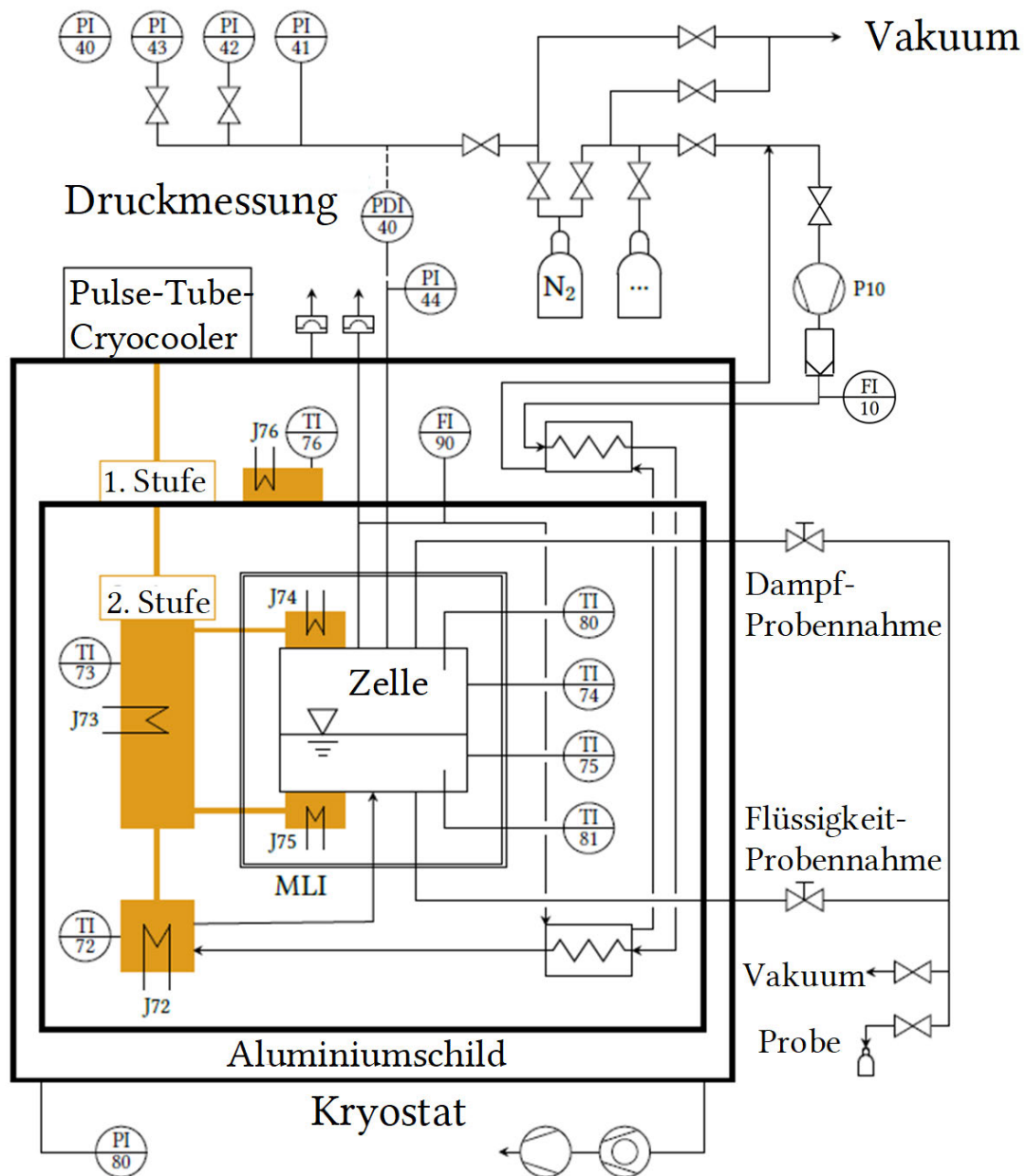


Abbildung 4.1: Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild von CryoPHAEQTS [38].

Heizer J74 und J75 sind am Boden und der Decke der Zelle montiert. Es handelt sich dabei um Thermofolie aus Polyamid des Typ HAP6944 von Minco. Die Temperatur der Zelle wird von vier Cernox[®]-Sensoren gemessen. TI80 bzw. TI81 sind Sensoren vom Typ Cernox[®] CX-1080-SD-HT-20L und TI74 bzw. TI75 vom Typ Cernox[®] CX-1070-AA-4L. Da die Temperatur in der Zelle T_Z jeweils in der Gasphase und in der Flüssigphase gemessen wird, wird für die Messzelltemperatur deren Mittelwert angenommen. Für T_Z gilt also: $T_Z = (T_{80} + T_{81})/2$. Der für die c_p Messung benötigte Sensor FI90 ist in der Rohrleitung der Gasphase oberhalb der Zelle installiert. Um ein schnelleres Einstellen des Phasengleichgewichts zu erreichen, bzw. um den in Kapitel 3 beschriebenen Massenstrom zur c_p Messung bereitzustellen, wird ein Gaszirkulator Z04-2500-1 der Firma Fink Chem + Tec GmbH (P10) verwendet. Dem Gaszirkulator ist ein Partikelfilter nachgeschaltet, welcher Verunreinigungen der Zelle durch Partikeln verhindern soll. Dabei handelt es sich um einen ultrareinen Gasfilter der Serie SCF von Swagelok. Der Gaszirkulator befördert einen maximalen Gas-Volumenstrom von 2700 L h^{-1} [40]. Der erzeugte Gasstrom F10 wird mit einem Coriolis-Massenstrom-Sensor M14 von Bronkhorst in einem Bereich von $0\text{-}5000 \text{ g h}^{-1}$ gemessen. Die Steuerung des Massenstroms erfolgt mit einem Frequenzumrichter bei einer maximalen Drehzahl von 50 Hz und zur Feinabstimmung durch Drosselung mit einem vor dem Zirkulator verbaute Nadelventil. Die Aufzeichnung aller Messdaten, sowie die Regelung der Temperatur und der Heizer geschieht mittels LabVIEW [41]. [38]

Temperatur Zum Erreichen der angestrebten Temperaturen, muss der externe Wärmeeintrag durch Konvektion und Strahlung auf die Messzelle bzw. den Kaltteil minimiert werden. Um die Wärmeleitung zwischen Kryostatwand (Umgebungstemperatur) und dem kalten Teil möglichst gering zu halten, befindet sich das kryogene System in einer Vakuumkammer. Im Vakuum herrscht ein Diskontinuum vor. Dies bedeutet, dass die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen, also die Länge, die das Teilchen bis zu einem Zusammenstoß mit einem anderen Teilchen zurücklegt, sehr groß ist im Vergleich zum Abstand zwischen den Wänden des Systems. Nach Tamson [38] ist der Bereich der freien Molekularbewegung im Kryostat von CryoPHAEQTS ab einem Druck von 10^{-4} mbar gegeben, wobei das tatsächlich erreichbare Vakuum 10^{-8} mbar beträgt.

Da der durch Strahlung übertragene Wärmefluss proportional zur Differenz der vierten Potenz von hoher Temperatur und niedriger Temperatur der Oberflächen ist, wird das Aluminiumschild im CryoPHAEQTS-Messstand durch den Cryocooler gekühlt. Die Temperatur des Aluminiumschilds beträgt durch Kontakt mit der ersten Stufe des Cryocoolers mindestens 70 K. Bei Messungen über 70 K, wird das Schild mit dem Heizer J76 auf die Zelltemperatur erwärmt. Somit reduziert sich die Temperaturdifferenz zwischen Messzelle

und Schild und damit auch der Wärmeeintrag durch Strahlung von außen. Um den Einfluss von Strahlung noch weiter zu reduzieren, sind alle Komponenten, die mit der zweiten Stufe des Cryocoolers gekühlt werden, zusätzlich mit Superisolierung (MLI) umgeben. [38]

Druck Der CryoPHAEQTS-Messstand ist für einen Druckbereich von 0-151 bar ausgelegt. Der Absolutdrucksensor PI44 misst den Druck in der Messzelle für den gesamten Druckbereich. PI44 ist außerhalb des Kryostatbehälters bei Umgebungsbedingungen installiert. Die Anbindung von PI44 an die Messzelle erfolgt über eine Kapillare. PI44 besitzt aufgrund des hohen Druckbereichs eine hohe typische Unsicherheit von ± 200 mbar und kann demnach nur für einen Richtwert des Drucks verwendet werden. Um die Unsicherheit bei der Druckmessung zu verringern, wird ein mit Stickstoff befüllbares Sekundärsystem verwendet. Dabei messen drei Drucksensoren PI43 (0-11 bar), PI42 (11-71 bar) und PI41 (71-151 bar) mit jeweils kleinerem Messbereich und dementsprechend kleinerer Unsicherheit den relativen Druck in diesem Sekundärsystem gegenüber der Umgebung. Der so gemessene Relativdruck wird mit dem Messwert des Umgebungsdrucks (PI40) auf den absoluten Druck umgerechnet. Ein Differenzdrucksensor (PDI40) misst den Druckunterschied zwischen Zelle und Sekundärsystem. PDI40 ist äquivalent zu PI44 außerhalb des Kryostatbehälters bei Umgebungsbedingungen installiert und über dieselbe Kapillare an die Messzelle angebunden. Der Differenzdrucksensor besitzt eine geringe typische Messunsicherheit von $< 0,1$ mbar für Differenzdrücke von ± 50 mbar.

Um den Druck in der Zelle zu messen wird der Druck im Sekundärsystem mit Stickstoff auf ± 50 mbar des Zelldrucks eingestellt. Über Gleichung 4.1 erfolgt mit dem absoluten Druck im Sekundärsystem und dem Differenzdruck die Umrechnung in den Zelldruck p_Z . [38]

$$p_Z = p_k + p_{PI40} - p_{PDI40} \quad k = PI41, PI42, PI43 \quad (4.1)$$

4.2 Sensor zur Bestimmung der Wärmekapazität

Im Folgenden soll zunächst der Aufbau des Sensors zur Bestimmung der Wärmekapazität bei kryogenen Bedingungen vorgestellt werden. Anschließend wird der im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene Einbau des Sensors in die bestehende Anlage beschrieben.

Der Sensor zur Messung des Massenstroms bzw. wie in dieser Arbeit zur Bestimmung der Wärmekapazität wird in Abbildung 4.1 mit FI90 und im weiteren Verlauf dieser Arbeit als c_p -Sensor bezeichnet.

Aufbau Der c_p -Sensor beruht auf dem in Kapitel 3 vorgestellten Aufbau eines kalorischen Massenstromsensors. Abbildung 4.2 zeigt den c_p -Sensor vor dem Einbau (oben) und nach dem Einbau (unten) in den CryoPHAEQTS-Messstand. Im eingebauten Zustand ist bereits ein Schild zur Reduzierung von Wärmestrahlung um den Sensor montiert. Der c_p -Sensor besteht aus einem durchströmten Rohr mit zwei Mischkammern und einer Heizstelle. Es ist in Abbildung 4.2 in Strömungsrichtung zunächst die Mischungskammer am Eintritt, dann die Heizstelle und anschließend die Mischungskammer am Austritt zu erkennen. Die Mischungskammern bewirken eine Homogenisierung der Strömung und damit eine Reduktion von Temperaturgradienten in radiale Richtung. Die Heizstelle enthält einen Kupferabschnitt mit Nut, in der der elektrische Heizleiter J92 liegt. Der elektrische Heizleiter liefert den für das Messprinzip benötigten Wärmestrom, der die Temperaturerhöhung des Fluids im c_p -Sensor verursacht. Er besitzt eine Länge von 227 mm und besteht aus acht beheizten Windungen. Die Nenn-Leistung beträgt 12,5 W bei einem Nenn-Strom von 2,12 A.

An den Mischungskammern und der Heizstelle ist jeweils ein Temperatursensor installiert. Mit TI91 wird der Temperatursensor am Eintritt, mit TI92 der Temperatursensor an der Heizstelle und mit TI93 der Temperatursensor am Austritt des c_p -Sensors bezeichnet. Die Abschnitte der Temperaturmessstellen sind aus Gründen der hohen thermischen Leitfähigkeit aus Kupfer (Cu-OFE R250) gefertigt. Dadurch wird gewährleistet, dass die Sensortemperatur annähernd der Fluidtemperatur entspricht. Das durchströmte Rohr des c_p -Sensors besteht aus 1.4571 Edelstahl mit einer Gesamtlänge von 330 mm, wobei die Dimension der Rohrleitung 5 mm x 0,5 mm (Außendurchmesser x Wandstärke) beträgt. Die Länge ist damit gering genug, um den Einbau im begrenzten Raum des Kryostaten gewährleisten zu können, aber trotzdem lang genug, um die Wärmeleitung zwischen Heizer und den Temperaturmessstellen am Ein- (TI91) und Austritt (TI93) zu minimieren. Der Abstand zwischen dem Heizer J92 und der Temperaturmessstelle am Austritt (100 mm) ist zudem größer als der zur Messstelle am Eintritt (40 mm). Aufgrund der Strömungsrichtung des Fluids ist der Wärmestrom, der die Temperaturmessstelle TI91 durch Leitung über die Rohrwand erreicht geringer, als der Wärmestrom der die Temperaturmessstelle TI93 erreicht. Durch den größeren Abstand zwischen Heizer und Austritt wird somit sichergestellt, dass der Wärmestrom, der Messstelle TI93 erreicht, ebenfalls gering ist. Zusätzlich wird die unerwünschte Längswärmeleitung durch den im Vergleich zu Kupfer thermisch schwach leitenden 1.4571 Edelstahl unterbunden.

Der c_p -Sensor besitzt eine Druckfestigkeit von bis zu 165 bar und eine Helium-Leckrate $< 1 \text{e} - 8 \text{ mbar l s}^{-1}$. [37, 42]

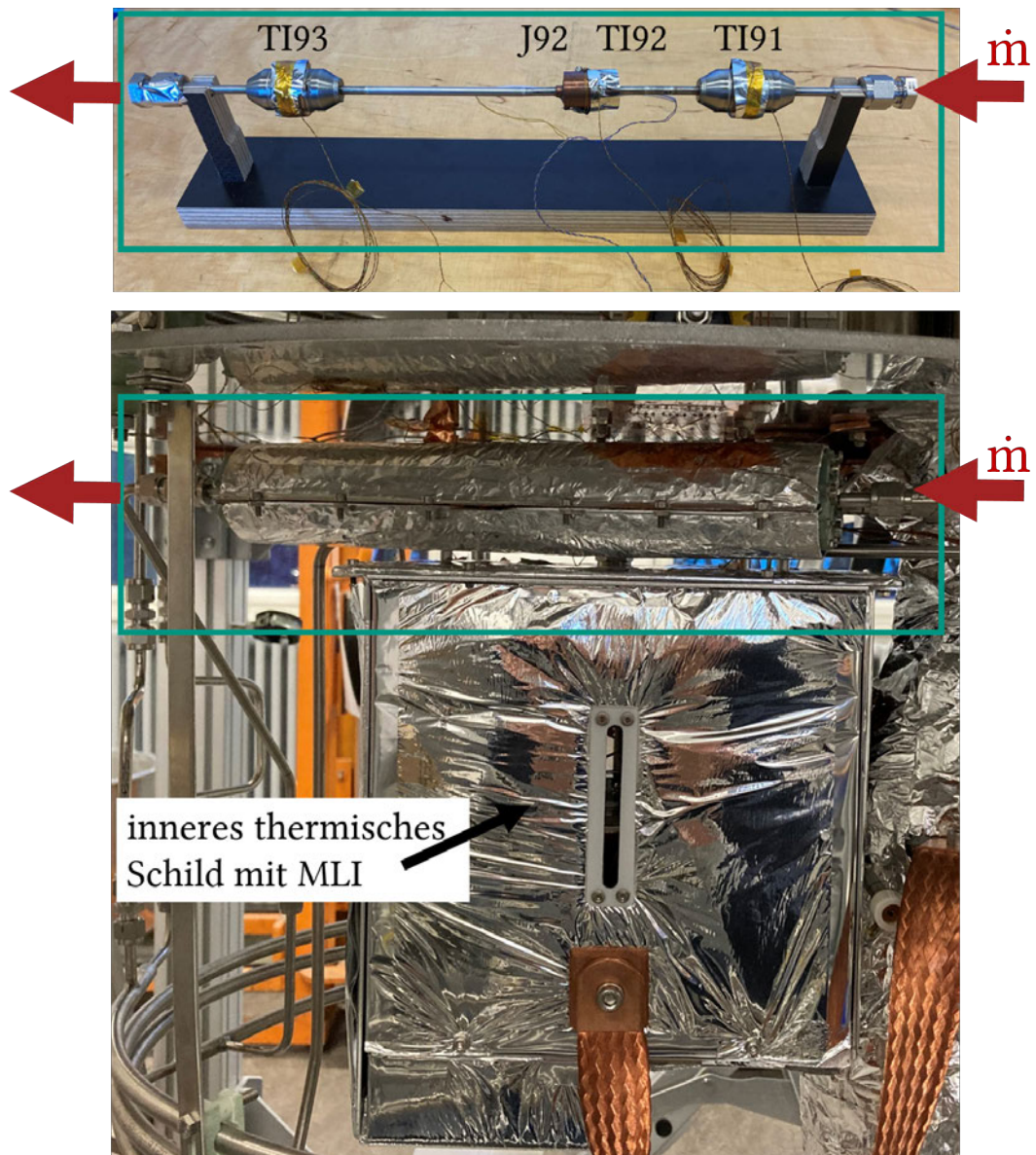


Abbildung 4.2: c_p -Sensor mit Temperatursensoren TI91, TI92, TI93 und Heizer J92 (oben) und montiert mit Schild in CryoPHAEQTS (unten).

Einbau und Sensorik Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst die Temperatursensoren an die dafür vorgesehenen Stellen des im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen c_p -Sensors angebracht. Im Anschluss wurde der c_p -Sensor in den Versuchsstand montiert. Er befindet sich oberhalb der Gleichgewichtszelle und wird von der Gasphase nach der Gleichgewichtszelle durchströmt. Um den Einfluss von Wärmestrahlung auf den c_p -Sensor zu verringern, ist dieser von einem thermischen Schild umgeben (siehe Abbildung 4.2 unten). Das Schild ist an der ersten Stufe des Cryocoolers thermisch angebunden. Das Aluminiumschild um den Kaltteil des Messstandes, sowie der Kryostatbehälter von CryoPHAEQTS sind in Abbildung 4.2 noch nicht montiert. Bei den eingesetzten Temperatursensoren handelt es sich um Cernox[®]-Sensoren des Typ 1070-SD-HT-4L, also um Dünnschicht-Widerstandssensoren (engl. RTD) aus ZrN/ZrO. Diese haben für einen Temperaturbereich von ca. 3-50 K die höchste Genauigkeit, können aber bis 325 K verwendet werden. Bei den im c_p -Sensor verbauten Temperatursensoren handelt es sich um die SD-Variante der Cernox[®]-Sensoren. Diese besitzen aufgrund der kompakten Bauweise eine geringe Ansprechzeit und haben in den dafür vorgesehenen Messstellen eine gute thermische Anbindung. [37] Durch die Anbringung der Temperatursensoren in thermisch leitendem Apiezon N Vakuumfett und Anpressung durch eine Feder, ist von einer ausreichend hohen thermischen Kontaktierung auszugehen. Somit kann angenommen werden, dass die von den Sensoren gemessene Temperatur in guter Näherung der Fluidtemperatur entspricht. [43]. Aus Gründen der besseren Verständlichkeit werden die Größen T_F' und T_F'' als Fluidtemperatur bezeichnet, wobei sie eigentlich die Wand- bzw. Sensortemperatur beschreiben.

Um Wärmeeinträge von außen durch die Kabel zu reduzieren, werden die Kabel der Temperatursensoren durch Anbindung an gekühlte Komponenten thermisch verankert. Dazu sind sie über Anbindung an das Aluminiumschild mit der ersten Stufe des Cryocoolers verbunden. Die Verbindung geschieht über eine Kupferplatte, welche am Aluminiumschild angebracht ist. Da das Aluminiumschild in der Regel eine höhere Temperatur als die Messstellen des c_p -Sensors besitzt, sind die Kabel der Temperatursensoren zusätzlich thermisch an den Kupferblöcken der jeweiligen Messstelle angebunden und mit Kaptonband und Aluminiumklebeband fixiert (siehe Abbildung 4.2 oben). Zusätzlich verringert die thermische Verankerung den Einfluss der Selbsterwärmung der Temperatursensoren, welche in Folge des elektrischen Stroms und des hohen elektrischen Widerstandes durch die ohmsche Wärme auftritt. Neben der thermischen Verankerung, kann der Einfluss der Selbsterwärmung durch geringe Stromstärken reduziert werden. [31] Für die Kabel der Temperatursensoren werden AWG36 Kabel von Lakeshore verwendet. Sie bestehen aus einer Phosphor-Bronze-Legierung und müssen aufgrund des hohen thermischen Wider-

stands lediglich mit einer geringen Länge thermisch verankert werden [43].

Durch den fließenden Strom in den Kabeln entstehen elektromagnetische Felder, welche Störungen und Interferenzen verursachen [31]. Zur Reduktion der Aufnahme des elektromagnetischen Rauschens sind die Kabel paarweise verdreht. Um weitere Messunsicherheiten zu verringern, wird bei den Temperatursensoren und dem Heizer die Vierleitermethode verwendet. [16, 43] Die Auslesung des Ausgangssignals ist die Spannung und wird über den Temperatur Monitor 224 der Firma Lakeshore durchgeführt, welcher die Daten an die Software LabVIEW [41] überträgt.

Die Bestromung des Heizleiters J92 erfolgt ausgehend von einer Präzisionsstromquelle des Typ B2900A von Keysight. Die Steuerung des anliegenden Stroms und damit der dem Fluid zugeführten elektrischen Heizleistung erfolgt durch Vorgabe in LabVIEW.

4.3 Experimentelle Vorgehensweise

Im Folgenden wird auf die Versuchsdurchführung der Messung der Wärmekapazität mit dem zuvor erläuterten c_p -Sensor eingegangen. Vor Inbetriebnahme wird der Kryostat zunächst evakuiert. Dazu wird die Vorvakuumpumpe des Typ TRIVAC D 16 BCS von Leybold und anschließend die Turbomolekularpumpe des Typ TURBOLAB 350 von Leybold in Betrieb genommen, welche einen absoluten Druck von bis zu 10^{-8} mbar erzeugen.

Während des Evakuierens des Kryostats wird die Zelle inklusive der Rohrleitungen mit dem zu vermessenden Gas gespült, um Spuren von Fremdgasen vorangegangener Messungen zu entfernen. Anschließend wird das System ebenfalls evakuiert. Dafür wird die Vakuumpumpe des Typ EEDA 80L/4A von EMOD verwendet.

Ab einem Druck von 10^{-5} mbar im Kryostat kann der Cryocooler und das LabVIEW-Programm zur Regelung der Temperatur gestartet werden und darin die angestrebte Temperatur des Cryocoolers eingestellt werden. Wie in Abschnitt 4.1 erläutert, wird lediglich die Temperatur der zweiten Stufe des Cryocoolers und die der Gleichgewichtszelle, nicht aber die Temperatur im c_p -Sensor geregelt. Demnach besitzt der c_p -Sensor aufgrund von Wärmeeintrag von außen eine höhere Temperatur als die Gleichgewichtszelle. Deshalb muss die Zelltemperatur auf wenige Kelvin unter der angestrebten Messtemperatur im c_p -Sensor geregelt werden. So hat sich im Rahmen einer Messung bei einer Temperatur der ersten Stufe des Cryocoolers von 40 K eine Temperaturdifferenz zum c_p -Sensor von 3 K ergeben.

Sobald die Zieltemperatur im c_p -Sensor erreicht ist, wird das zu messende Gas in das System eingeleitet. Hierfür wird das Gas aus einer Druckflasche durch ein Nadelventil dosiert, bis der vorgesehene Druck im Messsystem erreicht ist.

Daraufhin wird der Stickstoffdruck im Sekundärsystem der Druckmessung erhöht, bis der Differenzdruck zum Zelldruck innerhalb einer Toleranz von ± 50 mbar liegt. Dies erfolgt durch Zugabe von Stickstoff aus einer Druckflasche mittels eines Nadelventils. [38]

Zur Messung der Wärmekapazität nach dem Messprinzip von Grohmann [11] wird ein definierter Gasmassenstrom benötigt. Dieser wird vom Gaszirkulator (P10) gefördert. Eine genaue Regelung des Massenstroms ist im CryoPHAEQTS-Messstand nicht möglich. Die Einstellung des Massenstroms erfolgt durch Anpassung der Drehzahl des Gaszirkulators über den Frequenzumrichter. Zur Feinabstimmung kann der Druckverlust im System manuell über das vor dem Gaszirkulator verbaute Nadelventil erhöht werden.

Ziel der Messungen ist eine Heizrampe bestehend aus verschiedenen Heizstufen, bei denen jeweils mit einer unterschiedlichen Heizleistung gemessen wird. Die Heizstufen entsprechen den Messpunkten aus Kapitel 3. Die Messgrößen sind T_W , T_F' , T_F'' , \dot{Q} und \dot{m} . Vor jeder Heizrampe wird eine Nullmessung mit $\dot{Q} = 0$ W durchgeführt. Diese dient dazu, den Offset zwischen den drei Temperatursensoren TI91, TI92 und TI93 zu bestimmen, damit dieser bei der späteren Datenauswertung herausgerechnet werden kann. Abbildung 4.3 zeigt beispielhaft die Temperaturverläufe von T_F' , T_W und T_F'' bei einer Nullmessung mit Stickstoff. In dieser Abbildung sind die Offsets zwischen TI93 und TI91 ($\Delta T_0'$) und zwischen TI92 und TI93 ($\Delta T_0''$) beispielhaft für einen bestimmten Zeitpunkt eingetragen. Da die Temperaturen parallel verlaufen, kann davon ausgegangen werden, dass die Offsets zu jedem Zeitpunkt annähernd identisch sind. Um dennoch mögliche Abweichungen zu reduzieren, werden bei den Messungen die Offsets aus den Messpunkten, also den gemittelten Datenpunkten, bestimmt. Es ist zu erkennen, dass der stationäre Zustand bei diesem Beispiel noch nicht erreicht wurde, da sich die Temperaturen mit fortlaufender Anzahl an Datenpunkten verändern.

Eine Heizrampe besteht aus n Heizstufen bei n unterschiedlichen Heizleistungen. Bei jeder Heizstufe werden die Messgrößen \hat{n} -fach gemessen und daraus der Mittelwert gebildet. Der Mittelwert der \hat{n} Datenpunkte wird als Messpunkt bezeichnet. Somit entspricht eine Heizstufe einem Messpunkt. Die Aufzeichnung der Datenpunkte geschieht in einem messtechnisch bedingten Zeitintervall von ca. 4,5 Sekunden. Bei einem Messpunkt mit 400 Datenpunkten beträgt die Messzeit somit ca. 30 Minuten. Die Aufzeichnung der Messdaten erfolgt mit LabVIEW [41] und wird als TDMS-Datei gespeichert. Abbildung 4.4 zeigt den Verlauf der Temperaturen T_F' , T_W und T_F'' über die verschiedenen Wärmeströme einer Heizrampe. Der Offset wurde dabei schon korrigiert, was an der Übereinstimmung der drei

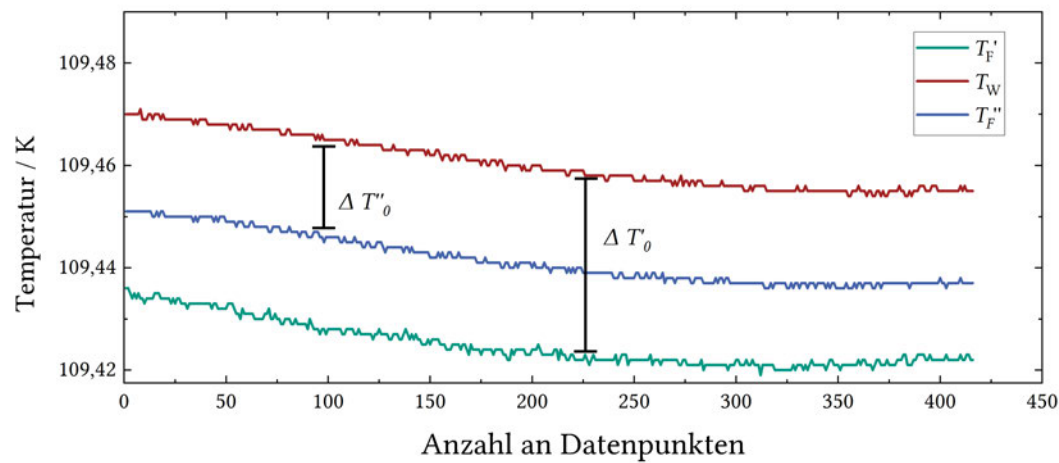


Abbildung 4.3: Nullmessung der drei Temperaturen im c_p -Sensor mit deren Offset $\Delta T'_0$ und $\Delta T''_0$.

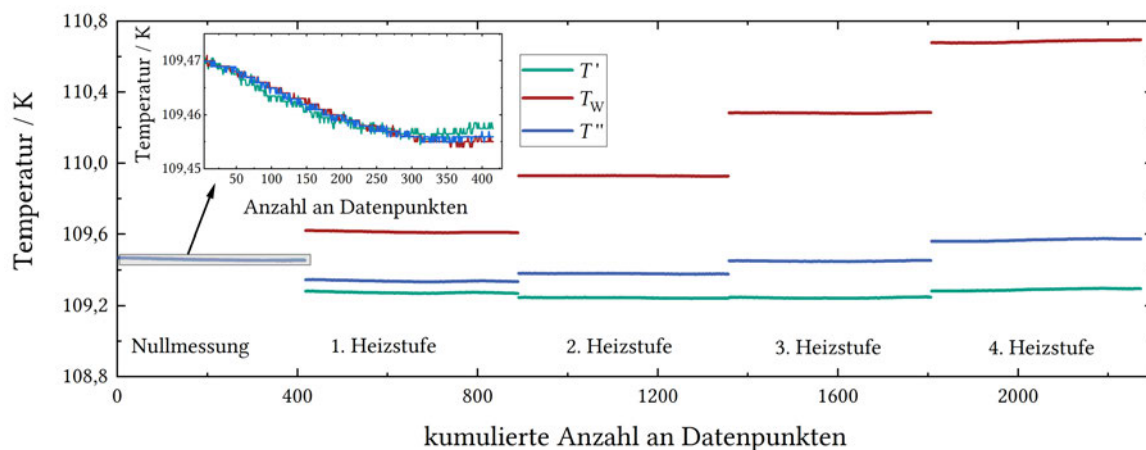


Abbildung 4.4: Mit Stickstoff gemessene Heizrampe bestehend aus vier Heizstufen und der Nullmessung für T'_F , T'_F , und T_W .

Temperaturen bei der Nullmessung zu erkennen ist. Die Temperaturdifferenzen werden mit zunehmender Heizstufenanzahl größer, da für jede weitere Heizstufe die Heizleistung erhöht wurde. Die Heizleistung, also der dem Fluid zugeführte Wärmestrom, wird ebenfalls über LabVIEW vorgegeben. Ihre Größe sollte dabei so klein wie möglich sein, um einen hohen Wärmeeintrag in das kryogene System zu vermeiden und um den thermodynamischen Zustand des Fluids nicht maßgeblich zu verändern, aber gleichzeitig groß genug, um eine größere Temperaturerhöhung als das Rauschen der Temperaturmessstellen zu gewährleisten.

Anhand der hier beschriebenen Messgrößen ist anschließend die Bestimmung der Wärmekapazität mit der in Kapitel 3 erläuterten Vorgehensweise möglich.

4.4 Messunsicherheit der Wärmekapazität

Alle in dieser Arbeit angegebenen Messunsicherheiten werden mit der in Abschnitt 2.5 vorgestellten Methode nach dem GUM [13] bestimmt. Da die Wärmekapazität nicht direkt gemessen werden kann, muss deren Unsicherheit, wie in Gleichung (2.21) beschrieben, in Abhängigkeit der Unsicherheiten der Eingangsgrößen (Index i) und der jeweiligen Sensitivitätskoeffizienten \hat{c}_i bestimmt werden. Die Ermittlung der Unsicherheiten der Eingangsgrößen wird in Kapitel B im Anhang nach Tamson [38] erläutert. Die Bestimmung der Sensitivitätskoeffizienten geschieht nach der Gaußschen-Fehlerfortpflanzung, über die partiellen Ableitungen der Wärmekapazität nach der jeweiligen Eingangsgröße [13]. Zunächst wird die Unsicherheit von $c_{p,\alpha}$ und $c_{p,\beta}$ für jeden Messpunkt bestimmt und anschließend durch erneute Fehlerfortpflanzung von Gleichung (3.9) die Unsicherheit der gemittelten Wärmekapazität c_p bestimmt. Für T_{91} , T_{92} und T_{93} werden hier und im Folgenden die allgemeinen Ausdrücke T'_F , T''_F und T_W verwendet. Für alle erweiterten kombinierten Unsicherheiten wird in dieser Arbeit der Erweiterungsfaktor $K = 2$ gewählt, und falls nötig die Angaben der Hersteller zur Unsicherheit auf diesen Wert normiert.

Der Einfluss der Veränderung der Eingangsgröße auf die Veränderung der Ausgangsgröße wird durch die Sensitivitätskoeffizienten der Eingangsgröße ausgedrückt. Nach dem in Kapitel 3 beschriebenen Messprinzip setzt sich die Wärmekapazität einer Heizrampe aus den Wärmekapazitäten $c_{p,\alpha}$ und $c_{p,\beta}$ der Heizstufen zusammen. Die für die Wärmekapazität $c_{p,\alpha}$ relevanten Sensitivitätskoeffizienten berechnen sich aus dem Betrag der partiellen Ableitungen von Gleichung (3.1) nach den Eingangsgrößen T'_F , T''_F , \dot{Q} und \dot{m} . Zwar steckt in $\Delta T'$ und $\Delta T''$ auch die Wandtemperatur T_W , diese entfällt jedoch durch die beiden Differenzen. Die Sensitivitätskoeffizienten sind für die jeweiligen Eingangsgrößen in Tabelle 4.1 dargestellt.

Die für die Wärmekapazität $c_{p,\beta}$ relevanten Sensitivitätskoeffizienten sich aus den partiellen Ableitungen von Gleichung (3.2) nach den Eingangsgrößen T'_F , T''_F , T_W und \dot{m} . Hier gibt es im Vergleich zu $c_{p,\alpha}$ mit T_W eine zusätzliche Eingangsgröße, da diese durch den Quotienten im Logarithmus nicht weg fällt. Da R_{therm} lediglich durch lineares Fitting an

Tabelle 4.1: Eingangsgrößen und Sensitivitätskoeffizienten zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit von $c_{p,\alpha}$.

Eingangsgröße	T'_F	T''_F	\dot{Q}	\dot{m}
Sensitivitätskoeffizienten	$\frac{\dot{Q}}{\dot{m}} \frac{1}{(T'_F - T''_F)^2}$	$-\frac{\dot{Q}}{\dot{m}} \frac{1}{(T'_F - T''_F)^2}$	$\frac{1}{\dot{m}} \frac{-1}{(T'_F - T''_F)}$	$\frac{-\dot{Q}}{\dot{m}^2} \frac{1}{(T'_F - T''_F)}$

eine Messreihe und somit nicht für einzelne Messpunkte bestimmt werden kann, wird es bei den partiellen Ableitungen als konstant angenommen. Damit entfällt der Einfluss von \dot{Q} als Eingangsgröße auf die Unsicherheit von $c_{p,\beta}$. Die Sensitivitätskoeffizienten von $c_{p,\beta}$ sind für die jeweiligen Eingangsgrößen in Tabelle 4.2 dargestellt.

Für jede der n Heizstufen (Index h) lassen sich durch Gleichung (4.2a) und (4.2b) die kombinierten Unsicherheiten $u_C(c_{p,\alpha,h})$ und $u_C(c_{p,\beta,h})$ bestimmen.

$$u_C(c_{p,\alpha,h}) = \sqrt{(\hat{c}_{T'_{F,h}} u_C(T'_{F,h}))^2 + (\hat{c}_{T''_{F,h}} u_C(T''_{F,h}))^2 + (\hat{c}_{\dot{Q}_h} u_C(\dot{Q}_h))^2 + (\hat{c}_{\dot{m}_h} u_C(\dot{m}_h))^2} \quad (4.2a)$$

$$u_C(c_{p,\beta,h}) = \sqrt{(\hat{c}_{T'_{F,h}} u_C(T'_{F,h}))^2 + (\hat{c}_{T''_{F,h}} u_C(T''_{F,h}))^2 + (\hat{c}_{T_{W,h}} u_C(T_{W,h}))^2 + (\hat{c}_{\dot{m}_h} u_C(\dot{m}_h))^2} \quad (4.2b)$$

Um nun die kombinierte Unsicherheit der gemittelten Wärmekapazität $u_C(c_p)$ zu berechnen, müssen ebenfalls die partiellen Ableitungen von Gleichung (3.9) nach $c_{p,\alpha,h}$ und $c_{p,\beta,h}$ hergeleitet werden. Für sie gilt Gleichung (4.3), wobei m der doppelten Anzahl an n Heizstufen entspricht ($m = 2n$, vgl. Kapitel 3).

$$\hat{c}_{c_{p,\alpha,h}} = \frac{1}{m} = \hat{c}_{c_{p,\beta,h}} \quad (4.3)$$

Ausgehend von Gleichung (2.21) lässt sich äquivalent zu Gleichung (4.2a) und (4.2b) $u_C(c_p)$ durch Gleichung (4.4) und daraus folgend die erweiterte Unsicherheit der gemittelten Wärmekapazität $U(c_p)$ mit dem Erweiterungsfaktor K durch Gleichung (4.5) ausdrücken.

$$u_C(c_p) = \sqrt{\sum_{h=1}^n (\hat{c}_{c_{p,\alpha,h}} u_C(c_{p,\alpha,h}))^2 + \sum_{h=1}^n (\hat{c}_{c_{p,\beta,h}} u_C(c_{p,\beta,h}))^2} \quad (4.4)$$

$$U(c_p) = K u_C(c_p) \quad (4.5)$$

Tabelle 4.2: Eingangsgrößen und Sensitivitätskoeffizienten zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit von $c_{p,\beta}$.

Eingangsgröße	T'_F	T''_F	T_W	\dot{m}
Sensitivitätskoeffizienten	$\frac{1/R_{\text{therm}}}{\dot{m} \Delta T' \ln^2\left(\frac{\Delta T'}{\Delta T''}\right)}$	$\frac{-1/R_{\text{therm}}}{\dot{m} \Delta T'' \ln^2\left(\frac{\Delta T'}{\Delta T''}\right)}$	$\frac{-(\Delta T'' - \Delta T')/R_{\text{therm}}}{\dot{m} \Delta T' \Delta T'' \ln^2\left(\frac{\Delta T'}{\Delta T''}\right)}$	$\frac{-1/R_{\text{therm}}}{\dot{m}^2 \ln\left(\frac{\Delta T'}{\Delta T''}\right)}$

5 Datenanalyse und Diskussion

Die numerische Auswertung der in Kapitel 3 vorgestellten Methode zur Bestimmung von systematischen Messfehlern wurde im Rahmen dieser Arbeit in der Software Mathematica [44] implementiert. Um die Funktionalität der numerischen Auswertung zu testen, werden zunächst theoretische Datensätze verwendet. Diese theoretischen Datensätze wurden nicht gemessen, sondern durch Vorgabe definierter Eingangsgrößen berechnet. Anschließend wird die numerische Auswertung auf experimentelle Messdaten angewandt, die am CryoPHAEQTS-Messstand erzeugt wurden.

Abbildung 5.1 zeigt schematisch die Vorgehensweise der Datenanalyse der theoretischen Datensätze und der experimentellen Messwerte. In den ersten beiden Schritten werden die theoretischen, fehlerfreien Datensätze erzeugt und mit theoretischen systematischen Fehlern versehen. Die somit fehlerbehafteten theoretischen Datensätze entsprechen den Messreihen einer experimentellen Messung. Ein theoretischer Datensatz entspricht also für die Bestimmung der Wärmekapazität einer Heizrampe. Analog entspricht eine experimentelle Messreihe ebenfalls einer Heizrampe. Das weitere Vorgehen ist dementsprechend für die theoretischen Datensätze und die Messreihen identisch. Die Nomenklatur folgt dabei Tabelle 5.1. Mit den fehlerbehafteten Werten wird die fehlerbehaftete Wärmekapazität c_p^0 aus Gleichung (3.9) berechnet. Durch die numerische Auswertung lassen sich die systematischen Fehler $F(\chi)$ der Eingangsgrößen χ bestimmen. Der um die systematischen Fehler korrigierte Wert der Wärmekapazität wird mit c_p bezeichnet. Dahingegen ist c_p^* der (fehlerfreie) Referenzwert, der bei den theoretischen Datensätzen vorgegeben wird und bei den Messwerten aus REFPROP [14] stammt. Der mit REFPROP bestimmte Wert von c_p^* ist dabei jedoch nicht fehlerfrei. Er wird aufgrund einer einheitlichen Nomenklatur für die theoretischen Datensätze und die experimentellen Messdaten dennoch so bezeichnet.

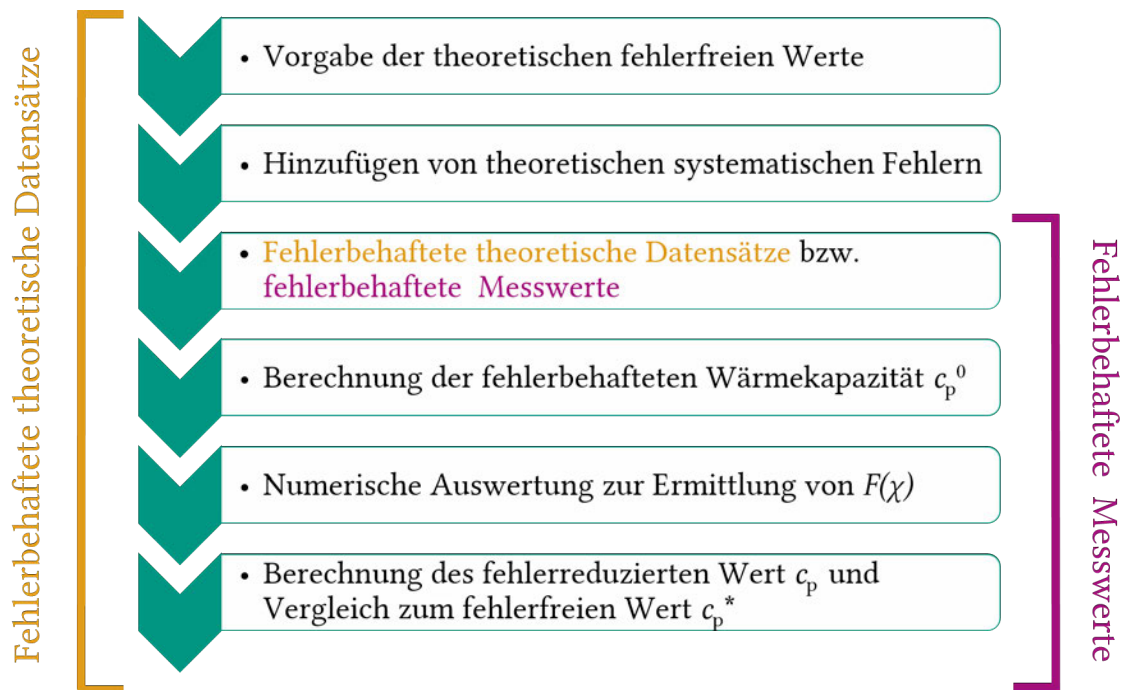


Abbildung 5.1: Schema zur Vorgehensweise der Datenanalyse der theoretischen Datensätze und der experimentellen Messwerte.

Tabelle 5.1: Nomenklatur zur Unterscheidung der Symbole der Wärmekapazität.

Symbol	Beschreibung
c_p^0	Vor der numerischen Auswertung mit den fehlerbehafteten Rohdaten der Eingangsgrößen nach Gleichung (3.9) berechnet
c_p	Nach der numerischen Auswertung mit den fehlerreduzierten Eingangsgrößen nach Gleichung (3.9) berechnet
c_p^*	Referenzwert. Entspricht dem theoretisch vorgegebenen, fehlerfreien Wert oder dem Wert aus REFPROP [14].
c_p^o	Wärmekapazität eines idealen Gases

Gleichung (5.1) dient der Verdeutlichung der Unterscheidung der Nomenklatur der Wärmekapazitäten.

Die fehlerbehaftete Wärmekapazität c_p^0 wird mit den fehlerbehafteten Eingangsgrößen, also ohne vorherige numerische Auswertung, berechnet.

Die fehlerreduzierte Wärmekapazität c_p wird mit den um die systematischen Fehler reduzierten Eingangsgrößen, also mit vorheriger numerischen Auswertung, berechnet.

Die fehlerreduzierte Wärmekapazität c_p soll dem fehlerfreien Referenzwert c_p^* entsprechen.

Die Funktion f entspricht hier Gleichung (3.9) aus Kapitel 3.

$$c_p^0 = f(\Delta T'^0, \Delta T''^0, \dot{Q}^0) \quad (5.1a)$$

$$\begin{aligned} c_p &= f(\Delta T'^0 - F(\Delta T'), \Delta T''^0 - F(\Delta T''), \dot{Q}^0 - F(\Delta \dot{Q})) \\ &= f(\Delta T', \Delta T'', \dot{Q}) \stackrel{!}{=} c_p^* \end{aligned} \quad (5.1b)$$

5.1 Untersuchung der numerischen Auswertung mit theoretischen Datensätzen

Im folgenden Abschnitt wird die numerische Auswertung des in Kapitel 3 erläuterten Messprinzips anhand von theoretischen Datensätzen vorgenommen. Dabei werden zunächst verschiedene Varianten der numerischen Auswertung eingeführt, die sich anhand ihrer verwendeten Randbedingungen und der verwendeten Minimierungsfunktion unterscheiden. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Wichtigkeit der Grenzen der systematischen Fehler $F(\Delta T')$ und $F(\Delta T'')$ gelegt. Anschließend werden diese Varianten auf theoretische Datensätze mit zufällig generierten Fehlerdatensätzen angewandt, wobei der Einfluss der Temperaturerhöhung des Fluids im c_p -Sensor herausgearbeitet wird.

Die theoretischen Datensätze basieren nicht auf Messungen, sondern auf vorgegebenen Werten der Eingangsgrößen, die manuell mit willkürlichen systematischen Fehlern versehen werden. Die statistischen Fehler werden dabei vernachlässigt. Somit entsprechen die Größen der theoretischen Datensätze den Messpunkten aus Kapitel 3. Diese theoretischen Datensätze dienen dazu, die Implementierung der numerischen Auswertung der Messdaten zu verifizieren. Demnach werden zunächst drei fehlerfreie theoretische Heizrampen mit jeweils vier Heizstufen simuliert, die anschließend mit systematischen Fehlern versehen werden. Die fehlerfreien, vorgegebenen Werte werden mit * gekennzeichnet.

Für alle drei Heizrampen werden theoretische Werte für die konstante Eintrittstemperatur $T_F'^*$ und eine konstante Wärmekapazität c_p^* vorgegeben. Die Heizrampen unterscheiden sich durch den verwendeten Massenstrom \dot{m}^* , der für alle Heizstufen einer Heizrampe konstant ist. Außerdem sind die Heizleistungen \dot{Q}^* und der Wert des thermischen Widerstandes R_{therm}^* für die jeweiligen Heizrampen unterschiedlich. Die Heizleistung wird zusätzlich für jede Heizstufe h einer Heizrampe variiert. Die gewählten fehlerfreien Werte der drei theoretischen Heizrampen sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Gleichung (3.1) liefert mit den vorgegebenen Größen einen Ausdruck für die Austrittstemperatur $T_F''^*$ und Gleichung (3.2) folglich einen Ausdruck für die Wandtemperatur

Tabelle 5.2: Eingangsgrößen der theoretischen Datensätze und die dazugehörigen systematischen Fehler.

	T_F^* K	R_{therm}^* K W ⁻¹	\dot{Q}^* W	\dot{m}^* g s ⁻¹	c_p^* J g ⁻¹ K ⁻¹	$F^*(\Delta T')$ K	$F^*(\Delta T'')$ K	$F^*(\dot{Q})$ W
theoretischer Datensatz1	300	0,3	1,2,3,4	1	4,2	-0,136	0,081	-0,493
theoretischer Datensatz2	300	0,27	2,4,6,8	1,8	4,2	-0,136	0,081	-0,493
theoretischer Datensatz3	300	0,33	0,5-2	0,5	4,2	-0,136	0,081	-0,493

T_W^* in Abhängigkeit der bekannten Größen. Die Temperaturen unterscheiden sich für jede Heizstufe. Die Temperaturdifferenz des Fluids zwischen Eintritt des c_p -Sensors und Wandtemperatur am Heizer $\Delta T'^*$ ergibt sich aus $T_W^* - T_F^*$. Analog ergibt sich die Temperaturdifferenz des Fluids zwischen Austritt des c_p -Sensors und Wandtemperatur am Heizer $\Delta T''^*$ aus $T_W^* - T_F''^*$. Zur Erzeugung der theoretischen fehlerbehafteten Größen werden $\Delta T'^*$, $\Delta T''^*$ und \dot{Q}^* nach Gleichung (3.6) mit den systematischen Fehlern $F^*(\Delta T')$, $F^*(\Delta T'')$ und $F^*(\dot{Q})$ versehen. Daraus ergeben sich die fehlerbehafteten Werte $\Delta T'^0$, $\Delta T''^0$ und \dot{Q}^0 . Die Werte der Fehler wurden willkürlich gewählt und sind ebenfalls in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Gleichung (3.1) und (3.2) werden zur Bestimmung von $c_{p,\alpha}^0$ und $c_{p,\beta}^0$ mit den fehlerbehafteten Größen aufgestellt. Für jede Heizstufe existiert also ein $c_{p,\alpha}^0$ und ein $c_{p,\beta}^0$. Somit ergeben sich insgesamt vier $c_{p,\alpha}^0$ und vier $c_{p,\beta}^0$ pro Heizrampe. Der Mittelwert dieser acht Wärmekapazitäten wird analog zu Gleichung (3.9) mit c_p^0 bezeichnet und gibt die mittlere fehlerbehaftete Wärmekapazität einer Heizrampe an.

Die numerische Auswertung löst Gleichung (3.8) als Zielfunktion durch Variation der Werte von $F(\Delta T')$, $F(\Delta T'')$ und $F(\dot{Q})$. Die Zielfunktion entspricht dabei der Standardabweichung der insgesamt acht Wärmekapazitäten einer Heizrampe. Bei korrekter Implementierung der numerischen Auswertung ist die Standardabweichung gleich null. Außerdem stimmen die berechneten Werte der Fehler mit den vorher festgelegten Werten überein. Dies bedeutet, dass der durch die numerische Auswertung fehlerreduzierte Wert c_p dem vorgegeben Wert von c_p^* entspricht.

Ziel der numerischen Auswertung ist also die Minimierung von Gleichung (3.8). Zur Durchführung der numerischen Auswertung wird sie in Mathematica implementiert.

Um den Prozess der Minimierung zu verdeutlichen, zeigt Abbildung 5.2 beispielhaft c_p der theoretischen Daten für jeden Iterationsschritt der numerischen Auswertung. c_p wird dabei ausgehend von für jeden Iterationsschritt verschiedenen Werten für $F(\Delta T')$, $F(\Delta T'')$ und $F(\dot{Q})$ berechnet. Der ursprünglich vorgegebene, fehlerfreie Wert c_p^0 wird durch die konstante rote Gerade in der Abbildung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass anfangs positive und negative Abweichungen vorhanden sind, welche mit fortlaufenden Iterationsschritten gegen null gehen und somit der berechnete Wert von c_p mit dem fehlerfreien Wert c_p^* übereinstimmt.

Für die numerische Auswertung des in Abbildung 5.2 gezeigten Verlaufs, müssen gewisse Randbedingungen (RB) vorgegeben werden. Die Randbedingungen erhöhen die Stabilität der numerischen Auswertung und verbessern das Konvergenzverhalten des Systems. [45, 46] Ein gutes Konvergenzverhalten entspricht in dieser Arbeit dem Konvergieren der numerischen Auswertung gegen den Referenzwert c_p^* . Aufgrund dessen werden im Folgenden die Randbedingungen der numerischen Auswertung erläutert.

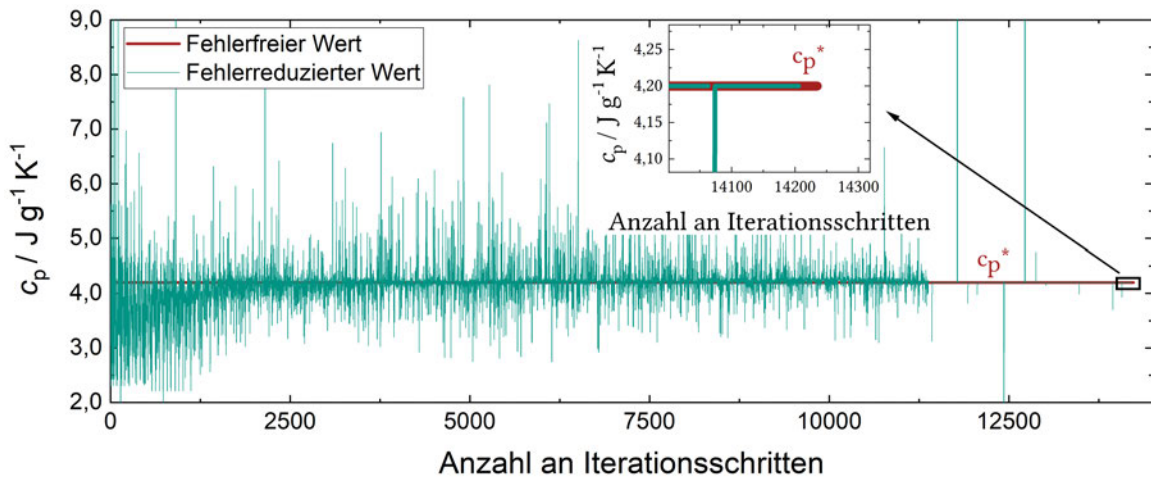


Abbildung 5.2: Beispielhafte fehlerreduzierte Wärmekapazität über der Anzahl an Iterationsschritten bei der numerischen Auswertung.

5.1.1 Varianten der numerischen Auswertung

Im Rahmen dieser Arbeit werden 16 Varianten der numerischen Auswertung eingeführt. Dabei wird der Einfluss der beiden Mathematica-Funktionen `NMinimize` und `FindMinimum` zusammen mit jeweils acht verschiedenen Zusammenstellungen potentieller Randbedingungen auf die numerische Auswertung untersucht.

Hinsichtlich der numerischen Auswertung gibt es zunächst die beiden physikalischen Randbedingungen Gleichung (5.2a) und Gleichung (5.2b). Gleichung (5.2a) besagt, dass der um den Fehler reduzierte Wert von \dot{Q} positiv sein muss. Ein positiver Wärmestrom ist nötig um die Temperaturerhöhung des Fluids im c_p -Sensor zu indizieren. Gleichung (5.2a) besagt, dass die um den Fehler reduzierte Temperaturdifferenz $\Delta T'$ zwischen T_W und T_F' größer sein muss als die um den Fehler reduzierte Temperaturdifferenz $\Delta T''$ zwischen T_W und T_F'' . Des Weiteren müssen beide Temperaturdifferenzen positiv sein. Aufgrund des Heizers besitzt T_W die höchste der drei Temperaturen. Durch die Strömungsrichtung des Fluids ist eine Temperaturerhöhung des Fluids zwischen T_F' und T_F'' gegeben. Dies bedeutet, dass $\Delta T'$ größer sein muss als $\Delta T''$.

$$\dot{Q}^0 - F(\dot{Q}) > 0 \quad (5.2a)$$

$$\Delta T'^0 - F(\Delta T') > \Delta T''^0 - F(\Delta T'') > 0 \quad (5.2b)$$

Da ein komplexes mathematisches System mit mehreren Variablen in der Regel mehrere Minima besitzt, können die in Gleichung (5.3) aufgeführten Randbedingungen die Konvergenz der numerischen Auswertung, hinsichtlich des korrekten Minimums, gewährleisten. $F(\Delta T)_{\max}$ grenzt den Bereich ein, in dem die systematischen Fehler von $\Delta T'$ und $\Delta T''$ während der numerischen Auswertung variiert werden. Dies führt dazu, dass die Minimierung in Richtung eines messtechnisch plausiblen Minimums gesteuert wird. Der Wert von $F(\Delta T)_{\max}$ kann dabei beliebig gewählt werden.

$$-F(\Delta T)_{\max} < F(\Delta T') < F(\Delta T)_{\max} \quad (5.3a)$$

$$-F(\Delta T)_{\max} < F(\Delta T'') < F(\Delta T)_{\max} \quad (5.3b)$$

Da das System mathematisch unterbestimmt ist, sorgt Gleichung (5.4) als Randbedingung dafür, dass das System mit den drei Unbekannten $F(\Delta T')$, $F(\Delta T'')$ und $F(\dot{Q})$ und den zwei weiteren Gleichungen (3.1) und (3.2) mathematisch bestimmt ist. Gleichung (5.4) folgt direkt aus der Bilanzierung des ersten Hauptsatzes um das Fluid für zwei verschiedene Heizstufen (h und \hat{h}) einer Heizrampe mit denselben Kapazitätsströmen. Die Nomenklatur

entspricht bei den verwendeten Eingangsgrößen $\chi_{\hat{l},h}$, wobei Index \hat{l} die verwendete Heizrampe und Index h die jeweilige Heizstufe benennt. Die für Gleichung (5.4) verwendeten Daten müssen aus einer anderen Heizrampe stammen als die für die Zielfunktion der Minimierung verwendeten Daten. Gleichung (5.4) ist somit beispielhaft für Heizrampe 2 dargestellt. Zwar wird sowohl in der Zielfunktion als auch in dieser Randbedingung Gleichung (3.1) verwendet, die bei Heizrampe 2 gemessenen Werte werden jedoch bei einem anderen Massenstrom und ggf. Wärmestrom bestimmt, was sie unabhängig von der zur numerischen Auswertung verwendeten Heizrampe 1 macht. Die weiteren Betriebsbedingungen sind bei den beiden Heizrampen jedoch identisch. Die oben genannten Randbedingungen stellen Variante1 (Var1) der numerischen Auswertung dar, wobei die Standardabweichung der insgesamt acht Wärmekapazitäten mit den Daten von Heizrampe 1 die Zielfunktion darstellt und die Daten von Heizrampe 2 für Gleichung (5.4) verwendet werden. Heizrampe 3 wird somit für Var1 nicht benötigt.

$$\frac{\dot{Q}_{2,h}^0 - F(\dot{Q})}{\dot{Q}_{2,\hat{h}}^0 - F(\dot{Q})} = \frac{(\Delta T_{2,h}'^0 - F(\Delta T')) - (\Delta T_{2,h}''^0 - F(\Delta T''^0))}{(\Delta T_{2,\hat{h}}'^0 - F(\Delta T')) - (\Delta T_{2,\hat{h}}''^0 - F(\Delta T''^0))} \quad (5.4)$$

Eine weitere Möglichkeit neben Gleichung (5.4) die Unterbestimmtheit des mathematischen Systems zu umgehen besteht darin, den zweiten Datensatz (zweite Heizrampe) nicht als Randbedingung zu nutzen, sondern ihn in Gleichung (3.8) und Gleichung (3.9) als Teil der Zielfunktion in die Standardabweichung einzusetzen. Analog dazu können weitere Datensätze der Zielfunktion hinzugefügt werden.

Auf Grundlage der oben genannten Randbedingungen werden im Folgenden acht verschiedene Varianten der numerischen Auswertung aufgestellt, um den Einfluss der Varianten auf die Konvergenz der numerischen Auswertung zu betrachten. Für jede der acht hier vorgestellten Varianten wird die Mathematica-Funktion `NMinimize` verwendet. Die Basis bildet das zuvor erläuterte System Var1, welches für die anderen sieben Varianten abgewandelt wird. Eine zusammenfassende Übersicht der acht Kombinationen der Randbedingungen ist in Tabelle 5.3 aufgeführt. Eine detailliertere Ausführung findet in Kapitel C im Anhang statt.

Für die zur Bestimmung von c_p in Abbildung 5.2 wird Var1 der numerischen Auswertung bei $F(\Delta T)_{\max} = 0,2 \text{ K}$ verwendet. Der Wert von $F(\Delta T)_{\max}$ hat dabei einen großen Einfluss auf das Konvergenzverhalten des Systems. $F(\Delta T)_{\max}$ gibt den Wertebereich an, den $F(\Delta T')$ und $F(\Delta T'')$ bei der numerischen Auswertung annehmen können (vgl. Gleichung (5.3)). Wenn $F(\Delta T)_{\max}$ kleiner gewählt wird als der eigentliche Wert $F^*(\Delta T')$ oder $F^*(\Delta T'')$,

Tabelle 5.3: Zusammenstellung der Randbedingungen in den verschiedenen Varianten für die numerische Auswertung.

	Anzahl Datensätze	Physikalische RB	Weitere Datensätze	
			Teil der Zielfunktion	Randbedingung
Var1	2	Ja	-	Glg. 5.4
Var3	2	Ja	Ja	-
Var5	3	Ja	Ja	-
Var7	2	Nein	-	Glg. 5.4
Var9	2	Nein	Ja	-
Var11	3	Nein	Ja	-
Var13	2	Ja	-	Glg. C.1
Var15	3	Ja	-	Glg. C.2

können $F(\Delta T')$ und $F(\Delta T'')$ den eigentlichen Wert niemals erreichen. Wenn $F(\Delta T)_{\max}$ zu groß gewählt wird, besteht die Möglichkeit, dass die numerische Auswertung ein anderes Minimum findet, als das den wahren Werten von $F(\Delta T')$, $F(\Delta T'')$ und $F(\dot{Q})$ entsprechende. Im Folgenden wird der Einfluss von $F(\Delta T)_{\max}$ auf die verschiedenen Varianten der numerischen Auswertung der beiden Mathematica-Funktionen `NMinimize` und `FindMinimum` untersucht. In Tabelle 5.4 sind die hierfür relevanten Symbole im Zusammenhang mit Temperatur und Temperaturdifferenzen übersichtlich dargestellt.

NMinimize Für die numerische Auswertung mit den in Tabelle 5.3 aufgeführten Varianten wird die Mathematica-Funktion `NMinimize` verwendet. Dabei handelt es sich um eine globale Minimierungsfunktion, welche zusätzlich eine Feinabstimmung des gefundenen Minimums durchführt, um auch lokale Minima zu finden. Damit bildet `NMinimize` eine vergleichsweise robuste Minimierungsfunktion. Um den Einfluss von $F(\Delta T)_{\max}$ auf die

Tabelle 5.4: Verdeutlichung der Symbolik der unterschiedlichen Temperaturen bzw. Temperaturdifferenzen.

Symbol	Beschreibung
T'_F	Temperatur des Fluids am Eintritt des c_p -Sensors
T''_F	Temperatur des Fluids am Austritt des c_p -Sensors
T_W	Temperatur der Wand am Heizer des c_p -Sensors
$\Delta T'$	$T_W - T'_F$
$\Delta T''$	$T_W - T''_F$
ΔT	$T''_F - T'_F$
$F(\Delta T)_{\max}$	Maximaler Wert von $F(\Delta T')$ und $F(\Delta T'')$ als Randbedingung der numerischen Auswertung

numerische Auswertung mit NMinimize zu verdeutlichen, ist in Abbildung 5.3 die durch die numerische Auswertung berechnete Wärmekapazität bei verschiedenen vorgegebenen Werten von $F(\Delta T)_{\max}$ aufgetragen. Dazu wird $F(\Delta T)_{\max}$ in 0,1 K Schritten bis zu einem maximalen Wert von 10 K erhöht. c_p^0 gibt den Wert der Wärmekapazität vor der numerischen Auswertung an. Bei den Varianten in Abbildung 5.3 handelt es sich der Übersichtlichkeit halber lediglich um Var1 und Var3, da die Verläufe der Datenpunkte von Var7, Var13 und Var15 qualitativ dem von Var1 entsprechen und die Verläufe der Datenpunkte von Var5, Var9 und Var11 qualitativ dem von Var3 entsprechen. Wie in Abbildung 5.3 gezeigt, hat die Art der Verwendung des zweiten und ggf. dritten Datensatzes (als Randbedingung oder Teil der Zielfunktion) also einen direkten Einfluss auf den Verlauf der Datenpunkte. Es ist sowohl bei Var1 als auch bei Var3 zu erkennen, dass für $F(\Delta T)_{\max} < 2$ K der vorgegebene fehlerfreie Wert von $c_p^* = 4,2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bis auf eine Ausnahme bei allen Werten von $F(\Delta T)_{\max}$ exakt erreicht wird. Die einzige Ausnahme bilden die Datenpunkte bei $F(\Delta T)_{\max} = 0,1$ K. In diesem Fall kann der vorgegebene Wert von $F(\Delta T') = -0,136$ K aufgrund der Randbedingung nicht erreicht werden.

Ein kleiner vorgegebener Wert für $F(\Delta T)_{\max}$ verbessert also das Konvergenzverhalten von NMinimize hinsichtlich des messtechnisch korrekten Minimums. Dies ist damit zu begründen, dass NMinimize ein globales Minimum sucht. Durch Vorgabe von $F(\Delta T)_{\max}$ wird der Bereich, in dem ein Minimum gesucht wird, eingeschränkt. Dies hat zur Folge, dass das messtechnisch korrekte Minimum in diesem Bereich dem globalen Minimum entspricht. Um das inkorrekte Konvergenzverhalten, also das Konvergieren gegen ein anderes Minimum als das messtechnisch korrekte, zu verdeutlichen, sind in Abbildung 5.4 die Werte

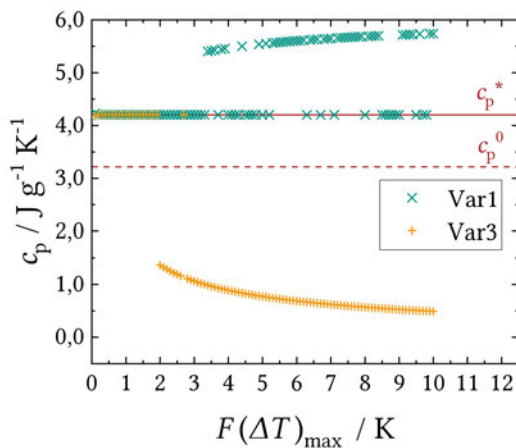


Abbildung 5.3: Datenpunkte von c_p für Var1 und Var3 über $F(\Delta T)_{\max}$.

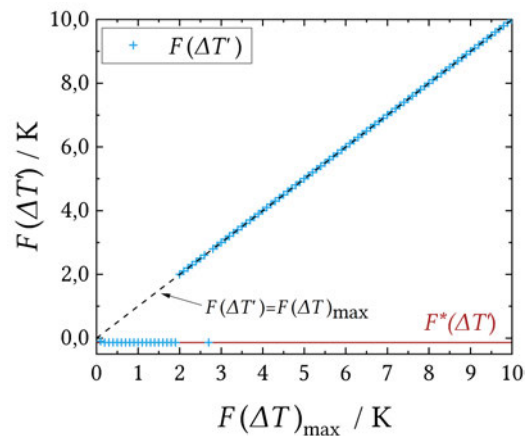


Abbildung 5.4: Datenpunkte von $F(\Delta T')$ für Var3 über $F(T_{\max})$.

von $F(\Delta T')$ für Var3 über $F(\Delta T)_{\max}$ aufgetragen. $F^*(\Delta T')$ gibt dabei den vorgegebenen theoretischen Wert an. Für die gestrichelte Gerade gilt $F(\Delta T') = F(\Delta T)_{\max}$. Bei Betrachtung der Werte von $F(\Delta T')$ für Var3 ist zu erkennen, dass $F(\Delta T')$ ab $F(\Delta T)_{\max} > 2 \text{ K}$ gegen den positiven Randwert von $F(\Delta T)_{\max}$ konvergiert. Dahingegen entsprechen sie für $F(\Delta T)_{\max} \leq 2 \text{ K}$ dem vorgegebenen theoretischen Wert von $F^*(\Delta T')$.

FindMinimum Die zuvor untersuchte Minimierungsfunktion `NMinimize` ist eine globale Minimierungsfunktion. Um lediglich ein lokales Minimum zu finden, oder wenn bekannt ist, dass ein System nur wenige Minima besitzt, eignet sich die Mathematica-Funktion `FindMinimum`. Zusätzlich lassen sich bei `FindMinimum` im Gegensatz zu `NMinimize` die Startwerte der Parameter vorgeben. [47] Um den Einfluss der ausgewählten Minimierungsfunktion auf die implementierte numerische Auswertung zu untersuchen, werden die acht in Abschnitt 5.1.1 für `NMinimize` eingeführten Varianten der numerischen Auswertung ebenfalls unter der Verwendung der `FindMinimum` Funktion, im Rahmen der numerischen Auswertung, untersucht. Im Anschluss kann ein Vergleich der beiden zeigen, welche Minimierungsfunktion für das hier verwendete numerische System zuverlässiger ist. Für die Nomenklatur besitzt Var2 dieselben Randbedingungen wie Var1, wird aber mit `FindMinimum` anstelle von `NMinimize` ausgeführt. Dasselbe gilt analog für Var4 und Var3, Var6 und Var5 et cetera. Für die Startwerte bei `FindMinimum` wird in dieser Arbeit $F(\Delta T') = F(\Delta T'') = F(\dot{Q}) = 0$ gesetzt.

Abbildung 5.5 zeigt analog zu Abbildung 5.3 c_p bei Verwendung der verschiedenen Varianten der numerischen Auswertung über $F(\Delta T)_{\max}$ aufgetragen. Im Gegensatz zur Verwendung von `NMinimize` lassen sich die ausgewerteten Varianten der numerischen Auswertung jedoch nicht in zwei sondern in drei qualitative Verläufe aufteilen. Dabei entspricht der Verlauf von Var2, Var8 und Var16 dem von Var1 und der Verlauf von Var4 und Var6 dem von Var3. Diese Varianten verhalten sich also annähernd unabhängig von der Minimierungsfunktion. Es ist weiterhin anzumerken, dass bei Var8 imaginäre Zahlen als Werte der Wärmekapazität auftreten. Trotz gleicher Randbedingungen liefert Var7 im Vergleich zu Var8 nur reelle Ergebnisse, was für die größere Robustheit von `NMinimize` spricht. Imaginäre Werte werden in den Abbildungen und der statistischen Auswertung als $c_p = 0 \text{ J g}^{-1} \text{ K}$ angegeben. Somit wird gewährleistet, dass sie dennoch in den Abbildungen dargestellt werden können und gleichzeitig der negative Einfluss auf das Konvergenzverhalten in der statistischen Auswertung berücksichtigt wird. Anders als bei `NMinimize` ergeben die Varianten Var10, Var12 und Var14 einen konstanten Wert unabhängig von $F(\Delta T)_{\max}$.

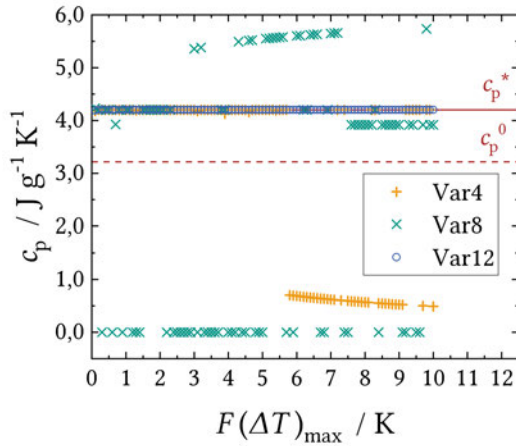


Abbildung 5.5: Berechnete Datenpunkte von c_p für Var4, Var8 und Var12 über $F(\Delta T)_{\max}$.

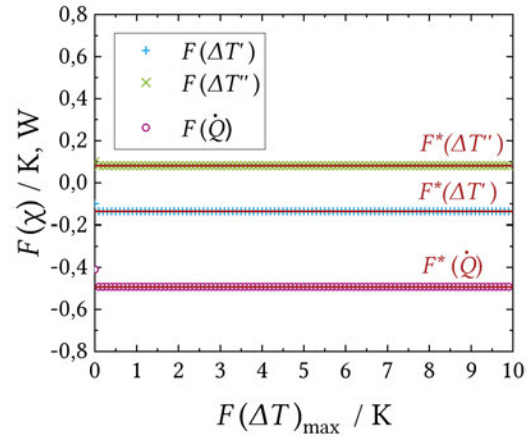


Abbildung 5.6: Datenpunkte von $F(\Delta T')$, $F(\Delta T'')$ und $F(\dot{Q})$ für Var12 über $F(T_{\max})$.

Var10 und Var12 weichen selbst bei $F(\Delta T)_{\max} = 10$ K erst in der fünften Nachkommastelle von dem vorgegeben Wert $c_p^* = 4,2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ab. Die Werte von $F(\Delta T')$, $F(\Delta T'')$ und $F(\dot{Q})$ für die Auswertung mit Var12 sind in Abbildung 5.6 aufgetragen. Dabei ist zu erkennen, dass die drei Fehler abgesehen von $F(\Delta T)_{\max}=0,1$ K den vorgegebenen Werten entsprechen.

Abschließend ist also zunächst davon auszugehen, dass die Verwendung von FindMinimum bei entsprechender Datenlage einen Vorteil hinsichtlich der korrekten Konvergenz im Vergleich zu NMinimize besitzt. Für einen geringen Wert von $F(\Delta T)_{\max}$ zeigt jedoch auch NMinimize ein sehr gutes Konvergenzverhalten. Die in dieser Arbeit zur Messung der relevanten Temperaturen verwendeten Cernox[®]-Sensoren besitzen eine geringe Unsicherheit. Die in Abschnitt 4.2 beschriebenen Vorkehrungen, um eine hohe Messqualität zu gewährleisten, wie beispielsweise die thermische Anbindung der Sensorkabel, reduzieren die Messabweichungen zusätzlich. Auf Grundlage dessen ist davon auszugehen, dass die systematischen Fehler bei der Temperaturmessung weniger als 1 K betragen. Dementsprechend wird auch in der folgenden Untersuchung der theoretischen Datensätze $F(\Delta T)_{\max} = 1$ K angenommen, was weitere Auswertungen mit NMinimize ermöglicht.

5.1.2 Numerische Auswertung zufällig generierter Fehlerdatensätze

Im zuvor erläuterten Abschnitt wurde lediglich ein theoretischer Betriebspunkt mit einem einzelnen Datensatz der theoretischen systematischen Fehler betrachtet. Um eine allgemeinere Aussage zu den verschiedenen Varianten der numerischen Auswertung treffen

zu können, werden im Folgenden die 16 Varianten der numerischen Auswertung mit weiteren Fehlerdatensätzen untersucht. Dazu werden 250 zufällig generierte systematische Fehlerdatensätze mit Werten für $F^*(\Delta T')$, $F^*(\Delta T'')$ und $F^*(\dot{Q})$ simuliert. Die vorgegebenen theoretischen Daten der drei Heizrampen aus Tabelle 5.2 bleiben dabei zunächst unverändert. Anhand der so erzeugten Fehlerdatensätze wird der Einfluss der Temperaturerhöhung des Fluids auf die numerische Auswertung untersucht. Im Anschluss findet ein Vergleich des in den vorangegangenen Abschnitten erläuterten Betriebspunkts mit einem weiteren theoretischen Betriebspunkt statt, der das Verhalten von Helium simuliert.

Um die Fehlerdatensätze zufällig zu generieren, müssen Wertebereiche vorgegeben werden, die das mögliche Minimum bzw. das mögliche Maximum der Werte von $F^*(\Delta T')$, $F^*(\Delta T'')$ und $F^*(\dot{Q})$ festlegen. Der Wertebereich für $F^*(\dot{Q})$ lag dabei bei $\pm 0,493$ W. Diese Grenze entspricht nach Tabelle 5.2 dem in Abschnitt 5.1 betrachteten absoluten Wert von $F^*(\dot{Q})$. Er ist damit kleiner als die geringste theoretisch vorgegebene Heizleistung, was verhindert, dass eine physikalisch nicht sinnvolle negative Heizleistung für die numerische Auswertung verwendet wird. Da die Werte für $F^*(\Delta T')$ und $F^*(\Delta T'')$ beim bisher untersuchten Fehlerdatensatz (Tabelle 5.2) verhältnismäßig klein waren, wurde hier das Intervall für die zufällig generierten Werte auf jeweils $\pm 0,5$ K angehoben. Anschließend wurden erneut alle 16 Varianten der numerischen Auswertung mit jeweils den identischen 250 Fehlerdatensätzen durchgeführt.

Abbildung 5.7 zeigt den prozentualen Anteil der 250 Fehlerdatensätze, für den die relative Abweichung zum vorgegebenen theoretischen Referenzwert c_p^* weniger als 0,1 % beträgt, für jede der 16 Varianten der numerischen Auswertung. Dieses Kriterium wird im Folgenden als $\sigma_{<0,1\%}$ bezeichnet. Die relative Abweichung berechnet sich aus dem Betrag von $(c_p - c_p^*)/c_p^*$. Sie gibt also die Abweichung zwischen fehlerreduzierter Wärmekapazität c_p und dem Referenzwert c_p^* an. Der Referenzwert ist hier der vorgegebene fehlerfreie theoretische Wert der Wärmekapazität. Für den Wert von $F(\Delta T)_{\max}$ wird, wie in Abschnitt 5.1.1 erläutert, bei allen Varianten 1 K gewählt. Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass Var1, Var7, Var13 und Var15 für jeden der 250 Fehlerdatensätze das Kriterium $\sigma_{<0,1\%}$ erfüllen. Auffällig ist, dass bei jeder dieser Varianten die Mathematica Funktion NMinimize anstelle von FindMinimum verwendet wird. Aus Tabelle 5.3 geht hervor, dass zusätzlichen bei jeder dieser Varianten die theoretischen Datensätze 2 bzw. 2 und 3 als Randbedingungen verwendet werden und nicht als Teil der Zielfunktion betrachtet werden. Die numerische Auswertung mit Var12 und Var14 zeigt die geringsten Anteile bezüglich der Erfüllung des genannten Kriteriums. Var14 erfüllt für keinen der 250 Fehlerdatensätze das Kriterium $\sigma_{<0,1\%}$ und Var12 lediglich für ca. 30 %.

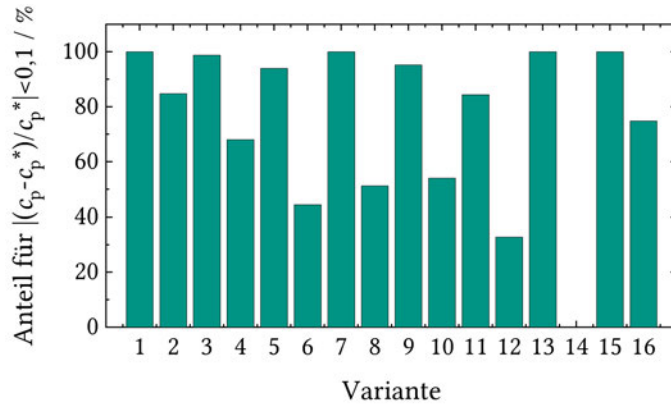


Abbildung 5.7: Anteil der 250 simulierten Fehlerdatensätze, die das Kriterium $\sigma_{<0,1} \%$ erfüllen. Jeweils für die 16 Varianten der numerischen Auswertung berechnet.

Die relativen systematischen Fehler lassen sich, unter der Annahme gleichbleibender absoluten systematischer Fehler, reduzieren, indem die Eingangsgrößen $\Delta T'$, $\Delta T''$ und \dot{Q} erhöht werden. Die Reduzierung der relativen Fehler lässt ein verbessertes Konvergenzverhalten vermuten. Der Einfluss der Heizleistung und damit der Einfluss der Temperaturdifferenz des Fluids $\Delta T = T_F'' - T_F'$ auf das Konvergenzverhalten der numerische Auswertung wird demnach im Folgenden untersucht.

Für die hier betrachteten theoretischen Datensätze werden die in Tabelle 5.2 aufgeführten Heizleistungen numerisch über einen Multiplikator variiert. Ein Multiplikator von 0,1 bedeutet, dass bei dieser numerischen Auswertung die Werte von \dot{Q} lediglich 10 % der in Tabelle 5.2 angegebenen Werte für jede der drei Heizrampen entsprechen. Bei einem Multiplikator von 1 entsprechen die verwendeten Wärmeströme denen aus Tabelle 5.2. Für jeden Multiplikator werden dieselben 50 verschiedenen, zufällig generierten Fehlerdatensätze verwendet und damit die numerische Auswertung durchgeführt.

In Abbildung 5.8 sind die Anteile der Fehlerdatensätze dargestellt, für die das Kriterium $\sigma_{<0,1} \%$ erfüllt ist, beispielhaft für Var1 und Var12 über den Wert des Multiplikators aufgetragen. Zusätzlich ist der Mittelwert von ΔT^0 für die erste Heizstufe des ersten theoretischen Datensatzes über den Wert des Multiplikators aufgetragen. ΔT^0 gibt die fehlerbehaftete Temperaturerhöhung des Fluids zwischen Ein- und Austritt des c_p -Sensors an und entspricht somit $T_F''^0 - T_F'^0$. Für Var1 sind die Daten für einen Multiplikator zwischen 0,1 und 2 aufgetragen und für Var12 für einen Multiplikator zwischen 0,1 und 5.

Es ist zu erkennen, dass bei beiden Varianten die Anteile der 50 Fehler, die das Kriterium $\sigma_{<0,1} \%$ erfüllen mit steigendem Multiplikator zunehmen. Die Zunahme des Multiplikators entspricht der Durchführung der numerischen Auswertung mit einer größeren Heizleistung. Daraus lässt sich eine direkte Abhängigkeit des korrekten Konvergenzverhaltens

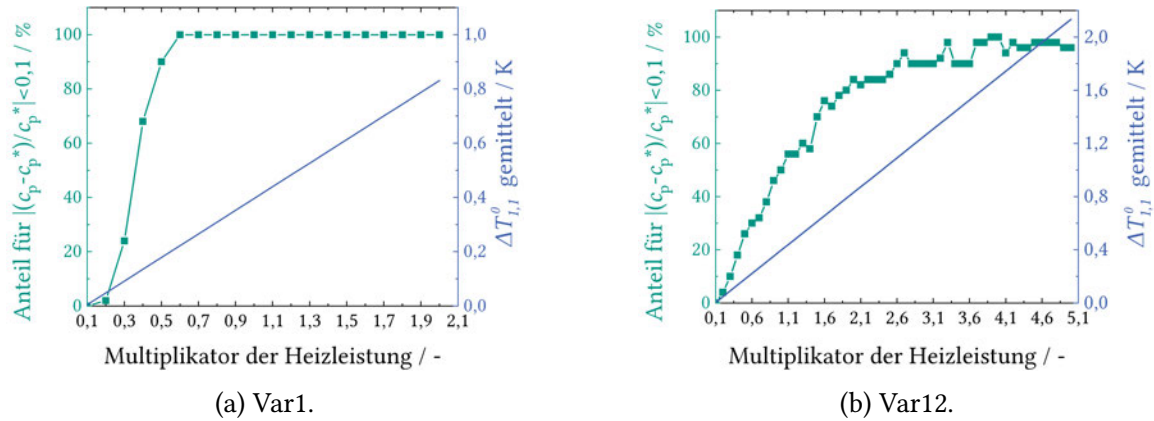


Abbildung 5.8: Anteil der 50 simulierten Fehlerdatensätze, die das Kriterium $\sigma_{<0,1} %$ erfüllen. Für Var1 (links) und Var12 (rechts) inklusive der jeweiligen gemittelten Temperaturdifferenz $\Delta T_{1,1}^0$ über den Multiplikator der Heizleistung.

zur Temperaturerhöhung des Fluids ableiten. Mit steigender Temperaturerhöhung des Fluids steigt also auch der Anteil der Fehlerdatensätze, die gegen c_p^* konvergieren. Var1 benötigt jedoch eine geringere Temperaturerhöhung des Fluids als Var12, um eine hohe Zuverlässigkeit für das korrekte Konvergenzverhalten zu erreichen. Bei Var1 beträgt der das Kriterium $\sigma_{<0,1} %$ erfüllende Anteil für $\Delta T_{1,1}^0 > 0,3 \text{ K}$ 100 %. Für Var12 liegt er selbst bei $\Delta T_{1,1}^0 = 2 \text{ K}$ lediglich bei 90 %. Dies bestätigt das gute Konvergenzverhalten von Var1 erneut.

Im vorangegangenen Teil der Auswertung wurde lediglich der Betriebspunkt aus Tabelle 5.2 besprochen. Dabei handelt es sich nicht um einen Betriebspunkt, der ein reales Fluid abbildet. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu einer experimentellen Messung erreichen zu können, wird im Anschluss ein Betriebspunkt simuliert, der an die Stoffdaten von Helium angepasst ist. Für die theoretischen Heliumdaten werden erneut drei theoretische Datensätze mit je vier Heizstufen simuliert.

Die Betriebsdaten hierfür befinden sich analog zu Tabelle 5.2 in Tabelle C.1 im Anhang. Die absolute Temperatur von T_F^* beträgt 43 K, um kryogene Bedingungen abzubilden. Da Helium ein Gas mit einer vergleichsweise geringen Dichte ist, wurde der Massenstrom entsprechend verringert. Die vorgegebene theoretische Wärmekapazität c_p^* entspricht der von Helium bei 43 K und 20,8 bar aus REFPROP [14]. Um den Wärmeeintrag auf dieses theoretische kryogene System so gering wie möglich zu halten, wurde die Heizleistung im Vergleich zum zuvor betrachteten Fluid verringert. Dies bewirkt eine etwa um den Faktor zwei geringere Temperaturerhöhung von ΔT^* zwischen T_F^* und T_F^{**} des theoretischen Heliums im Vergleich zum zuvor betrachteten Fluid.

Abbildung 5.9 zeigt analog zu Abbildung 5.7 jeweils für die 16 Varianten den prozentualen Anteil der 250 Fehlerdatensätze der theoretischen Heliumdaten, für den das Kriterium $\sigma_{<0,1} \%$ erfüllt ist. Es ist zu erkennen, dass dieser für alle Varianten deutlich geringer ist als beim zuvor betrachteten theoretischen Fluid. Dies ist auf die geringere Temperaturerhöhung zurückzuführen. Den größten Anteil darin erreicht Var4, wobei dieser lediglich 14 % beträgt. Bei acht der 16 Varianten der numerischen Auswertung wurde für keine der 250 Fehlerdatensätze das Kriterium $\sigma_{<0,1} \%$ erfüllt. Dies zeigt erneut die Bedeutung von ΔT hinsichtlich der Qualität des Konvergenzverhaltens.

Um den Einfluss der Erhöhung der Heizleistung und die daraus folgende stärkere Temperaturerhöhung bei den theoretischen Heliumdaten zu bestimmen, ist Abbildung 5.10 analog zu Abbildung 5.8a dargestellt. Die Abbildung zeigt den Anteil der 50 theoretischen Fehlerdatensätze, für den das Kriterium $\sigma_{<0,1} \%$ erfüllt ist, mit den theoretischen Heliumdaten über den Multiplikator der Heizleistung aufgetragen. Dabei wurde Var1 zur Berechnung von c_p verwendet. Es ist zu erkennen, dass der Anteil, der das Kriterium erfüllt, für größere Werte des Multiplikators als 2 durchgängig bei 100 % liegt. Dies entspricht einer Temperaturerhöhung des Fluids in der ersten Heizstufe des ersten theoretischen Datensatz von $\Delta T_{1,1}^0 > 0,35 \text{ K}$. Dieser Wert stimmt in etwa mit dem des zuvor betrachteten Fluids ($>0,3 \text{ K}$) aus Abbildung 5.8a überein. Da die Größenordnung der systematischen Fehler bei experimentellen Messungen jedoch nicht bekannt ist, lässt sich dieser Wert nicht direkt auf die numerische Auswertung experimenteller Daten übertragen.

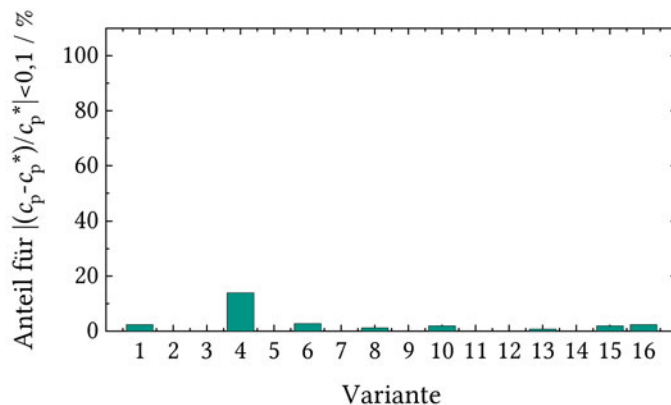


Abbildung 5.9: Anteil der 250 simulierten Fehlerdatensätze, die das Kriterium $\sigma_{<0,1} \%$ erfüllen. Jeweils für die 16 Varianten der numerischen Auswertung mit den theoretischen Datensätzen für Helium.

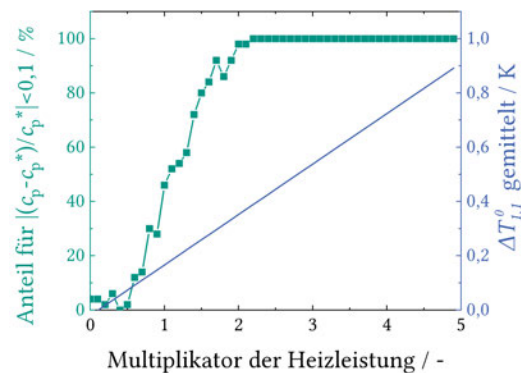


Abbildung 5.10: Anteil der 50 simulierten Fehlerdatensätze, die das Kriterium $\sigma_{<0,1\%}$ erfüllen. Für Var1 der theoretischen Datensätze für Helium inklusive der gemittelten Temperaturdifferenz $\Delta T_{1,1}^0$ über den Multiplikator der Heizleistung.

Abschließend lässt sich sagen, dass sich basierend auf den Untersuchungen mit den theoretischen Daten Var1, Var7, Var13 und Var15 bei $F(\Delta T)_{\max} = 1$ K als besonders vielversprechend erweisen. Die Temperaturerhöhung des Fluids durch die Heizleistung hat ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf das Konvergenzverhalten. In diesem Zusammenhang sind entsprechend hohe Werte der Heizleistung von Vorteil.

5.2 Experimentelle Daten

Zur Bestimmung der Wärmekapazität von Helium und Stickstoff wurden Messungen am CryoPHAEQTS-Messstand durchgeführt. Aufgrund anhaltender Probleme mit der Stationarität des Massenstroms F10 konnten im Rahmen dieser Arbeit lediglich zwei Messungen vollständig abgeschlossen werden. Tabelle 5.5 gibt einen Überblick über diese beiden Messungen. Im Folgenden werden diese Messdaten vorgestellt. Dazu wird zunächst auf die gemessenen Werte der Eingangsgrößen der Wärmekapazität beider Messungen eingegangen. Anschließend wird der Einfluss der Messgrößen auf die Messunsicherheit besprochen, bevor die numerische Auswertung auch mit den experimentellen Messdaten durchgeführt wird. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Temperaturen in den nachfolgenden Abschnitten gemäß der im Abschnitt 4.3 beschriebenen Offset-Korrektur reduziert (normiert). Da in diesem Abschnitt keine numerische Auswertung durchgeführt wird, wird aus Gründen der Übersichtlichkeit der die Rohdaten symbolisierende Index ⁰ nur für die Wärmekapazität, nicht aber für die gemessenen Eingangsgrößen verwendet.

Eine Messung besteht aus zwei Heizrampen mit jeweils vier Heizstufen. Dabei werden analog zu Kapitel 3 und Abschnitt 4.3 T_F' , T_F'' , T_W , \dot{m} und \dot{Q} mit dem im Rahmen dieser Arbeit installierten c_p -Sensors gemessen. Die Temperatur der Messstelle am Eingang des Sensors (TI91) entspricht dabei T_F' , die der Messstelle am Ausgang des Sensors (TI93) T_F'' und die Temperatur an der Messstelle des Heizers (TI92) T_W . Die beiden Heizrampen unterscheiden sich durch den vorgegebenen Massenstrom. Für jede Heizstufe wird eine andere Heizleistung gewählt. Die restlichen Eingangsgrößen bleiben unverändert. In Tabelle 5.5 sind die gerundete Temperatur und der Druck im System während der Messung mit Stickstoff und der Messung mit Helium aufgeführt. Des Weiteren sind in der Tabelle die berechnete Wärmekapazität der Rohdaten c_p^0 inklusive der Messunsicherheit und der für die vorliegenden Messbedingungen mit REFPROP [14] bestimmte Referenzwert der Wärmekapazität c_p^* enthalten. c_p^0 ist nach Gleichung (3.9) die gemittelte Wärmekapazität der einzelnen Heizstufen. Die Wärmekapazitäten der einzelnen Heizstufen lassen sich direkt aus den gemessenen Eingangsgrößen nach Gleichung 3.4a und 3.4b berechnen.

Tabelle 5.5: Messbedingungen und c_p^0 der Messung mit Helium und der Messung mit Stickstoff mit der Messunsicherheit für $K = 2$ und Referenzwärmekapazität aus REFPROP [14] c_p^* .

	T / K	p / bar	$c_p^0 / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	$c_p^* / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
Helium	43	20,68	$5,850 \pm 1,121$	5,390
Stickstoff	285	5,88	$1,009 \pm 0,251$	1,051

Tabelle 5.5 dient somit als Überblick zur Unterscheidung der beiden Messungen. Die genauen Messdaten sind in Tabelle C.2 im Anhang aufgeführt.

Es wurde zunächst eine Messung mit Helium durchgeführt. Die Temperatur am Eintritt in den c_p -Sensor beträgt in etwa 43 K. Bei 43 K und dem eingestellten Druck von in etwa 20,8 bar verhält sich Helium annähernd ideal. Dabei ändert sich die mit REFPROP bestimmte Wärmekapazität bei einer Temperaturerhöhung von 1 K lediglich um 0,05 %. Eine über alle Heizrampen konstante Wärmekapazität ist für die numerische Auswertung fundamental. Der Druck wurde so eingestellt, dass der vom Gaszirkulator bereitgestellte Massenstrom innerhalb eines angemessenen Bereichs des Messbereichs des Coriolis-Sensors liegt. Unter diesen Bedingungen fördert der Gaszirkulator einen Heliummassenstrom von 190 g h^{-1} .

Für den Wärmestrom wird ein Wert von 0,005 W für die erste Heizstufe gewählt, welcher sich für jede zusätzliche Heizstufe um weitere 0,005 W erhöht. Dieser vergleichsweise geringe Wärmestrom gewährleistet, dass sich der thermodynamische Zustand des Fluids nicht maßgeblich verändert, was notwendig ist, um die Annahme der konstanten Wärmekapazität zu erfüllen. Gleichzeitig ermöglicht der Wärmestrom mutmaßlich eine ausreichend große Temperaturerhöhung, um detektierbar zu sein. Für die zweite Heizrampe wird der Massenstrom bei gleichbleibenden Wärmeströmen auf 400 g h^{-1} erhöht. Durch die Veränderung des Massenstroms unterscheiden sich die Kapazitätsströme zweier Heizrampen, was die Bestimmtheit des mathematischen Systems für die numerische Auswertung gewährleistet (vgl. Abschnitt 5.1.1). Der Betriebspunkt der Messung mit Helium entspricht damit dem der zuvor untersuchten theoretischen Datensätze für Helium. Dies ermöglicht den direkten Vergleich zwischen theoretischen und gemessenen Daten. Allerdings konnte aufgrund der messtechnischen Probleme nur die Messung durchgeführt werden, die einem in Abschnitt 5.1 beschriebenem Multiplikator der Heizleistung von 0,05 entspricht.

Die erste Heizrampe der Messung mit Helium ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Dafür sind die Verläufe der Temperaturen T_F' , T_F'' und T_W über die kumulierte Anzahl an Datenpunkten aufgetragen. Anhand von Abbildung 5.11 ist zu erkennen, dass die drei Temperaturen Schwankungen aufweisen. Die Schwankungen sind mutmaßlich auf den schwankenden Massenstrom der Messung mit Helium zurückzuführen. In Abbildung 5.13 ist der Verlauf des Massenstroms der Messung mit Helium über die kumulierte Anzahl der Datenpunkte der vier Heizrampen dargestellt. Darin sind die Schwankungen des Massenstroms gerade bei der dritten Heizrampe deutlich zu erkennen. Die zeitlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Heizrampen sind durch die roten Markierungen verdeutlicht. Da der Massenstrom nach dem Messprinzip von Grohmann [11] über alle Heizstufen hinweg konstant sein muss, dient die gestrichelte Gerade zur Einschätzung der

Stationarität. Sie wird durch lineare Regression der einzelnen Datenpunkte ermittelt. Bei stationärem Zustand ist der Wert der Steigung der Geraden gleich null.

Die Schwankungen des Massenstroms bewirken Schwankungen des Kapazitätsstroms und damit der Temperaturerhöhung, die das Fluid zwischen Messzelle und c_p -Sensor durch externen Wärmeeintrag erfährt. Bei konstantem Wärmeeintrag von außen erhöht sich die Temperatur des Fluids mit größerem Kapazitätsstrom weniger, als bei dem Fluid mit geringerem Kapazitätsstrom. Folglich gilt, je höher der Massenstrom ist, desto niedriger ist die Temperatur am Eingang des c_p -Sensors und je niedriger er ist, desto höher ist die Temperatur. Dies bedeutet, dass die Schwankungen des Massenstroms einen direkten Einfluss auf die Temperaturschwankungen besitzen und somit möglichst gering gehalten werden müssen.

Neben der Messung mit Helium wurde ebenfalls eine Messung mit Stickstoff durchgeführt. Die Messung mit Stickstoff besteht erneut aus zwei Messreihen, also aus zwei Heizrampen. Die erste Heizrampe wurde bei Umgebungstemperatur mit einem Massenstrom von 580 g h^{-1} und einem Druck von 5,9 bar durchgeführt. Die Heizleistung der ersten Heizstufe beträgt 0,01 W und wird pro Heizstufe um 0,01 W erhöht. Da bei den ersten beiden Heizstufen jedoch kein stationärer Massenstrom erreicht wurde, werden für die Auswertung der Messung Heizstufe drei bis sechs bei 0,03-0,06 W verwendet. Die Betriebsbedingungen der Messung mit Stickstoff sind entsprechend der Messung mit Helium in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Die zweite Heizrampe der Messung mit Stickstoff findet bei gleichem Wärmestrom, aber etwa doppelt so hohem Massenstrom statt. Die gemessenen Werte sind in Tabelle C.2 im Anhang aufgeführt.

In Abbildung 5.12 sind analog zu Abbildung 5.11 die drei Temperaturverläufe der ersten Heizrampe der Messung mit Stickstoff aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Temperaturen bei der Messung mit Stickstoff durchgehend ansteigen. Da die Temperatur in der Messzelle des CryoPHAEQTS-Messstand um den gleichen Betrag steigt, ist der Temperaturanstieg folglich auf den Einfluss der Raumtemperatur zurückzuführen, die über den Verlauf des Tages zunimmt.

Die Temperaturverläufe der Messung mit Stickstoff zeigen kleinere Schwankungen als die der Messung mit Helium. Um trotz der nicht stationären Temperatur der Stickstoffmessung einen Wert für die Schwankungen der beiden Messungen bestimmen zu können, wird beispielhaft der Verlauf von T_F' der ersten Heizstufe für beide Messungen mithilfe von linearer Regression gefittet. Anschließend wird der Mittelwert der relativen Abweichung zwischen den Datenpunkten und der gefitteten Geraden berechnet. Dieser beträgt bei der Messung mit Helium 0,8 % und bei der Messung mit Stickstoff lediglich 0,4 %. Der absolute

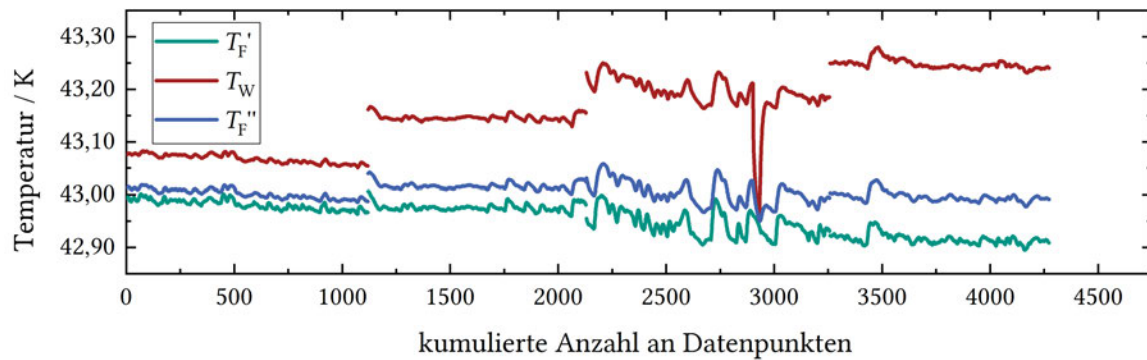


Abbildung 5.11: Verlauf von T_F' , T_W und T_F'' der ersten Heizrampe über die kumulierte Anzahl an Datenpunkten der Messung mit Helium über die kumulierte Anzahl an Datenpunkten.

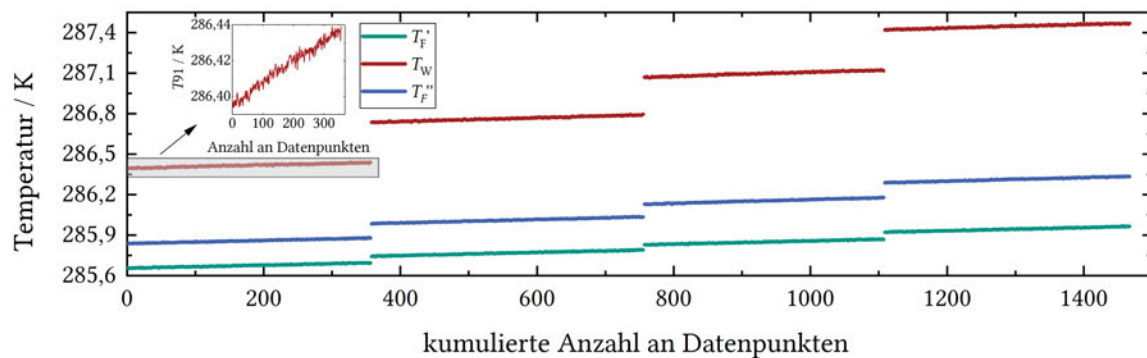


Abbildung 5.12: Verlauf von T_F' , T_W und T_F'' der ersten Heizrampe über die kumulierte Anzahl an Datenpunkten der Messung mit Stickstoff über die kumulierte Anzahl an Datenpunkten.

Wert der relativen Abweichung hat aufgrund der Regression wenig Aussagekraft bezüglich der Qualität der Messung der Temperaturen, er zeigt jedoch, dass bei Stationarität die Messung mit Stickstoff weniger Schwankungen beinhaltet als die Messung mit Helium.

Die kleineren Schwankungen der Temperaturen der Messung mit Stickstoff im Vergleich zur Messung mit Helium sind hier auf die Messung mit Stickstoff bei Raumtemperatur zurückzuführen. Wenn die Temperatur im Messsystem der Umgebungstemperatur entspricht kommt es zu keinem Wärmeeintrag von außen und somit bewirken schwankende Kapazitätsströme keine Schwankungen der Temperatur des Fluids.

Abbildung 5.13 zeigt analog zur Messung mit Helium den Massenstrom bei der Messung mit Stickstoff. Dieser weist ähnliche Schwankungen wie der Massenstrom der Heliummessung auf. Beide Verläufe sind zeitlich instationär, was über die gestrichelte Gerade gezeigt wird. Die Steigung der Geraden, die an die Datenpunkte der Messung mit Stickstoff gefittet wurde, besitzt einen größeren Betrag als die Steigung der Geraden, die an die

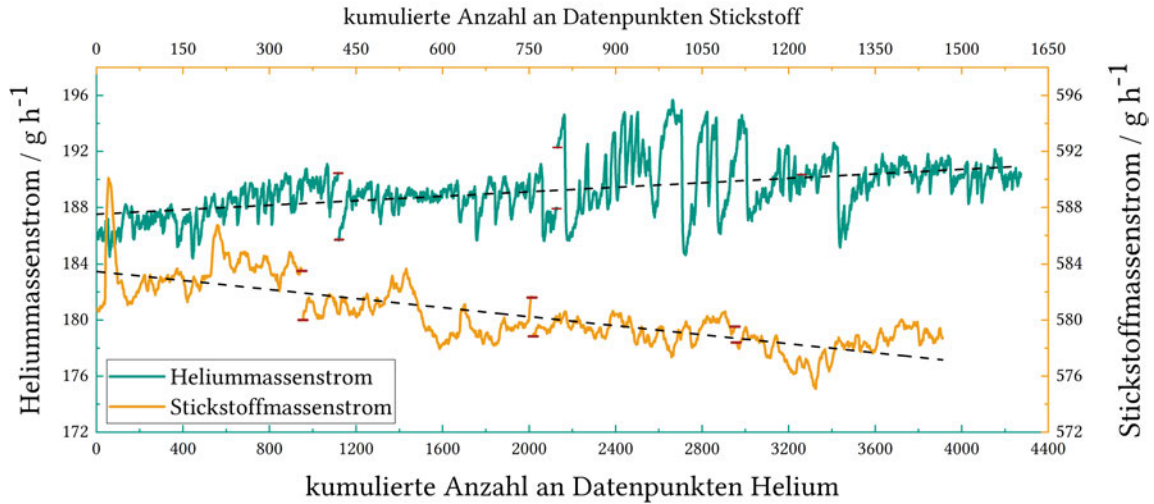


Abbildung 5.13: Massenstrom der Messung mit Helium und der Messung mit Stickstoff der vier Heizstufen der jeweils ersten Heizrampe über die kumulierte Anzahl an Datenpunkten.

Datenpunkte der Messung mit Helium gefittet wurde. Daran ist zu erkennen, dass der Massenstrom der Messung mit Stickstoff eine größere zeitliche Veränderung aufweist als der Massenstrom der Messung mit Helium.

Um abschließend die Qualität der Messungen von c_p beurteilen zu können, kann die relative Abweichung zu c_p^* verwendet werden. Die relative Abweichung ist durch $\sigma_{\text{rel}}^0 = (c_p^0 - c_p^*) / c_p^*$ gegeben. Sie gibt die Abweichung zwischen dem aus den Rohdaten berechneten Wert der Wärmekapazität c_p^0 und dem Wert der Wärmekapazität aus REFPROP [14] c_p^* an. c_p^0 folgt für die Rohdaten ohne numerische Auswertung direkt nach Gleichung (3.9) aus den Mittelwerten von $c_{p,\alpha}^0$ und $c_{p,\beta}^0$. In Abbildung 5.14 sind die Werte von $c_{p,\alpha,\{1,2\},h}^0$ und $c_{p,\beta,\{1,2\},h}^0$ für jede Heizstufe h der beiden Heizrampen $\{1,2\}$ aufgetragen. Im Vergleich zwischen der Messung mit Helium und der Messung mit Stickstoff ist zu erkennen, dass die Abweichungen der Messung mit Stickstoff zu c_p^* deutlich geringer sind als die der Messung mit Helium. Demzufolge ist σ^0 bei der Messung mit Helium mit einem Wert von 8,53 % um etwa Faktor zwei höher ist als bei der Messung mit Stickstoff (3,95 %). Dies spricht dafür, dass die Messung von Stickstoff eine höhere Qualität besitzt als die von Helium. Eine Ursache hierfür können die zuvor erläuterten Temperaturschwankungen sein. Ein weiterer Grund ist mutmaßlich die geringere Temperaturerhöhung ΔT^0 des Fluids zwischen Ein- und Ausgang des c_p -Sensors bei der Messung mit Helium im Vergleich zur Messung mit Stickstoff. Bei der Messung mit Helium liegt ΔT^0 für die erste Heizrampe

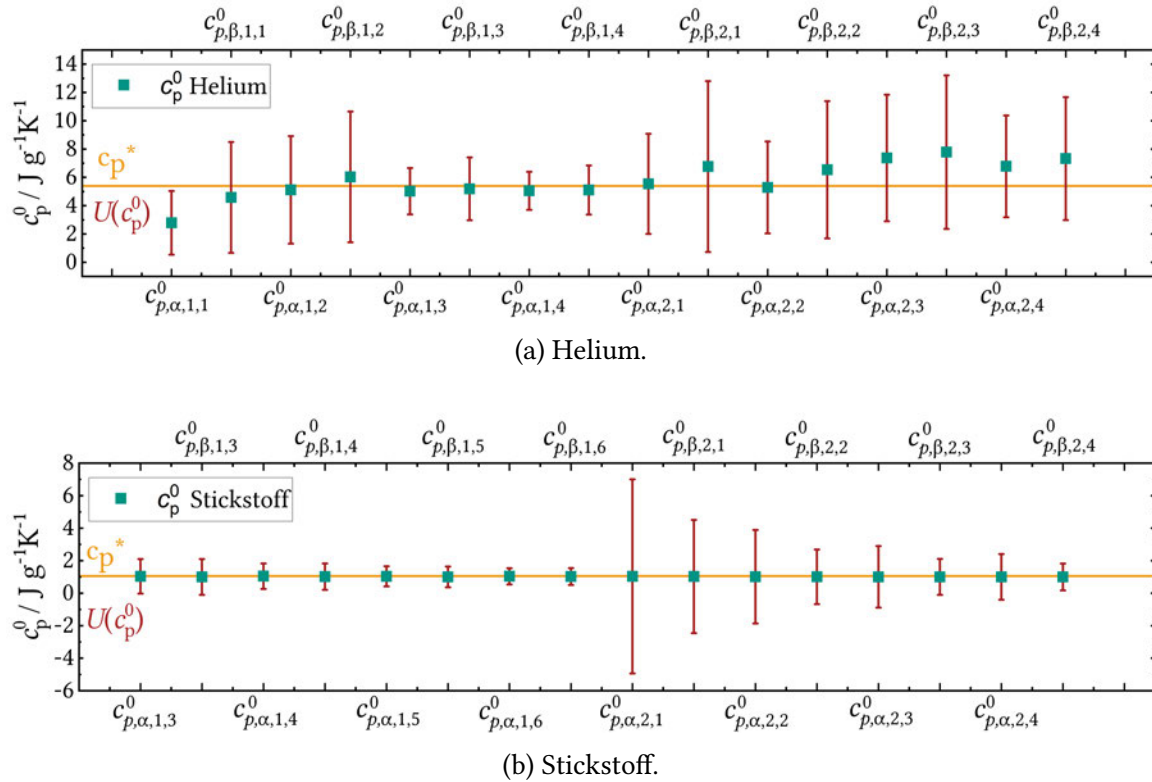


Abbildung 5.14: $c_{p,\alpha}^0$ und $c_{p,\beta}^0$ jeweils für die vier Heizstufen der zwei Heizrampen der Messung mit Helium und der Messung mit Stickstoff inklusive derer Messunsicherheiten für $K = 2$.

zwischen 0,037 K und 0,086 K, wohingegen ΔT^0 bei der Messung mit Stickstoff zwischen 0,173 K und 0,359 K liegt.

Durch die geringeren Werte von ΔT^0 bei der Messung mit Helium besitzen mögliche absolute Messfehler relativ betrachtet einen größeren Einfluss als bei der Messung mit Stickstoff.

Neben den Werten von $c_{p,\alpha,\{1,2\},h}^0$ und $c_{p,\beta,\{1,2\},h}^0$ sind in Abbildung 5.14 deren erweiterte Unsicherheiten angegeben. Es ist zu erkennen, dass bis auf Messpunkt $c_{p,\alpha,1,1}^0$ der Referenzwert c_p im Bereich der Messunsicherheit liegt. Eine Untersuchung der Unsicherheiten findet im Folgenden statt.

5.2.1 Unsicherheit der experimentellen Wärmekapazität

Um die Unsicherheiten der Messungen bestimmen zu können, wird die in Abschnitt 4.4 und in Kapitel B im Anhang beschriebene Vorgehensweise nach dem GUM [13] ange-

wandt. Die kombinierten erweiterten Unsicherheiten U der Eingangsgrößen der ersten und zweiten Heizrampe der Messung mit Helium und der Messung mit Stickstoff sind in Tabelle C.2 im Anhang angegeben. Darüber hinaus sind darin die Unsicherheiten für $c_{p,\alpha}^0$ und $c_{p,\beta}^0$ enthalten, die unter Verwendung der Rohdaten der Eingangsgrößen berechnet wurden. Dabei ist für beide Messungen anzumerken, dass die Unsicherheit des Typ A für alle Eingangsgrößen um bis zu zwei Größenordnungen geringer ist als die Unsicherheit des Typ B, was mit der hohen Anzahl an aufgezeichneten Datenpunkten zu erklären ist.

Für die Messung mit Helium wurden ca. 1000 Datenpunkte pro Heizstufe aufgenommen. Um den Einfluss der steigenden Raumtemperatur bei der Messung mit Stickstoff möglichst gering zu halten, wurde die Anzahl an Datenpunkten von ca. 1000 pro Heizstufe bei der Messung mit Helium, auf ca. 400 Datenpunkte pro Heizstufe bei der Messung mit Stickstoff verringert. Dies reduziert die für die Messung benötigte Zeitdauer auf ca. 30 Minuten pro Heizstufe, wobei 400 Datenpunkte immer noch eine ausreichend geringe Messunsicherheit des Typ A bieten. Der Einfluss der aufgezeichneten Datenpunkte auf die Unsicherheit des Typ-A kann anhand von Abbildung 5.15 dargestellt werden. Darin sind beispielhaft die Unsicherheiten des Typ A für T_F' und \dot{m} jeweils für 100, 200,...,1000 und 1100 Datenpunkte der Messung mit Helium aufgetragen.

Zur Erstellung des Diagramms wurden die Datenpunkte zuvor in zufälliger Reihenfolge angeordnet. Sie sind also nicht chronologisch, was eine homogene Stichprobe gewährleistet. Die Unsicherheit ist dabei relativ, auf den absolut gemessenen Wert bezogen, angegeben. Die angegebenen Unsicherheiten sind allesamt geringer als 0,1 %. Es ist zu erkennen, dass die Unsicherheiten bei Erhöhung der Datenpunkte von 100 auf 400 um den Faktor zwei und von 100 auf 1100 Datenpunkten um etwa Faktor drei bis vier abnehmen. Folglich wird

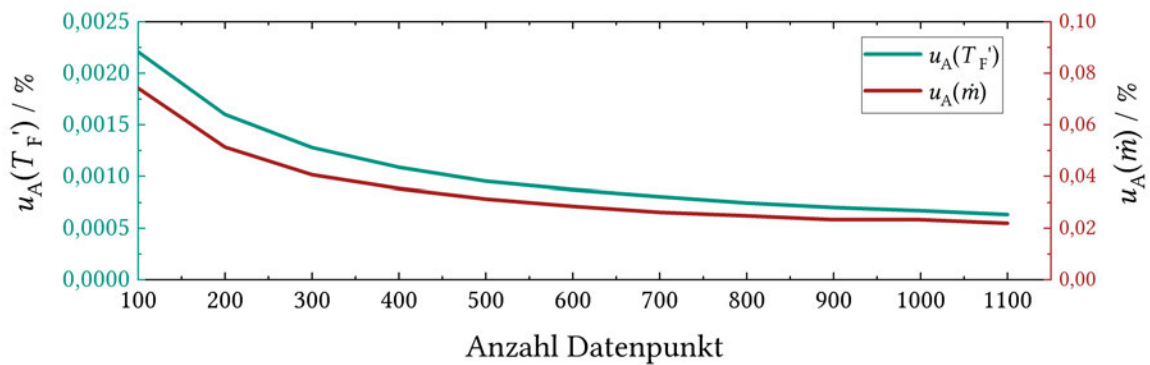


Abbildung 5.15: Unsicherheit des Typ A von T_F' und \dot{m} der Messung mit Helium in Abhängigkeit der Anzahl an Datenpunkten.

ein Messumfang von 400 Datenpunkte als ausreichend genau angenommen.

In Abbildung 5.16 sind die erweiterten Unsicherheiten und die Sensitivitätskoeffizienten der Eingangsgrößen zur Berechnung von $U(c_p^0)$ dargestellt. Dabei sind die Unsicherheiten der Eingangsgrößen für alle m Wärmekapazitäten (vgl. Kapitel 3) aufsummiert in der Spalte „Unsicherheit“ und die Sensitivitätskoeffizienten analog in der Spalte „Sensitivitätskoeffizienten“ dargestellt. Die Unsicherheiten und Sensitivitätskoeffizienten wurden nach dem GUM bestimmt. Die Spalte „Produkt“ bildet die Summe aus den m Produkten der Unsicherheiten und den Sensitivitätskoeffizienten der jeweiligen Eingangsgröße. Die Summe der Produkte entspricht nach dem GUM nicht der erweiterten Unsicherheit der Wärmekapazität, zeigt aber welche Eingangsgrößen den größten Einfluss auf die erweiterten Unsicherheiten der Wärmekapazität besitzen. Dadurch wird deutlich, welche Möglichkeiten zur Reduzierung der Unsicherheit der Wärmekapazität bestehen.

Die Summe der Produkte aus Unsicherheit und Sensitivitätskoeffizient sind bei der Messung mit Helium größer als die der Messung mit Stickstoff. Den größten Anteil der Eingangsgrößen auf die Summe der Produkte besitzen bei beiden Messungen T_F' und T_F'' . Um die Unsicherheit der Wärmekapazität zu verringern, ist es folglich sinnvoll sich auf den Einfluss von T_F' und T_F'' zu konzentrieren.

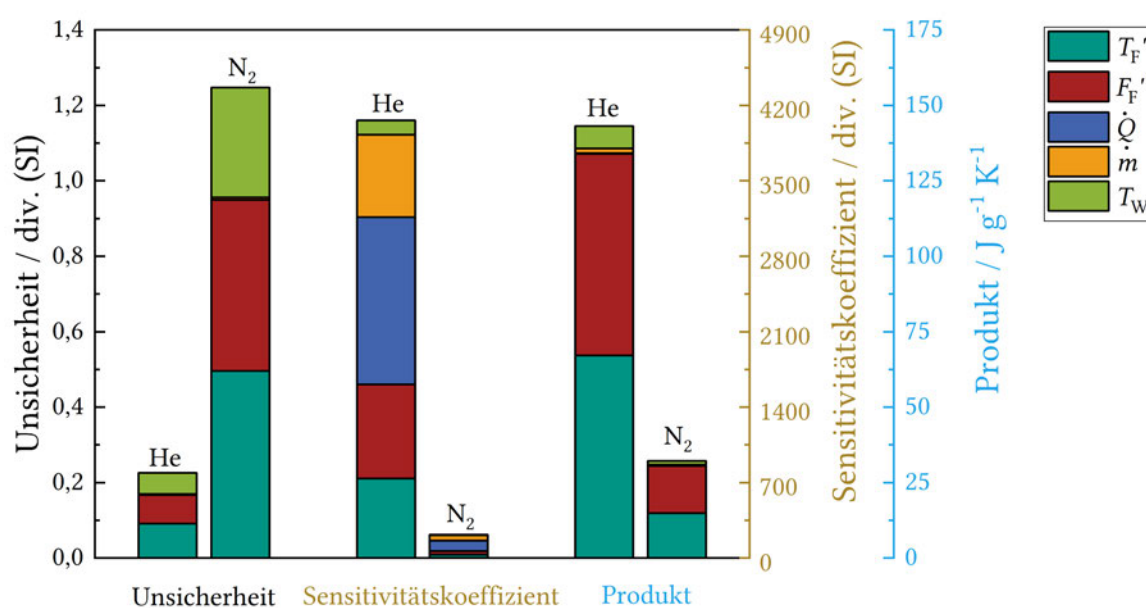


Abbildung 5.16: Unsicherheiten, Sensitivitätskoeffizienten und deren Produkt für T_F' , T_F'' , \dot{Q} , \dot{m} , T_W der Messung mit Helium und der Messung mit Stickstoff.

Die kombinierten Unsicherheiten von T'_F und T''_F sind bei der Messung mit Helium geringer als bei der Messung mit Stickstoff und ergeben sich bei beiden Messungen vorwiegend aus den Unsicherheiten des Typ-B. Die zur Messung der Temperaturen verwendeten Cernox[®]-Sensoren besitzen bei Temperaturen unter 50 K ihre höchste Messgenauigkeit. Folglich steigt die Unsicherheit mit zunehmender Temperatur (vgl. Kapitel B im Anhang). Die geringen Unsicherheiten von T'_F und T''_F der Messung mit Helium im Vergleich zur Messung mit Stickstoff lassen sich somit auf die geringere Temperatur bei der Messung mit Helium zurückführen.

Anhand von Tabelle 4.1 und 4.2 ist zu erkennen, dass die Sensitivitätskoeffizienten $\hat{c}_{T'}$ und $\hat{c}_{T''}$ reziprok von den Temperaturdifferenzen $\Delta T'$ und $\Delta T''$ abhängen. Eine größere Temperaturerhöhung des Fluids bewirkt demnach eine Verringerung von $\hat{c}_{T'}$ und $\hat{c}_{T''}$. Somit lassen sich $\hat{c}_{T'}$ und $\hat{c}_{T''}$ verringern, indem die Heizleistung erhöht wird. Dies kann man auch an einem Vergleich zwischen den Unsicherheiten von $c_{p,\alpha}$ bzw. $c_{p,\beta}$ für die verschiedenen Heizstufen einer Heizrampe erkennen. Besonders gut verdeutlicht dies Abbildung 5.14b. Hier sind die Werte und die erweiterten Unsicherheiten von $c_{p,\alpha,\{1,2\},h}^0$ bzw. $c_{p,\beta,\{1,2\},h}^0$ der Heizrampen {1,2} für die jeweiligen Heizstufen h der Messung mit Stickstoff aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die erweiterten Unsicherheiten von $c_{p,\alpha}^0$ und $c_{p,\beta}^0$ bei der Messung mit Stickstoff mit steigender Heizstufe stetig kleiner werden. Da bei Heizrampe 1 der Messung mit Stickstoff die ersten beiden Heizstufen aufgrund zu großer Schwankungen verworfen werden mussten, sind die Verhältnisse der Heizleistungen und des Massenstroms bei Heizrampe 1 höher als bei Heizrampe 2. Dies hat eine größere Temperaturerhöhung und folglich auch eine geringere Unsicherheit für c_p^0 im Vergleich zu Heizrampe 2 zur Folge. Bei der Messung mit Helium sind die Temperaturdifferenzen in etwa um den Faktor fünf kleiner als die der Messung mit Stickstoff, was die größeren Unsicherheiten c_p^0 im Vergleich zur Messung mit Stickstoff erklärt (vgl. Tabelle C.2 im Anhang).

Auch bei der Messung mit Helium ist in Abbildung 5.14a eine Abnahme der Unsicherheiten von c_p^0 mit steigender Heizstufe zu erkennen. Aufgrund der geringeren Heizleistung bei ungefähr gleichem Kapazitätsstrom, unterscheiden sich die Temperaturänderungen jedoch nicht so eindeutig in ihrer Größe wie die der Messung mit Stickstoff. Dies hat zur Folge, dass die Unsicherheiten $c_{p,\alpha}^0$ bzw. $c_{p,\beta}^0$ bei jeweils einer Heizstufe einer Heizrampe größer sind als bei der vorigen Heizstufe.

Abschließend lässt sich sagen, dass die absolute Unsicherheit der Wärmekapazität der Messung mit Stickstoff geringer ist als die der Messung mit Helium. Mit $\pm 18,99\%$ ist die relative Unsicherheit der Wärmekapazität c_p^0 der Messung mit Helium jedoch geringer als

die der Wärmekapazität c_p^0 der Messung mit Stickstoff ($\pm 24, 60\%$). Diese liegen damit höher als die Unsicherheiten der Wärmekapazität für Stickstoff ($\pm 5\%$) von Perkins et al. [24]. Seine Messmethode wurde in Abschnitt 2.2 erläutert. Eine Verringerung der Unsicherheiten der Wärmekapazität mit dem in dieser Arbeit verwendeten c_p -Sensor kann durch Messungen bei tiefen Temperaturen und bei entsprechend großen Temperaturerhöhungen des Fluids durch die Heizleistung erreicht werden.

5.2.2 Numerische Auswertung der Messungen

Zur numerischen Auswertung der Messdaten werden erneut die in Abschnitt 5.1 eingeführten Varianten verwendet. Var5, Var6, Var11, Var12, Var15 und Var16 können jedoch nicht untersucht werden, da für jedes Fluid lediglich zwei Messreihen durchgeführt werden konnten und für die genannten Varianten drei Messreihen erforderlich sind.

Abbildung 5.17 zeigt die relativen Abweichungen zwischen c_p zu c_p^* der Messung mit Helium und der Messung mit Stickstoff für die jeweilige Variante der numerischen Auswertung mit $F(\Delta T)_{\max}$. Die Nomenklatur folgt Tabelle 5.1. Für den Referenzwert der Wärmekapazität c_p^* wird hier der bei den Betriebsbedingungen vorliegende Wert aus REFPROP [14] verwendet. Die relative Abweichung berechnet sich aus $(c_p - c_p^*)/c_p^*$. σ^0 gibt die relative Abweichung zwischen c_p^0 und c_p^* an.

Da die Messung mit Helium bei den Betriebsbedingungen durchgeführt wurde, bei denen auch die theoretischen Datensätze für Helium aus Abschnitt 5.1.2 simuliert wur-

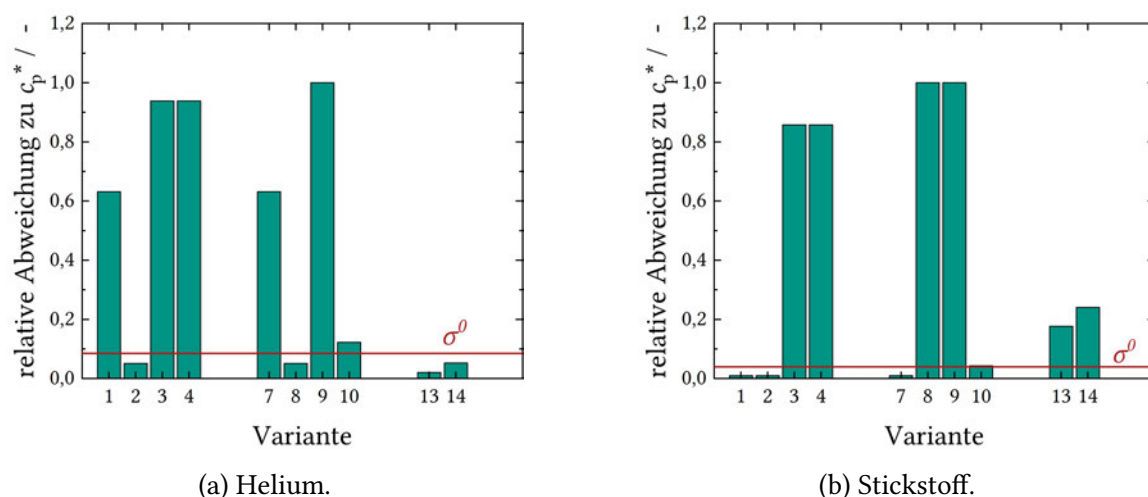


Abbildung 5.17: Relative Abweichung der berechneten Wärmekapazitäten zu c_p^* der verschiedenen Varianten der numerischen Auswertung für die Messung mit Helium und die Messung mit Stickstoff mit $F(\Delta T)_{\max} = 1$ K.

den, ist ein direkter Vergleich beider numerischen Auswertungen möglich. Aufgrund der messtechnischen Probleme konnte jedoch lediglich die Messung mit Helium durchgeführt werden, die einem Multiplikator der Heizleistung von 0,05 entspricht. Aus Abbildung 5.10 ist zu entnehmen, dass bei einem Multiplikator von 0,05 die numerische Auswertung für c_p bei weniger als 4 % der getesteten theoretischen Fehlerdatensätze gegen c_p^* konvergiert. Bei entsprechend größeren Multiplikatoren konvergiert die numerische Auswertung aller Fehlerdatensätze gegen c_p^* . Daraus lässt sich vermuten, dass eine höhere Heizleistung bei der Messung mit Helium ebenfalls das korrekte Konvergieren gegen c_p^* fördert. Für Var2, Var8, Var13 und Var14 wurde trotz der geringen Heizleistung mit Helium eine Verringerung der relativen Abweichung von c_p zu c_p^* im Vergleich zu σ^0 erreicht. Dies liegt mutmaßlich daran, dass die systematischen Fehler bei der Messung mit Helium geringer sind als die Wertebereiche, die bei den theoretischen Datensätzen vorgegeben wurden.

Die besten Ergebnisse bei der Messung mit Helium liefern also Var2, Var8, Var13 und Var14. Anders ist dies bei der Messung mit Stickstoff. Für $F(\Delta T)_{\max} = 1 \text{ K}$ erreichen bei der Messung mit Stickstoff Var1, Var2 und Var7 eine gute Konvergenz hinsichtlich einer minimalen Abweichung. Var1 und Var7 zeigen also für die Stickstoffmessung ebenso wie bei der Untersuchung der numerischen Auswertung der theoretischen Datensätze sehr gute Ergebnisse. Zusätzlich bietet Var2 sowohl für die Messung mit Stickstoff, als auch für die Messung mit Helium für $F(\Delta T)_{\max} = 1 \text{ K}$ eine deutliche Verringerung der Abweichung im Vergleich zu σ^0 .

Bei der Messung mit Helium verringert sich die relative Abweichung zu c_p^* durch die numerische Auswertung mit Var2 von $\sigma^0 = 8,53 \text{ %}$ auf $\sigma = 5,60 \text{ %}$ und bei der Messung mit Stickstoff von $\sigma^0 = 3,95 \text{ %}$ auf $\sigma = 1,06 \text{ %}$. Die absolute Abweichung von c_p zu c_p^* der Messung mit Stickstoff nach der numerischen Auswertung mit Var2 beträgt sogar lediglich $0,010 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, wobei die von Helium $0,276 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beträgt.

Die mit Var2 für $F(\Delta T)_{\max} = 1 \text{ K}$ berechneten Werte von $F(\Delta T')$, $F(\Delta T'')$ und $F(\dot{Q})$ der ersten Heizrampe der Messung mit Helium und der Messung mit Stickstoff sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Zusätzlich sind darin die relativen Anteile der berechneten Fehler an den Werten von $\Delta T'$, $\Delta T''$ und \dot{Q} für die jeweils erste und letzte Heizstufe enthalten. Da $\Delta T'$, $\Delta T''$ und \dot{Q} bei der ersten Heizstufe der beiden Messungen jeweils die geringsten Werte besitzen, wirken sich die Fehler dort relativ am größten aus. Bei der letzten Heizstufe jeder Messung ist dies gegenteilig. Damit gibt die erste Heizstufe den maximalen und die letzte Heizstufe den minimalen relativen Fehler einer Heizrampe an. Es ist zu erkennen, dass der höchste relative Fehler aus beiden Messungen lediglich bei 10,1 % liegt. Gründe für die geringere Abweichung der Messung mit Stickstoff im Vergleich zur Messung mit

Helium, sind mutmaßlich die zuvor beschriebene höhere Messqualität und die größere Temperaturdifferenz ΔT des Fluids zwischen Ein- und Austritt des c_p -Sensors.

Zur Validierung der Ergebnisse wird die numerische Auswertung erneut durchgeführt. Dabei wird nun die Heizrampe, die bei der ersten Auswertung die Zielfunktion dargestellt hat, als Teil der Randbedingung verwendet und umgekehrt. Die Auswertung ist analog zu Abbildung 5.17 in Abbildung C.1 im Anhang dargestellt. Bei Var3, Var4, Var9 und Var10, also bei den Varianten, die sowieso beide Heizrampen als Teil der Zielfunktion verwendet haben, sieht man erwartungsgemäß nur minimale Abweichungen zwischen der ersten und der zweiten numerischen Auswertung. Allgemein ist jedoch zu erkennen, dass keine Variante mit dem getauschten Datensatz eine bedeutende Verbesserung im Vergleich zu σ^0 liefert. Somit können die guten Ergebnisse für Var2 nicht bestätigt werden. Ein Grund hierfür kann die geringere Temperaturerhöhung ΔT sein. Da sowohl bei der Messung mit Helium als auch bei der Messung mit Stickstoff für die zweite Messreihe bei gleichen Wärmeströmen ein um den Faktor zwei höherer Massenstrom verwendet wird, fällt die Temperaturerhöhung geringer aus als bei der ersten Heizrampe.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ΔT bzw. $\Delta T'$ und $\Delta T''$ von grundlegender Bedeutung für das angewandte Messprinzip in dieser Arbeit sind. Bei entsprechend hohen Werten dieser Größen wird die Messunsicherheit verringert und ein zuverlässiges Konvergenzverhalten der numerischen Auswertung gefördert. Die Ergebnisse der numerischen Auswertung zeigen, dass Var1 aufgrund der Ergebnisse der theoretischen Datensätze und der Messwerte von Stickstoff für $F(\Delta T)_{\max} = 1 \text{ K}$ eine vielversprechende Option darstellt.

5.2.3 Fehlerquellen und Möglichkeiten der Optimierung

Im Folgenden werden potenzielle Fehlerquellen sowie Ansätze zur Verbesserung der Messmethodik und deren Auswirkungen auf das Konvergenzverhalten erläutert.

Im Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Messdaten ist zu erkennen, dass die theoretischen Datensätze ein besseres Konvergenzverhalten hinsichtlich c_p^* bei der numerischen Auswertung aufweisen als die Messdaten. Dies ist damit zu begründen, dass bei den theoretischen Datensätzen lediglich systematische Fehler hinzugefügt wurden. Bei den experimentellen Messdaten sind zusätzlich statistische Fehler vorhanden, welche zwar durch die Bildung des Mittelwerts der einzelnen Datenpunkte verringert werden, jedoch dennoch einen negativen Einfluss auf die numerische Auswertung besitzen.

Des Weiteren sind die Massenströme der theoretischen Datensätze nicht fehlerbehaftet. Bei Messungen ist dies anders. Wie in Kapitel 3 erläutert, besitzt der Massenstrom ebenfalls

Tabelle 5.6: Mit Var2 berechnete Werte von $F(\Delta T')$, $F(\Delta T'')$ und $F(\dot{Q})$ und deren minimale bzw. maximale Anteile der ersten Heizrampe der Messung mit Helium und der Messung mit Stickstoff für $F(\Delta T)_{\max} = 1$ K.

	$\Delta T'$		$\Delta T''$		\dot{Q}	
	Helium	Stickstoff	Helium	Stickstoff	Helium	Stickstoff
$F(\chi)$	0,0039 K	0,049 K	0,020 K	0,045 K	0,00054 W	0,0011 W
min. Anteil	1,2 %	3,3 %	1,5 %	4,0 %	2,6 %	1,7 %
max. Anteil	3,2 %	6,6 %	2,3 %	8,1 %	10,1 %	3,5 %

einen systematischen Fehler. Dieser ist jedoch kein Teil der intrinsischen Kalibrierung und wird damit durch die numerische Auswertung nicht reduziert.

Weitere Abweichungen haben messtechnische Ursachen. Wie in vorangegangenen Abschnitten beschrieben, besitzen die Werte von ΔT bzw. $\Delta T'$ und $\Delta T''$ ebenfalls einen Einfluss auf die Qualität und die Unsicherheit der Messung. Durch eine Erhöhung von $\Delta T'$ und $\Delta T''$ lassen sich die Sensitivitätskoeffizienten senken und der Einfluss des Rauschens bei der Temperaturmessung reduzieren. Janzen [37] gibt mit Gleichung (5.5) einen Ausdruck für die Bewertungsgröße des Signal-Rausch-Verhältnisses (SNR – engl. Signal-to-Noise-Ratio) des c_p -Sensors in Abhängigkeit der Fluidtemperaturdifferenzen zweier aufeinanderfolgenden Heizstufen $h - 1$ und h an. Durch die Verwendung von $\Delta T_h = \Delta T'_h - \Delta T''_h$ werden alle systematischen Abweichungen der Temperaturmessung eliminiert. Die Standardabweichung der Fluidtemperaturdifferenz von Heizrampe $h - 1$ $\sigma_{\Delta T_{h-1}}$ liefert den Zusammenhang mit dem Rauschen der Messkette. Der Wert von SNR wird für Gleichung (5.6) vorgegeben. Janzen gibt für seine Untersuchungen einen minimalen Wert von $SNR_{\min} = 5$ an. Dieser Wert muss jedoch zunächst anlagenspezifisch experimentell bestimmt werden. Für den CryoPHAEQTS-Messstand wurde dies noch nicht durchgeführt. Diesbezüglich muss in zukünftigen Messungen der Wert von SNR am CryoPHAEQTS-Messstand herausgearbeitet werden. Der geforderte Wert von ΔT_1 , also die Temperaturerhöhung die pro Heizrampe erreicht werden muss, lässt sich nun mit der Fluidtemperaturdifferenz der Nullmessung bestimmen. Der zur Temperaturerhöhung benötigte Wärmestrom kann entweder bei bekannten Stoffdaten ausgehend von Gleichung (3.1) abgeschätzt oder experimentell ermittelt werden. Die weiteren Heizstufen werden dann durch ganzzahlige Vielfache von \dot{Q}_1 gebildet.

$$SNR = \frac{\Delta T_h - \Delta T_{h-1}}{\sigma_{\Delta T_{h-1}}} \quad (5.5)$$

$$\Delta T_1 = SNR \sigma_{\Delta T_0} + \Delta T_0 \quad (5.6)$$

Am Beispiel der Messung mit Helium zeigt sich, dass mit Gleichung 5.6 und dem von Janzen [37] für einen anderen Messstand vorgeschlagenen Wert $SNR = 5$ das benötigte minimale ΔT bei der ersten Stufe der zweiten Heizrampe nicht überschritten wird. Für $SNR = 10$ gilt dies für beide Heizrampen der Messung mit Helium. Eine Erhöhung von ΔT kann also eine Möglichkeit sein, die numerische Auswertung zu stabilisieren und gleichzeitig die Messunsicherheiten zu verringern.

Zwar hat der Massenstrom nur einen kleinen Anteil an der Unsicherheit der Messung, eine starke Schwankung des Massenstroms besitzt jedoch einen direkten Einfluss auf die Schwankungen der Temperaturen. Grund für die stark schwankenden Massenströme sind starke Verunreinigungen in Form von Grafitpartikeln im Gaszirkulator (vgl. Abbildung 5.18). Diese entstehen betriebsbedingt beim Verwenden des Gaszirkulators durch Abrasion der aus Grafit bestehenden Verdrängerplatten. Die Grafitpartikeln beeinflussen die Leistung des Zirkulators, indem sie die Reibung und den Druckverlust erhöhen. Der Gaszirkulator lief im Rahmen dieser Arbeit ca. 300 h und wurde in dieser Zeit drei mal gereinigt, um die Verunreinigungen zu entfernen. Die Reinigungen linderten die Problematik bezüglich der Stationarität jedoch nicht maßgeblich.

Der Verlauf des Massenstroms über die Zeit ist für eine, aufgrund von Instationarität des Massenstroms verworfene, Messreihe in Abbildung 5.20 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass der Massenstrom trotz gleichbleibender Betriebsbedingung nach einer anfänglichen Zunahme auf 0 g h^{-1} sinkt. Dies lässt darauf schließen, dass sich der am Austritt des Gaszirkulators montierte Filter, welcher verhindert, dass die Grafitpartikeln in die Rohrleitungen und die Gleichgewichtszelle gelangen, durch die Grafitpartikeln zusetzt. Nach an die gezeigte Messung anschließender mechanischer Reinigung des Filters nahm der Massenstrom wieder zu, was für eine Verstopfung des Filters als Ursache der Abnahme des Massenstroms spricht. Abbildung 5.19 zeigt die aus dem Filter entfernten Grafitpartikeln.

Eine mögliche Alternative zum eingesetzten Gaszirkulator, um das zukünftige Verstopfen des Filters zu verhindern, wird in Kapitel D im Anhang erläutert.

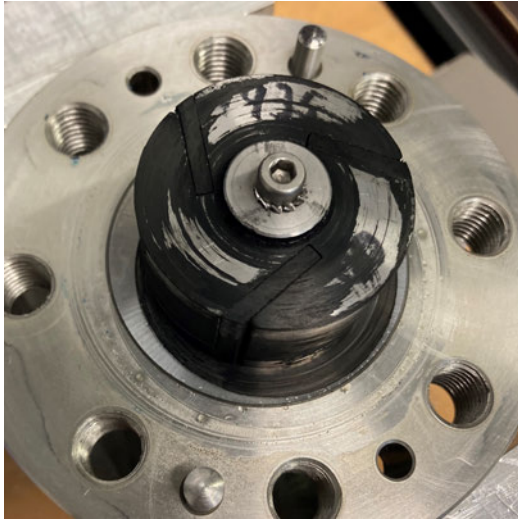


Abbildung 5.18: Verschmutzter Läufer des Gaszirkulators.

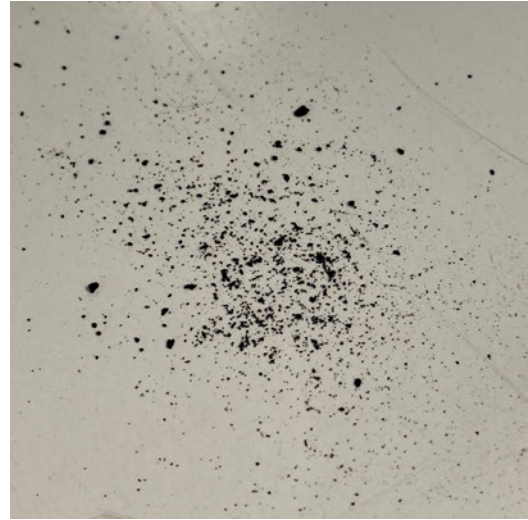


Abbildung 5.19: Grafitpartikeln aus dem Gasfilter.

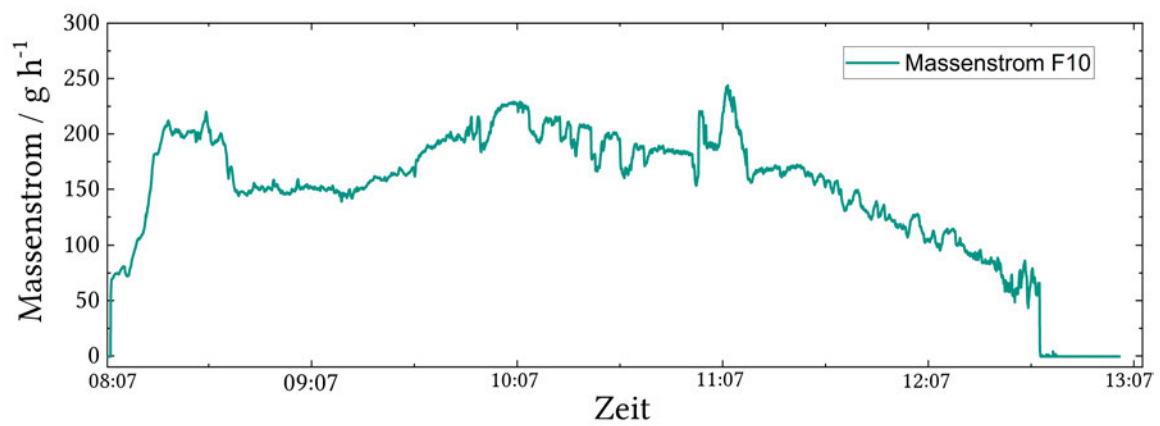


Abbildung 5.20: Instationärer Verlauf des Massenstroms während einer Messung.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Eine genaue Datenlage der Wärmekapazität ist wichtig um Prozesse wie zum Beispiel die Verflüssigung von Wasserstoff hinsichtlich deren Effizienz zu optimieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der auf dem Messprinzip von Grohmann [11] beruhende c_p -Sensor in den CryoPHAEQTS-Messstand am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik eingebaut. Zur Validierung des Verfahrens zur numerischen Auswertung der c_p -Messungen von Grohmann wurden zunächst drei theoretische Heizrampen simuliert und mit der in dieser Arbeit in Mathematica implementierten numerischen Routine ausgewertet. Die theoretischen Datensätze wurden dafür mit unterschiedlichen systematischen Fehlern versehen. Die numerische Auswertung erfolgte jeweils anhand von acht verschiedenen Varianten unter vergleichender Verwendung der beiden Mathematica-Funktionen `NMinimize` und `FindMinimum` als Lösungsalgorithmus. Bei diesen Untersuchungen wurde eine direkte Abhängigkeit zwischen der Stabilität bzw. dem Konvergenzverhalten der numerischen Auswertung und dem Wertebereich der systematischen Fehler $F(\Delta T')$ und $F(\Delta T'')$ festgestellt. So lässt sich erkennen, dass ein maximaler Wert von $F(\Delta T')$ und $F(\Delta T'')$ von 1 K, insbesondere bei Verwendung von `NMinimize`, zu einer Verbesserung des Konvergenzverhaltens führt. Anschließend wurde der Einfluss der Temperaturerhöhung des Fluids ΔT auf das Konvergenzverhalten untersucht. Hier zeigte sich, anhand von 250 zufällig generierten Fehlerdatensätzen, ein deutlich verbessertes Konvergenzverhalten mit steigenden Werten der Temperaturanstiege im c_p -Sensor.

Um die Wärmekapazität von Fluiden experimentell zu bestimmen, wurden Messungen am CryoPHAEQTS-Messstand mit dem eingebauten c_p -Sensor durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Wärmekapazität von Helium bei 43 K und 21 bar in zwei Messreihen gemessen. Der Verlauf des Massenstroms weist bei der Messung mit Helium starke Schwankungen auf, die sich auf die gemessenen Temperaturen übertragen. Die Schwankungen des Massenstroms lassen sich vermutlich auf das Zusetzen des Gasfilters mit Grafitpartikeln zurückführen.

Für alle Eingangsgrößen wurde die Messunsicherheit über den GUM [13] berechnet. Dabei ist zu erkennen, dass für beide Messungen große Unsicherheiten vorliegen. Um die Unsicherheiten zu verringern, empfiehlt es sich, Messungen bei niedrigen Tempe-

raturen durchzuführen und dabei erhöhte Heizleistungen zu verwenden, um größere Temperaturanstiege im c_p -Sensor zu erzielen. Dies hilft, die Unsicherheiten des Typ-B der Temperatursensoren sowie die Sensitivitätskoeffizienten der Eingangsgrößen zu reduzieren.

Anschließend wurden die mit den theoretischen Daten getesteten Varianten der numerischen Auswertung auf die Messdaten mit Helium und Stickstoff angewandt. Dabei zeigte sich, dass für einen maximalen systematischen Fehler in der Temperaturmessung von $F(\Delta T)_{\max} \leq 1$ K, die Auswertung nach Variante Var2 sowohl bei Helium, als auch bei Stickstoff die besten Ergebnisse liefert. Bei der Messung mit Helium verbesserte sich durch die numerische Auswertung mit Var2 die relative Abweichung der fehlerbehafteten Wärmekapazität zum Wert aus REFPROP von 8,53 % auf 5,60 %. Die numerische Auswertung der Messung mit Stickstoff ergab eine Verbesserung von 3,95 % Abweichung zum Wert aus REFPROP auf 1,06 %. Var1 zeigt sich als weitere vielversprechende Variante, da sowohl die theoretischen Daten als auch die Messung mit Stickstoff hierfür gute Ergebnisse liefern. Beim Vertauschen der beiden Messreihen und erneuter numerischer Auswertung können diese Ergebnisse jedoch nicht bestätigt werden. Dies lässt sich durch die höheren Kapazitätsströme der zweiten Messreihe bei gleicher Heizleistung und damit der geringen Temperaturerhöhung des Fluids im c_p -Sensor erklären.

Im Anschluss dieser Arbeit gilt es zunächst eine geeignete Alternative zum verwendeten Gaszirkulator zu identifizieren, um stationären Messbetrieb zu ermöglichen. Ein Kältemittelverdichter kann dabei mithilfe eines Bypass-Ventils verwendet werden um den benötigten Gasstrom zu fördern. Weitere Untersuchungen bezüglich der optimalen Temperaturerhöhung bieten vielversprechende Möglichkeit die Messunsicherheiten zu reduzieren und das Konvergenzverhalten der numerischen Auswertung zu verbessern. Zusätzlich kann der Einfluss der Verwendung einer dritten Messreihe auf die numerische Auswertung überprüft werden. Auf diesen Ergebnissen aufbauend ist es möglich die Modellierung und Korrektur der Systematik in Form einer Kalibrierfunktion zu erstellen. Unter Verwendung dieser Kalibrierfunktion können Kältemittelmischungen aus beispielsweise Helium und Neon experimentell hinsichtlich deren Wärmekapazität untersucht werden. Diese Ergebnisse dienen der Auslegung von Wärmeübertragern wie sie beispielsweise bei der Wasserstoffverflüssigung eingesetzt werden. Dies soll dazu beitragen die Effizienz dieses zukunftsweisenden Prozesses zu erhöhen.

Literatur

- [1] United Nations Framework Convention on Climate Change. *Paris Agreement*. Accessed: 18.12.2023. 2015. URL: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>.
- [2] T. Zhang u. a. „Hydrogen liquefaction and storage: Recent progress and perspectives“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 176 (Apr. 2023), S. 113204. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113204.
- [3] U. Cardella, L. Decker und H. Klein. „Roadmap to economically viable hydrogen liquefaction“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 42.19 (Mai 2017), S. 13329–13338. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.068.
- [4] M. Portarapillo und A. Di Benedetto. „Risk Assessment of the Large-Scale Hydrogen Storage in Salt Caverns“. In: *Energies* 14.10 (15. Mai 2021), S. 2856. ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en14102856.
- [5] M. Aziz. „Liquid Hydrogen: A Review on Liquefaction, Storage, Transportation, and Safety“. In: *Energies* 14 (17. Sep. 2021). ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en14185917.
- [6] Ø. Wilhelmsen u. a. „Reducing the exergy destruction in the cryogenic heat exchangers of hydrogen liquefaction processes“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 43.10 (März 2018), S. 5033–5047. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.01.094.
- [7] H. Quack u. a. „Neliun, a Refrigerant with High Potential for the Temperature Range between 27 and 70 K“. In: *Physics Procedia* 67 (2015), S. 176–182. ISSN: 18753892. DOI: 10.1016/j.phpro.2015.06.031.
- [8] S. Faramarzi und A. Khavari. „An innovative mixed refrigerant hydrogen liquefaction cycle to store geothermal energy as liquid hydrogen“. In: *Journal of Energy Storage* 72 (Nov. 2023). ISSN: 2352152X. DOI: 10.1016/j.est.2023.108008.
- [9] M. He u. a. „Theoretical estimation of the isobaric heat capacity c_p of refrigerant“. In: *Applied Thermal Engineering* 28.14 (Okt. 2008), S. 1813–1825. ISSN: 13594311. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2007.11.007.

- [10] T. Syed u. a. „Isobaric Heat Capacity Measurements of Liquid Methane + Propane, Methane + Butane, and a Mixed Refrigerant by Differential Scanning Calorimetry at High Pressures and Low Temperatures“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 59.4 (10. Apr. 2014), S. 968–974. ISSN: 0021-9568, 1520-5134. DOI: 10.1021/je4007019.
- [11] S. Grohmann. „A new method for flow measurement in cryogenic systems“. In: *Cryogenics* 60 (März 2014), S. 9–18. ISSN: 00112275. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2014.01.004.
- [12] S. Grohmann. „Vorrichtung und Verfahren zur Bestimmung des Massenstroms eines Fluids“. Europ. Pat. 12808676.6. Karlsruher Institut Für Technologie (KIT). 12. Apr. 2017.
- [13] Joint Committee for Guides in Metrology. *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Sèvres, France: JCGM, 2008.
- [14] E. W. Lemmon u. a. *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 10.0, National Institute of Standards and Technology*. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.18434/T4J53C>.
- [15] Venkatarathnam Gadhiraju. *Cryogenic Mixed Refrigerant Processes*. Hrsg. von Klaus D. Timmerhaus und C. Rizzuto. International Cryogenics Monograph Series. New York, NY: Springer New York, 2008. ISBN: 978-0-387-78513-4. DOI: 10.1007/978-0-387-78514-1.
- [16] J. Weisend. *Handbook of cryogenic engineering*. Philadelphia, Pa. [u.a.]: Taylor & Francis, 1998. ISBN: 1560323329.
- [17] H. D. Baehr und S. Kabelac. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN: 978-3-642-24160-4. DOI: 10.1007/978-3-642-24161-1.
- [18] H. Hausen und H. Linde. *Tieftemperaturtechnik : Erzeugung sehr tiefer Temperaturen, Gasverflüssigung u. Zerlegung von Gasgemischen*. 2., völlig Neubearb. Aufl. Berlin: Springer, 1985. ISBN: 0387139729.
- [19] P. Böckh und T. Wetzel. *Wärmeübertragung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. ISBN: 978-3-662-55479-1. DOI: 10.1007/978-3-662-55480-7.
- [20] P. Stephan u. a. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen Band 1: Einstoffsysteme*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. ISBN: 978-3-642-30097-4. DOI: 10.1007/978-3-642-30098-1.

-
- [21] Mário J. De Oliveira. *Equilibrium Thermodynamics*. Graduate Texts in Physics. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017. ISBN: 978-3-662-53205-8. DOI: 10.1007/978-3-662-53207-2.
- [22] Randall F. Barron. *Cryogenic heat transfer*. Series in chemical and mechanical engineering. Philadelphia, Pa. [u.a.]: Taylor und Francis, 1999. ISBN: 1560325518.
- [23] T. Miyazawa u. a. „Specific Heat Capacity at Constant Pressure of Ethanol by Flow Calorimetry“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 57.6 (14. Juni 2012), S. 1700–1707. ISSN: 0021-9568, 1520-5134. DOI: 10.1021/je2013473.
- [24] R. Perkins u. a. „The thermal conductivity and heat capacity of fluid nitrogen“. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 173.3 (Mai 1991), S. 332–362. ISSN: 03784371. DOI: 10.1016/0378-4371(91)90368-M.
- [25] J. Masi. „Survey of Experimental Determinations of Heat Capacity of Ten Technically Important Gases“. In: *Journal of Fluids Engineering* 76.7 (1. Okt. 1954), S. 1067–1074. ISSN: 0097-6822. DOI: 10.1115/1.4015049.
- [26] Marcia L. Huber u. a. „The NIST REFPROP Database for Highly Accurate Properties of Industrially Important Fluids“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 61.42 (2022), S. 15449–15472. ISSN: 0888-5885, 1520-5045. DOI: 10.1021/acs.iecr.2c01427.
- [27] S. Herrig. „New Helmholtz-energy equations of state for pure fluids and CCS-relevant mixtures“. Diss. Ruhr Universität Bochum, 2018.
- [28] O. Kunz und European Gas Research Group, Hrsg. *The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures*. Als Ms. gedr. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 6, Energietechnik 557. Düsseldorf: VDI-Verl, 2007. 535 S. ISBN: 978-3-18-355706-6.
- [29] Allan H. Harvey. *An Equation of State for the Thermodynamic Properties of Helium*. NIST IR 8474. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards und Technology, 2023, NIST IR 8474. DOI: 10.6028/NIST.IR.8474.
- [30] R. Span u. a. „A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 29.6 (1. Nov. 2000), S. 1361–1433. ISSN: 0047-2689, 1529-7845. DOI: 10.1063/1.1349047.

- [31] *Cryostat Design: Case Studies, Principles and Engineering*. International Cryogenics Monograph Series. Cham: Springer International Publishing, 2016. ISBN: 978-3-319-31148-7. DOI: 10.1007/978-3-319-31150-0.
- [32] W. Helbig. *Praxiswissen in der Messtechnik: Arbeitsbuch für Techniker, Ingenieure und Studenten*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2021. ISBN: 978-3-658-27801-4. DOI: 10.1007/978-3-658-27802-1.
- [33] H. Bernstein. *Messelektronik und Sensoren: Grundlagen der Messtechnik, Sensoren, analoge und digitale Signalverarbeitung*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2024. ISBN: 978-3-658-38928-4. DOI: 10.1007/978-3-658-38929-1.
- [34] E. Seiler und International Organization of Legal Metrology. *Grundbegriffe des Meß- und Eichwesens* : Braunschweig, Wiesbaden : Vieweg, 1983.
- [35] Semyon G. Rabinovich. *Evaluating Measurement Accuracy: A Practical Approach*. Springer Series in Measurement Science and Technology. Cham: Springer International Publishing, 2017. ISBN: 978-3-319-60124-3. DOI: 10.1007/978-3-319-60125-0.
- [36] W. Schwarz. „Messunsicherheit nach GUM – Teil 1“. In: (2020).
- [37] A. Janzen. „Entwicklung eines neuen Messverfahrens zur Durchflussmessung in der Kryotechnik“. Diss. Karlsruher Instituts für Technologie, 2017.
- [38] J. Tamson. „Apparatus for the measurement of physical properties of cryogenic fluid mixtures“. Englisch. 54.11.11; LK 01. Diss. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2024. 116 S. DOI: 10.5445/IR/1000167936.
- [39] *PT-410 Pulse Tube Cryocooler - Bluefors.com*. URL: <https://bluefors.com/products/pulse-tube-cryocoolers/pt410-pulse-tube-cryocooler/> (besucht am 19. 03. 2024).
- [40] FINK Chem + Tec GmbH. *Betriebsanleitung / Dokumentation Z04-2500-1 Masch. - Nr.: 1435-22*. Mai 2022.
- [41] National Instruments. *LabVIEW*. Version 18.0f2. URL: www.ni.com/labview.
- [42] Michael Stamm. *Kryosensor modifiziert*. Version IBPT.77B.103.0. 24. Feb. 2022.
- [43] J. W. Ekin. *Experimental techniques for low-temperature measurements* : Literaturangaben. Oxford [u.a.] : Oxford Univ. Press, 2006.
- [44] Inc. Wolfram Research. *Mathematica*. Version 12.1 Student Edition. URL: <https://www.wolfram.com/mathematica>.
- [45] R. Plato. *Basiswissen Numerik: Ein kompakter Einstieg*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2023. ISBN: 978-3-662-66569-5. DOI: 10.1007/978-3-662-66570-1.

-
- [46] H. Friedrich und F. Pietschmann. *Numerische Methoden: ein Lehr- und Übungsbuch*. Berlin: de Gruyter, 2010. ISBN: 978-3-11-021806-0.
- [47] Inc. Wolfram Research. Wolfram Language Home Page. URL: <https://reference.wolfram.com/language/tutorial/ConstrainedOptimizationComparison.html>.
- [48] J. Tamson, P. Blanck und S. Grohmann. „Commissioning of the Cryogenic Phase Equilibria Test Stand CryoPHAEQTS“. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 755.1 (1. März 2020), S. 012150. ISSN: 1757-8981, 1757-899X. DOI: 10.1088/1757-899X/755/1/012150.
- [49] Lake Shore Cryotronics. *User's Manual Model 224 Temperature Monitor*. 1. Juni 2020.
- [50] Lake Shore Cryotronics. *Certificate of Calibration Report Number: 1192618 Serial Number: X156994*.
- [51] Lake Shore Cryotronics. *Certificate of Calibration Report Number: 1212412 Serial Number: X160131*.
- [52] Lake Shore Cryotronics. *Certificate of Calibration Report Number: 1074113 Serial Number: X140665*.
- [53] Bronkhorst Deutschland Nord GmbH. *Datenblatt M14 Coriolis-Massendurchflussmesser für Flüssigkeiten und Gase*. URL: www.bronkhorst.com/de-de/produkte/flussigkeits-durchfluss/mini-cori-flow/m14.
- [54] Keysight. *B2900A Series Precision Source/Measure Unit*. URL: <https://www.keysight.com/ch/de/assets/7018-02794/data-sheets/5990-7009.pdf>.
- [55] K. Reiser. *Fachwissen Kältetechnik für die industrielle und gewerbliche Praxis : eine Einführung mit Aufgaben und Lösungen*. Heidelberg: C. F. Müller, 2002. ISBN: 3788076895.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Temperaturverlauf für Hochdruck- und Niederdruckstrom zweier Kältemittel über den Anteil der übertragenen Wärme im Gegenstromwärmeübertrager des Linde-Verfahren.	4
2.2	Schematische Darstellung eines Wärmeflusskalorimeters zur Bestimmung von c_p	8
2.3	Schematische Darstellung des Einflusses von systematischen und statistischen Fehlern auf einen Messwert.	11
3.1	Grundlegender Aufbau des verwendeten Sensors.	15
4.1	Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild von CryoPHAEQTS.	20
4.2	c_p -Sensor mit Temperatursensoren TI91, TI92, TI93 und Heizer J92 (oben) und montiert mit Schild in CryoPHAEQTS (unten).	24
4.3	Nullmessung der drei Temperaturen im c_p -Sensor mit deren Offset $\Delta T'_0$ und $\Delta T''_0$	28
4.4	Mit Stickstoff gemessene Heizrampe bestehend aus vier Heizstufen und der Nullmessung für T'_F , T''_F , und T_W	28
5.1	Schema zur Vorgehensweise der Datenanalyse der theoretischen Datensätze und der experimentellen Messwerte.	32
5.2	Beispielhafte fehlerreduzierte Wärmekapazität über der Anzahl an Iterationsschritten bei der numerischen Auswertung.	35
5.3	Datenpunkte von c_p für Var1 und Var3 über $F(\Delta T)_{\max}$	39
5.4	Datenpunkte von $F(\Delta T')$ für Var3 über $F(T_{\max})$	39
5.5	Berechnete Datenpunkte von c_p für Var4, Var8 und Var12 über $F(\Delta T)_{\max}$	41
5.6	Datenpunkte von $F(\Delta T')$, $F(\Delta T'')$ und $F(\dot{Q})$ für Var12 über $F(T_{\max})$	41
5.7	Anteil der 250 simulierten Fehlerdatensätze, die das Kriterium $\sigma_{<0,1\%}$ erfüllen. Jeweils für die 16 Varianten der numerischen Auswertung berechnet.	43

5.8	Anteil der 50 simulierten Fehlerdatensätze, die das Kriterium $\sigma_{<0,1} \%$ erfüllen. Für Var1 (links) und Var12 (rechts) inklusive der jeweiligen gemittelten Temperaturdifferenz $\Delta T_{1,1}^0$ über den Multiplikator der Heizleistung. . . .	44
5.9	Anteil der 250 simulierten Fehlerdatensätze, die das Kriterium $\sigma_{<0,1} \%$ erfüllen. Jeweils für die 16 Varianten der numerischen Auswertung mit den theoretischen Datensätzen für Helium.	45
5.10	Anteil der 50 simulierten Fehlerdatensätze, die das Kriterium $\sigma_{<0,1} \%$ erfüllen. Für Var1 der theoretischen Datensätze für Helium inklusive der gemittelten Temperaturdifferenz $\Delta T_{1,1}^0$ über den Multiplikator der Heizleistung.	46
5.11	Verlauf von T'_F , T_W und T''_F der ersten Heizrampe über die kumulierte Anzahl an Datenpunkten der Messung mit Helium über die kumulierte Anzahl an Datenpunkten.	50
5.12	Verlauf von T'_F , T_W und T''_F der ersten Heizrampe über die kumulierte Anzahl an Datenpunkten der Messung mit Stickstoff über die kumulierte Anzahl an Datenpunkten.	50
5.13	Massenstrom der Messung mit Helium und der Messung mit Stickstoff der vier Heizstufen der jeweils ersten Heizrampe über die kumulierte Anzahl an Datenpunkten.	51
5.14	$c_{p,\alpha}^0$ und $c_{p,\beta}^0$ jeweils für die vier Heizstufen der zwei Heizrampen der Messung mit Helium und der Messung mit Stickstoff inklusive derer Messunsicherheiten für $K = 2$	52
5.15	Unsicherheit des Typ A von T'_F und \dot{m} der Messung mit Helium in Abhängigkeit der Anzahl an Datenpunkten.	53
5.16	Unsicherheiten, Sensitivitätskoeffizienten und deren Produkt für T'_F , T''_F , \dot{Q} , \dot{m} , T_W der Messung mit Helium und der Messung mit Stickstoff. . . .	54
5.17	Relative Abweichung der berechneten Wärmekapazitäten zu c_p^* der verschiedenen Varianten der numerischen Auswertung für die Messung mit Helium und die Messung mit Stickstoff mit $F(\Delta T)_{\max} = 1$ K.	56
5.18	Verschmutzter Läufer des Gaszirkulators.	61
5.19	Grafitpartikeln aus dem Gasfilter.	61
5.20	Instationärer Verlauf des Massenstroms während einer Messung.	61
A.1	Vergleich der Messpunkte der Dampfdruckmessung mit denen von Tamson et al. und der REFPROP EOS.	IX

- C.1 Relative Abweichung der berechneten Wärmekapazität zu c_p^* der verschiedenen Varianten mit getauschten Heizrampen für $\Delta T_{\max} = 1$ K. XVIII
- D.1 Schematische Darstellung eines Konzepts zum Austausch des Gaszirkulators durch einen Verdichter mit Kühler, Bypass und Ölabscheider. XXII

Tabellenverzeichnis

4.1	Eingangsgrößen und Sensitivitätskoeffizienten zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit von $c_{p,\alpha}$.	29
4.2	Eingangsgrößen und Sensitivitätskoeffizienten zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit von $c_{p,\beta}$.	30
5.1	Nomenklatur zur Unterscheidung der Symbole der Wärmekapazität.	32
5.2	Eingangsgrößen der theoretischen Datensätze und die dazugehörigen systematischen Fehler.	34
5.3	Zusammenstellung der Randbedingungen in den verschiedenen Varianten für die numerische Auswertung.	38
5.4	Verdeutlichung der Symbolik der unterschiedlichen Temperaturen bzw. Temperaturdifferenzen.	38
5.5	Messbedingungen und c_p^0 der Messung mit Helium und der Messung mit Stickstoff mit der Messunsicherheit für $K = 2$ und Referenzwärmekapazität aus REFPROP c_p^* .	47
5.6	Mit Var2 berechnete Werte von $F(\Delta T')$, $F(\Delta T'')$ und $F(\dot{Q})$ und deren minimale bzw. maximale Anteile der ersten Heizrampe der Messung mit Helium und der Messung mit Stickstoff für $F(\Delta T)_{\max} = 1$ K.	59
A.1	Messwerte der Dampfdruckmessung, deren Unsicherheiten und Abweichungen zur REFPROP EOS	X
B.1	Werte der Unsicherheiten der Kalibrierung der Cernox [®] -Sensoren in Abhängigkeit der Temperatur und des Sensortyps für $K = 2$.	XII
B.2	Daten des Herstellers zur Berechnung der Typ B-Unsicherheiten bei der Widerstandsmessung mittels Lakeshore Model 224 Temperaturmonitor für Erweiterungsfaktor $K=2$.	XIII
B.3	Typ B-Unsicherheiten der Drucksensoren PI40-PI43 mit dem Erweiterungsfaktor $K = 2$.	XIV

B.4	Unsicherheiten des Typ B der Spannung und Stromstärke der Präzisionsstromquelle B2900A von Keysight	XV
C.1	Eingangsgrößen der theoretischen Helium-Datensätze und die dazugehörigen systematischen Fehler.	XVIII
C.2	Messwerte der fünf Eingangsgrößen der Messung mit Helium und Stickstoff und mit Stickstoff ohne Normierung und die mit Normierung berechneten Werte für $c_{p,\alpha}^0$ und $c_{p,\beta}^0$ inklusive deren Unsicherheit für $K = 2$	XIX

A Validierung der Dampfdruckmessungen

Da der Messstand einige Zeit nicht in Betrieb war, wird seine Funktionalität vor Einbau des Kryosensors und damit vor den c_p -Messungen validiert. Dazu wird der Dampfdruck von Stickstoff gemessen und mit den Werten von Tamson et al. [48] verglichen. Tamson et al. haben am CryOPHAEQTS Messstand das VLE von Stickstoff in einem Temperaturbereich von 65,433 K bis 125,838 K untersucht. Zur Validierung wurden drei Messungen durchgeführt. Die gemessenen Dampfdrücke von Stickstoff sind in Abbildung A.1 über die Temperatur aufgetragen. Zusätzlich sind die von Tamson et al. gemessenen Dampfdrücke, sowie ein Ausschnitt der Dampfdruckkurve von Stickstoff von REFPROP [14] dargestellt. Die dazugehörigen Daten befinden sich in Tabelle A.1.

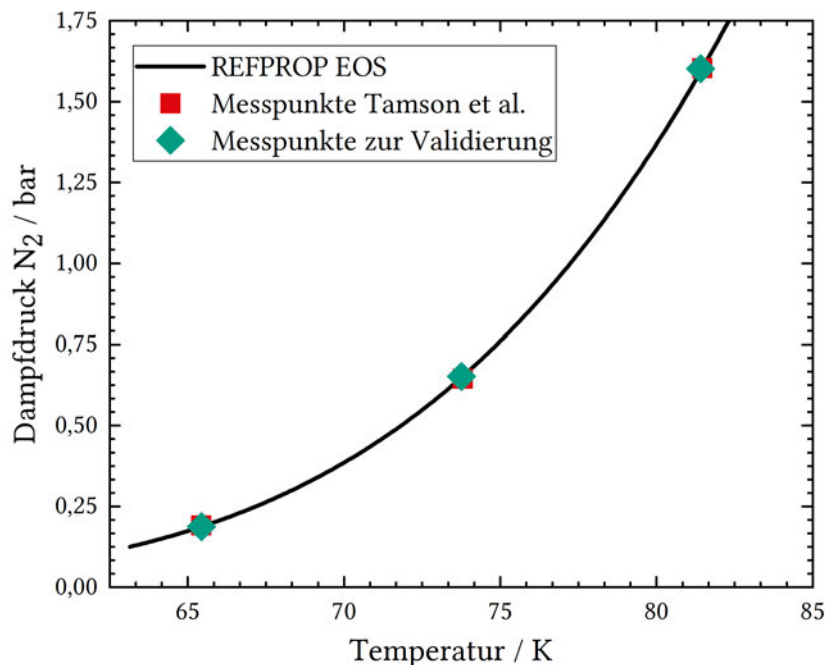


Abbildung A.1: Vergleich der Messpunkte der Dampfdruckmessung mit denen von Tamson et al. [48] und der REFPROP EOS [14].

Tabelle A.1: Messwerte der Dampfdruckmessung, deren Unsicherheiten und Abweichungen zur REFPROP EOS [14].

T_{eq}	p_{N_2}	Unsicherheit $U(T)$	Unsicherheit $U(p)$	Abweichung zu [14]	Abweichung zu [14] von Tamson et al.
/ K	/ mbar	/ mK	/ mbar	/ %	/ %
65,437	0,187	$\pm 28,910$	$\pm 48,324$	0,01	-1,9
73,754	0,652	$\pm 44,390$	$\pm 9,458$	0,58	-1,2
81,416	1,601	$\pm 24,495$	$\pm 3,184$	0,45	0,0

Dabei ist zu beachten, dass nicht die exakt selben Temperaturen wie bei Tamson et al. eingestellt werden können, da die Zelltemperaturen für Gas- und Flüssigphase geringe Abweichungen aufweisen und die Regelung nach den Wandtemperaturen stattfindet. Dies erklärt die leichte Verschiebung der Validierungsmesswerte im Vergleich zu denen von Tamson et al. in Richtung der Abszisse. Die Messwerte sind qualitativ auf einem ähnlichen Niveau wie die von Tamson et al. Die Abweichung wird durch $(p_{\text{N}_2} - p_{\text{ref}})/p_{\text{ref}}$ berechnet. Die vergleichsweise hohe Unsicherheit des Dampfdruckes bei 65,4 K stammt von der Typ B Unsicherheit des PDI40 Sensors (24,161 mbar). Diese ist nach Gleichung (B.5) abhängig vom gemessenen Wert. Da bei dieser Messung der Druck nahe der unteren Grenze des Messbereichs liegt, ist die Unsicherheit hoch. Dementsprechend ist es sinnvoll nicht den kompletten Messbereich von ± 50 mbar auszuschöpfen, sondern möglichst nahe an ± 0 mbar zu bleiben.

B Messunsicherheiten der Eingangsgrößen

Temperatur

Zur Bestimmung der erweiterten Unsicherheiten der Temperaturen der in dieser Arbeit verwendeten Cernox[®]-Sensoren $U(T_{\hat{j}})$ wird der aus den Messungen bestimmte Wert $u_A(T_{\hat{j}})$ (Gleichung (2.17)) mit den einzelnen Werten der Unsicherheiten des Typ B aufsummiert (Gleichung B.1). $u_B(T_{\hat{j}})$ setzt sich aus den einzelnen Bestandteilen der Unsicherheiten zusammen. Der Index \hat{j} gibt den jeweiligen Temperatursensor an. Dazu gehören die Unsicherheit des Fittings des Polynoms an die Sensordaten (Index „Fit“), der interpolierten Kalibrierfunktion (Index „Kali“) und für die Messung des Widerstands, welcher über die Kennlinie in die Temperatur umgerechnet wird (Index „Wid“). Außerdem wird mit Erweiterungsfaktor K multipliziert.

$$U(T_{\hat{j}}) = K \sqrt{u_A(T_{\hat{j}})^2 + u_{B,Fit}(T_{\hat{j}})^2 + u_{B,Kali}(T_{\hat{j}})^2 + u_{B,Wid}(T_{\hat{j}})^2} \quad (B.1)$$

Der Wert von $u_{B,Fit}(T_{\hat{j}})$ ist abhängig vom verwendeten Sensor und der Temperatur. Die Daten für die einzelnen Sensoren stammen aus den Datenblättern zur Kalibrierung der jeweiligen Cernox[®]-Sensoren. Der Wert von $u_{B,Fit}(T_{\hat{j}})$ entspricht dem quadratischen Mittelwert zwischen gemessenen und den mittels Chebychev-Polynom kalibrierten berechneten Werten im jeweiligen Temperaturbereich. Er gibt also an, wie genau das Polynom den gemessenen Widerstand zur jeweiligen Temperatur umrechnet.

Um die Typ B-Unsicherheit der Kalibrierung der Sensoren $u_{B,Kali}(T_{\hat{j}})$ zu bestimmen, gibt der Hersteller für die Cernox[®]-Sensoren eine Tabelle mit den Abweichungen der temperaturabhängigen Unsicherheiten für einen Erweiterungsfaktor $K = 2$ an (vgl. Tabelle B.1). Die Werte sind für Cernox[®]-Sensoren vom Typ 1070 (Messstelle 74, 75, 91, 92 und 93) und 1080 (Messstelle 80 und 81), also für Sensortypen mit einem jeweils anderen idealen Temperaturbereich angegeben. Um die Unsicherheiten auch für Temperaturen, die nicht in der Tabelle enthalten sind zu bestimmen, werden diese mittels einer stetigen Funktion linear interpoliert. Dabei wird lediglich der in Tabelle B.1 gezeigte und nicht der gesamte vom Hersteller angegebene Temperaturbereich zur Interpolation verwendet,

um eine möglichst genaue Interpolation für den in dieser Arbeit benötigten Bereich zu erzielen.

Die Unsicherheit, die beim Messen des Sensorwiderstandes auftritt, wird durch $u_{B,Wid}(T_j)$ abgebildet. Diese setzt sich aus einem Sensitivitätsfaktor $\left(\frac{\partial T_j}{\partial R_e}\right)$ (vgl. Kapitel 2.5), also der reziproken Änderung des elektrischen Widerstands mit der Temperatur, und dem Wert der eigentlich gemessenen Unsicherheit $u_{B,Ohm}(T_j)$ zusammen. Die Unsicherheit ist vom Widerstandsbereich bzw. dem Anregungsstrom des Messgeräts und dem Widerstand des Sensors (R_{rdg}) abhängig. Für den im CryoPHAEQTS-Messstand verwendeten Temperaturmonitor von Lakeshore (Modell 224) sind die benötigten Gleichungen in Tabelle B.2 dargestellt. Die Daten stammen aus dem Handbuch des Herstellers [49]. Die Werte des Sensitivitätskoeffizienten und der dazugehörigen Widerstände sind in den Datenblättern des Herstellers für jeden Sensor angegeben [50, 51, 52]. Sie werden für diese Arbeit ebenfalls linear interpoliert und für die gemessene Temperatur des Sensors bestimmt.

$$u_{B,Wid}(T_j) = \left(\left(\frac{\partial T_j}{\partial R_e} \right) u_{B,Ohm}(T_j) \right)^2 \quad (B.2)$$

Die Unsicherheit der Zelltemperatur wird nach Gleichung (B.3) berechnet, da die Temperatur als abgeleitete Größe aus den Temperaturen in der Gasphase T_{80} und der Flüssigphase T_{81} errechnet wird.

$$U(T_{eq}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{U(T_{80})^2 + U(T_{81})^2} \quad (B.3)$$

Durch den Elektronenfluss und bei den niedrigen Temperaturen hohen Widerständen des RTD, erwärmt sich der Sensor (vgl. Abschnitt 4.2). Die dadurch entstandene Unsicherheit wird von Tamson [38] als ± 1 mK abgeschätzt. Da es sich bei der Eigenerwärmung jedoch

Tabelle B.1: Werte der Unsicherheiten der Kalibrierung der Cernox[®]-Sensoren in Abhängigkeit der Temperatur und des Sensortyps für $K = 2$ [38].

T in K	Unsicherheit in mK	
	CX 1070	CX 1080
4,2	4	
10	4	
20	8	8
30	9	9
50	12	11
100	16	14
300	45	36

Tabelle B.2: Daten des Herstellers zur Berechnung der Typ B-Unsicherheiten bei der Widerstandsmessung mittels Lakeshore Model 224 Temperaturmonitor für Erweiterungsfaktor K=2 [49].

Bereich des Eingangssignals	Anregungsstrom	Genauigkeit der Messung
0 - 100 Ω	100 μA	$\pm 0,01 \Omega \pm 0,04\% R_{\text{rdg}}$
0 - 300 Ω	30 μA	$\pm 00,1 \Omega \pm 0,04\% R_{\text{rdg}}$
0 - 1000 Ω	10 μA	$\pm 0,1 \Omega \pm 0,04\% R_{\text{rdg}}$
0 - 3000 Ω	3 μA	$\pm 0,01 \Omega \pm 0,04\% R_{\text{rdg}}$
0 - 10000 Ω	1 μA	$\pm 1,0 \Omega \pm 0,04\% R_{\text{rdg}}$
0 - 30000 Ω	300 nA	$\pm 2,0 \Omega \pm 0,04\% R_{\text{rdg}}$

um eine systematische Abweichung handelt, die damit nur in positiver Richtung stattfinden kann, wird sie in dieser Arbeit nicht als Unsicherheit betrachtet.

Druck

Nach Gleichung (4.1) wird der Druck im System in Abhängigkeit vom Differenzdruck (PD40) zum Druck im Stickstoffsystem (P41, P42, P43) und dem Umgebungsdruck (P40) bestimmt. Der verwendete Drucksensor wird äquivalent zu Kapitel 4.1 durch Index k angegeben. Die Sensitivitätskoeffizienten für p_{eq} ($\frac{\partial p_{\text{eq}}}{\partial p_k}$ und $\frac{\partial p_{\text{eq}}}{\partial p_{\text{PD40}}}$) besitzen jeweils den Wert 1. Damit ergibt sich Gleichung (B.4) zur Berechnung der Unsicherheit des Messzellendruckes. Hierbei stellt $u_B(p_k)$ die Typ B-Unsicherheit von dem im jeweiligen Druckbereich eingesetzten Sensor (k=PI41, PI42, PI43) dar.

$$U(p_{\text{eq}}) = K \sqrt{u_A(p_i)^2 + u_B(p_i)^2 + u_A(p_{\text{PD40}})^2 + u_B(p_{\text{PD40}})^2 + u_A(p_{\text{P40}})^2 + u_B(p_{\text{P40}})^2} \quad (\text{B.4})$$

Die für die von $u_B(p)$ den Datenblättern der Hersteller entnommenen Werte für die Sensoren PI40, PI41, PI42 und PI43 sind in Tabelle B.3 aufgeführt. Die Daten wurden für diese Arbeit linear interpoliert, um die Unsicherheiten als stetige Funktion des Drucks zu erlangen.

Die Herstellerdaten der Unsicherheiten zu Sensor PDI40 sind mit $\pm 0,05 \%$ angegeben. Nach dem GUM [13, 36] handelt es sich dabei um eine Rechteck-Verteilung der Dichtefunktion und es gilt dementsprechend

$$u_B(p_{\text{PDI40}})^2 = \frac{(2 \cdot 1,0005 \cdot p_{\text{PDI40}})^2}{12}. \quad (\text{B.5})$$

Tabelle B.3: Typ B-Unsicherheiten der Drucksensoren P140-P143 mit dem Erweiterungsfaktor $K = 2$ [38].

p/bar(a)	P141	P142		P143		P140	
	$u_B(p) / \pm \text{bar}$	p/bar(g)	$u_B(p) \pm \text{bar}$	p/bar(g)	$u_B(p) / \pm \text{bar}$	p/bar(g)	$u_B(p) / \pm \text{mbar}$
0,000	0,0010	0,0000	0,00010	0,0000	0,00005	754,39	0,035
-0,901	0,0010	-0,9007	0,00022	-0,9008	0,00010	895,03	0,041
0,000	0,0010	0,0000	0,00010	-0,0001	0,00005	945,42	0,045
0,000	0,0010	0,0000	0,00010	0,0000	0,00005	995,90	0,046
40,024	0,0019	14,0087	0,00058	2,0013	0,00008	1045,05	0,048
80,046	0,0033	28,0169	0,00111	4,0025	0,00014	1145,85	0,052
120,067	0,0048	42,0246	0,00165	6,0038	0,00022	1045,05	0,048
200,111	0,0079	56,0334	0,00219	8,0052	0,00027	995,90	0,046
160,087	0,0063	70,0417	0,00274	10,0064	0,00032	945,42	0,043
120,059	0,0048	56,0341	0,00219	8,0054	0,00027	895,03	0,041
80,037	0,0033	42,0260	0,00165	6,0042	0,00022	754,39	0,035
40,017	0,0019	28,0184	0,00111	4,0029	0,00016		
-0,003	0,0005	14,0105	0,00058	2,0015	0,00012		
		0,0005	0,00005	0,0001	0,00005		

Durchfluss

Die Messung des Massenstroms geschieht mit einem Coriolis-Massenstromsensor der Firma Bronkhorst vom Typ M14 [53]. Die Unsicherheit für das Messgerät in einem Bereich von 0-5000 g h⁻¹ beträgt

$$u_B(FI10)^2 = 0,05F_{rdg} \pm 0,5(6 \cdot 0,02)/100 \text{ g h}^{-1} \quad (\text{B.6})$$

wobei Index rdg den aktuell gemessenen Wert angibt. Da er nicht vom Hersteller angegeben wird, wird der Erweiterungsfaktor konservativ mit $K = 1$ abgeschätzt.

Heizleistung

Der elektrische Heizer J92 wird über eine Präzisionsstromquelle (Keysight B2901A) betrieben. Gemessen werden dabei die Stromstärke I und die Spannung \hat{U} . Gleichung (B.7) gibt den Zusammenhang zwischen der elektrischen Leistung P und I bzw. \hat{U} an.

$$P = \hat{U} \cdot I \quad (\text{B.7})$$

Die Angaben der Unsicherheit des Herstellers sind in Tabelle B.4 angegeben, wobei Index rdg für den gemessenen Wert steht [54].

Nach dem GUM und den partiellen Differentialen von Gleichung (B.7) $\frac{\partial P}{\partial I} = \hat{U}$ bzw. $\frac{\partial P}{\partial \hat{U}} = I$ als Sensitivitätskoeffizienten, ergibt sich Gleichung (B.8) zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit der elektrischen Leistung. Die kombinierte Unsicherheit des Wärmestroms J92 $u_C(\dot{Q})$ entspricht der der elektrischen Leistung. Da hier ebenfalls vom Hersteller kein Wert für den Erweiterungsfaktor angegeben ist, gilt erneut $K = 1$.

$$u_C(\dot{Q}) = \sqrt{(u_C(I)\hat{U})^2 + (u_C(\hat{U})I)^2} \quad (\text{B.8})$$

Tabelle B.4: Unsicherheiten des Typ B der Spannung und Stromstärke der Präzisionsstromquelle B2900A von Keysight [54].

	Messbereich	Unsicherheit
$u_B(I)$	200 mV	$(0,015 \% I_{rdg} + 225 \mu\text{V})$
	2 V	$(0,02 \% I_{rdg} + 350 \mu\text{V})$
$u_B(\hat{U})$	100 mA	$(0,02 \% \hat{U}_{rdg} + 20 \mu\text{V})$
	1 A	$(0,03 \% \hat{U}_{rdg} + 1,5 \text{ mA})$

C Ergänzende Informationen der Datenauswertung

Varianten der numerischen Auswertung

Bei den Varianten der numerischen Auswertung wird grundlegend zwischen der Verwendung von physikalischen Randbedingungen oder ihrer Abwesenheit, der Anzahl der verwendeten Datensätze und deren Verwendung in Bezug auf die Zielfunktion oder als Randbedingungen unterschieden. Var3, Var5, Var9 und Var11 verwenden somit alle enthaltenen Datensätze als Teil der Zielfunktion, wohingegen Var1, Var7, Var13 und Var15 nur den ersten Datensatz in die Zielfunktion integrieren und den weiteren Datensatz bzw. die weiteren Datensätze als Randbedingung betrachten. Die durch den zweiten Datensatz hergeleitete Randbedingung von Var7 entspricht der von Var1 (Gleichung (5.4)). Var1 und Var7 unterscheiden sich folglich in der Verwendung der physikalischen Randbedingungen. Diese werden bei Var1 verwendet, nicht aber bei Var7. Die durch den zweiten Datensatz gewonnenen Randbedingungen von Var13 sind in den Gleichungen (C.1) aufgeführt. Sie entsprechen grundlegend der Randbedingung von Var1 (Gleichung (5.4)). Für Var13 werden jedoch alle vier Heizstufen der zweiten Heizrampe verwendet und nicht lediglich zwei. Für Var15 werden die Gleichungen (C.2) als Randbedingung verwendet. Sie sind dabei analog zu Gleichung (5.4), wobei zusätzlich der Dritte Datensatz mit den ersten beiden Heizstufen verwendet wird.

$$\begin{aligned}
 \frac{\dot{Q}_{2,1} - F(\dot{Q})}{\dot{Q}_{2,2} - F(\dot{Q})} &= \frac{(\Delta T'_{2,1} - F(\Delta T')) - (\Delta T''_{2,1} - F(\Delta T''))}{(\Delta T'_{2,2} - F(\Delta T')) - (\Delta T''_{2,2} - F(\Delta T''))} \\
 \frac{\dot{Q}_{2,3} - F(\dot{Q})}{\dot{Q}_{2,4} - F(\dot{Q})} &= \frac{(\Delta T'_{2,3} - F(\Delta T')) - (\Delta T''_{2,3} - F(\Delta T''))}{(\Delta T'_{2,4} - F(\Delta T')) - (\Delta T''_{2,4} - F(\Delta T''))} \\
 \frac{\dot{Q}_{2,1} - F(\dot{Q})}{\dot{Q}_{2,4} - F(\dot{Q})} &= \frac{(\Delta T'_{2,1} - F(\Delta T')) - (\Delta T''_{2,1} - F(\Delta T''))}{(\Delta T'_{2,4} - F(\Delta T')) - (\Delta T''_{2,4} - F(\Delta T''))}
 \end{aligned} \tag{C.1}$$

$$\begin{aligned} \frac{\dot{Q}_{2,1} - F(\dot{Q})}{\dot{Q}_{2,2} - F(\dot{Q})} &= \frac{(\Delta T'_{2,1} - F(\Delta T')) - (\Delta T''_{2,1} - F(\Delta T''))}{(\Delta T'_{2,2} - F(\Delta T')) - (\Delta T''_{2,2} - F(\Delta T''))} \\ \frac{\dot{Q}_{3,1} - F(\dot{Q})}{\dot{Q}_{3,2} - F(\dot{Q})} &= \frac{(\Delta T'_{3,1} - F(\Delta T')) - (\Delta T''_{3,1} - F(\Delta T''))}{(\Delta T'_{3,2} - F(\Delta T')) - (\Delta T''_{3,2} - F(\Delta T''))} \end{aligned} \quad (C.2)$$

Ergänzende Abbildungen und Tabellen

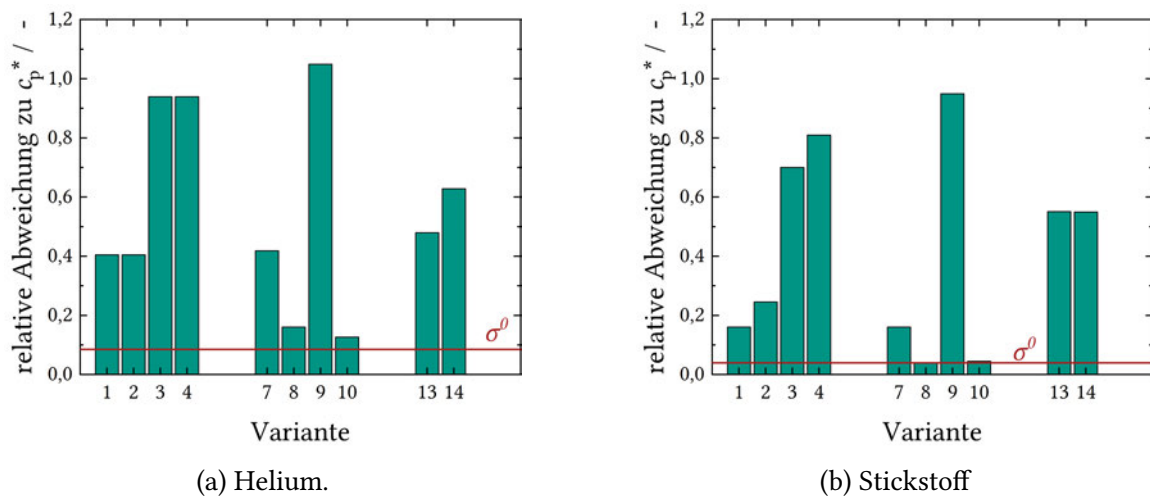


Abbildung C.1: Relative Abweichung der berechneten Wärmekapazität zu c_p^* der verschiedenen Varianten mit getauschten Heizrampen für $\Delta T_{\max} = 1$ K.

Tabelle C.1: Eingangsgrößen der theoretischen Helium-Datensätze und die dazugehörigen systematischen Fehler.

	T_F^* K	R_{therm}^* K W ⁻¹	\dot{Q}^* W	\dot{m}^* g s ⁻¹	c_p^* J g ⁻¹ K ⁻¹
theoretischer Datensatz1	43	0,3	0,1-0,4	0,1	5,39
theoretischer Datensatz1	43	0,27	0,1-0,4	0,18	5,39
theoretischer Datensatz1	43	0,33	0,1-0,4	0,05	5,39

Tabelle C.2: Messwerte der fünf Eingangsgrößen der Messung mit Helium und Stickstoff und mit Stickstoff ohne Normierung und die mit Normierung berechneten Werte für $c_{p,\alpha}^0$ und $c_{p,\beta}^0$ inklusive deren Unsicherheit für $K = 2$.

h	T_F' / K	T_F'' / K	\dot{Q} / W	$\dot{m} / g \cdot h^{-1}$	T_W / K	$c_{p,\alpha}^0 / J g^{-1} K^{-1}$	$c_{p,\beta}^0 / J g^{-1} K^{-1}$
erste Heizrampe							
1He	$42,944 \pm 23 \cdot 10^{-3}$	$42,981 \pm 19 \cdot 10^{-3}$	$0,0054 \pm 1,1 \cdot 10^{-6}$	$187,94 \pm 1,90$	$43,068 \pm 28 \cdot 10^{-3}$	$2,786 \pm 2,249$	$4,573 \pm 3,917$
2He	$42,939 \pm 22 \cdot 10^{-3}$	$42,996 \pm 19 \cdot 10^{-3}$	$0,011 \pm 2,1 \cdot 10^{-6}$	$188,64 \pm 1,89$	$43,146 \pm 28 \cdot 10^{-3}$	$5,111 \pm 3,802$	$6,029 \pm 4,618$
3He	$42,914 \pm 23 \cdot 10^{-3}$	$42,987 \pm 19 \cdot 10^{-3}$	$0,016 \pm 1,5 \cdot 10^{-5}$	$190,37 \pm 1,91$	$43,191 \pm 28 \cdot 10^{-3}$	$5,017 \pm 1,643$	$5,187 \pm 2,220$
4He	$42,885 \pm 23 \cdot 10^{-3}$	$42,980 \pm 19 \cdot 10^{-3}$	$0,021 \pm 4,3 \cdot 10^{-6}$	$190,20 \pm 1,90$	$43,247 \pm 28 \cdot 10^{-3}$	$5,045 \pm 1,346$	$5,104 \pm 1,735$
3N_2	$285,661 \pm 123 \cdot 10^{-3}$	$285,834 \pm 133 \cdot 10^{-3}$	$0,031 \pm 6,1 \cdot 10^{-6}$	$583,46 \pm 5,84$	$286,417 \pm 146 \cdot 10^{-3}$	$1,035 \pm 1,062$	$0,998 \pm 1,101$
4N_2	$285,753 \pm 124 \cdot 10^{-3}$	$285,986 \pm 133 \cdot 10^{-3}$	$0,041 \pm 8,2 \cdot 10^{-6}$	$580,34 \pm 5,80$	$286,764 \pm 145 \cdot 10^{-3}$	$1,044 \pm 0,784$	$1,016 \pm 0,814$
5N_2	$285,835 \pm 124 \cdot 10^{-3}$	$286,130 \pm 113 \cdot 10^{-3}$	$0,051 \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$	$579,38 \pm 5,79$	$287,097 \pm 146 \cdot 10^{-3}$	$1,035 \pm 0,615$	$0,998 \pm 0,638$
6N_2	$285,929 \pm 124 \cdot 10^{-3}$	$286,288 \pm 114 \cdot 10^{-3}$	$0,061 \pm 1,2 \cdot 10^{-5}$	$578,17 \pm 5,78$	$287,446 \pm 146 \cdot 10^{-3}$	$1,037 \pm 0,499$	$1,024 \pm 0,518$
zweite Heizrampe							
1He	$43,035 \pm 23 \cdot 10^{-3}$	$43,055 \pm 19 \cdot 10^{-3}$	$0,0053 \pm 1,1 \cdot 10^{-7}$	$398,20 \pm 3,98$	$43,086 \pm 28 \cdot 10^{-3}$	$5,537 \pm 3,533$	$6,762 \pm 6,036$
2He	$43,034 \pm 23 \cdot 10^{-3}$	$43,064 \pm 19 \cdot 10^{-3}$	$0,011 \pm 2,1 \cdot 10^{-6}$	$396,30 \pm 3,97$	$43,124 \pm 28 \cdot 10^{-3}$	$5,282 \pm 3,246$	$6,533 \pm 4,849$
3He	$43,102 \pm 23 \cdot 10^{-3}$	$43,134 \pm 19 \cdot 10^{-3}$	$0,016 \pm 3,2 \cdot 10^{-6}$	$398,26 \pm 3,99$	$43,212 \pm 28 \cdot 10^{-3}$	$7,368 \pm 4,470$	$7,780 \pm 5,425$
4He	$43,057 \pm 23 \cdot 10^{-3}$	$43,097 \pm 19 \cdot 10^{-3}$	$0,021 \pm 4,3 \cdot 10^{-6}$	$396,310 \pm 3,97$	$43,202 \pm 28 \cdot 10^{-3}$	$6,774 \pm 3,593$	$7,321 \pm 4,345$
1N_2	$286,456 \pm 124 \cdot 10^{-3}$	$286,485 \pm 114 \cdot 10^{-3}$	$0,010 \pm 2,1 \cdot 10^{-6}$	$1235,56 \pm 12,36$	$286,598 \pm 146 \cdot 10^{-3}$	$1,030 \pm 5,970$	$1,025 \pm 3,483$
2N_2	$286,474 \pm 124 \cdot 10^{-3}$	$286,533 \pm 114 \cdot 10^{-3}$	$0,020 \pm 4,1 \cdot 10^{-6}$	$1238,08 \pm 12,38$	$286,759 \pm 145 \cdot 10^{-3}$	$1,010 \pm 2,878$	$1,004 \pm 1,678$
3N_2	$286,405 \pm 124 \cdot 10^{-3}$	$286,594 \pm 114 \cdot 10^{-3}$	$0,031 \pm 6,1 \cdot 10^{-6}$	$1235,12 \pm 12,35$	$286,933 \pm 145 \cdot 10^{-3}$	$1,003 \pm 1,892$	$1,001 \pm 1,108$
4N_2	$286,544 \pm 124 \cdot 10^{-3}$	$286,663 \pm 114 \cdot 10^{-3}$	$0,041 \pm 8,2 \cdot 10^{-6}$	$1234,32 \pm 12,34$	$287,116 \pm 146 \cdot 10^{-3}$	$1,000 \pm 1,409$	$0,999 \pm 0,825$

D Mögliche Alternative zum eingesetzten Gaszirkulator

Um ein zukünftiges Zusetzen des Filters mit Grafitpartikeln zu verhindern, wird im Anschluss eine mögliche Alternative zum bisher eingesetzten Gaszirkulator vorgestellt. Ein Kältemittelverdichter anstelle des Gaszirkulators kann in Verbindung mit einem Bypass zur Regelung des Massenstroms verwendet werden. Dabei unterscheidet man grundlegend zwischen ölfreien und ölgeschmierten Kompressoren. Die Verwendung von ölgeschmierten Verdichtern birgt das Risiko, dass Kältemittelöl in die Messzelle gelangt und damit das zu messende Fluid kontaminiert. Obwohl ein mehrstufiges Ölabscheidesystem dieses Risiko verringern kann, kann es dennoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. In Abbildung D.1 ist ein Fließbild einer Schaltung eines ölgeschmierten Verdichters anstelle des Gaszirkulators dargestellt. Vor dem Kompressor ist ein Nadelventil verbaut, um bei Bedarf den Druck auf der Saugseite zu drosseln. Da sich das Fluid durch die Verdichtung erwärmt, ist dem Kompressor nachfolgend ein Wärmeübertrager zur Kühlung installiert. Der anschließende Ölabscheider dient der Reduzierung der Ölmenge im zirkulierenden Gas. Ein Bypass-Ventil wird zur Steuerung des im System zirkulierenden Gasstroms verwendet. Durch Öffnen bzw. Schließen des Bypass-Ventils wird eingestellt, welcher Massenstrom vor den Verdichter zurückgeführt wird und damit auch welcher Massenstrom im System zirkuliert wird. Das Fließbild mit ölfreiem Kompressor ist analog, jedoch ist der Ölabscheider dabei obsolet.

Für die gewünschte Messung der Wärmekapazität muss der geförderte Volumenstrom mindestens $\dot{V}_{\text{mind}} \geq 47,3 \text{ l}_N$ betragen. \dot{V}_{mind} gibt den Volumenstrom an, den der Verdichter mindestens fördern muss, damit der Massenstrom des Gases mit der geringsten Dichte in einem gut-messbaren Bereich liegt. Der gut-messbare Bereich wird durch den Coriolis-Sensor vorgegeben. Für den in dieser Arbeit verwendeten Coriolis-Sensor (FI10) liegt die untere Grenze des gut-messbaren Bereichs bei 200 g h^{-1} . Da für die Randbedingungen Messreihen mit variierten Massenströmen durchgeführt werden müssen, wird ein minimaler Massenstrom von 500 g h^{-1} als Voraussetzung angenommen. \dot{V}_{mind} ist schließlich

aus dem Quotienten des geringsten benötigten Massenstroms und der geringsten Dichte eines für die c_p -Messung relevanten Gases gegeben. Die geringste Dichte besitzt das Gas mit der geringsten molaren Masse (Helium) bei einem minimalen Druck. Der minimale Druck wird als 1 bar angenommen. Mit REFPROP [14] kann die Heliumdichte bei 1 bar und Raumtemperatur berechnet werden.

Um alle relevanten Gase bei jeweils 1-150 bar mit dem maximal messbaren Massenstrom von 5000 g h^{-1} zu fördern, ist ein Volumenstrom von 473 l_N nötig.

Der Massenstrom darf die obere Grenze des Coriolis-Sensors von 5000 g h^{-1} nicht überschreiten. Um dies zu gewährleisten, kann der im System zirkulierende Volumenstrom reduziert werden. Dazu kann über das Bypass-Ventil das Rücklauf-Verhältnis eingestellt werden und damit der zirkulierende Volumen- und Massenstrom verringert werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, den geförderten Volumenstrom über die Drehzahl des Verdichters zu reduzieren. Eine Verringerung der Drehzahl führt zu einer Abnahme des geförderten Volumenstroms und umgekehrt. Bei Verdichtern mit Elektromotor kann die Drehzahl mithilfe eines Frequenzumrichters eingestellt werden. [55]

Der Fördervolumenstroms dient der Dimensionierung des erforderlichen Verdichters. Mit dem Fördervolumenstrom lässt sich über die Enthalpieänderung der Verdichtung und der nachfolgenden Abkühlung die erforderliche Kälteleistung bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Unternehmen bezüglich der Anforderungen des Verdichters kontaktiert. Dabei bieten Unternehmen wie Celeroton und Maximator vielversprechende Erfolgsaussichten. Zum Zeitpunkt der Einreichung dieser Arbeit liegen jedoch noch keine konkreten Ausführungen vor, die den geforderten Anforderungen entsprechen.

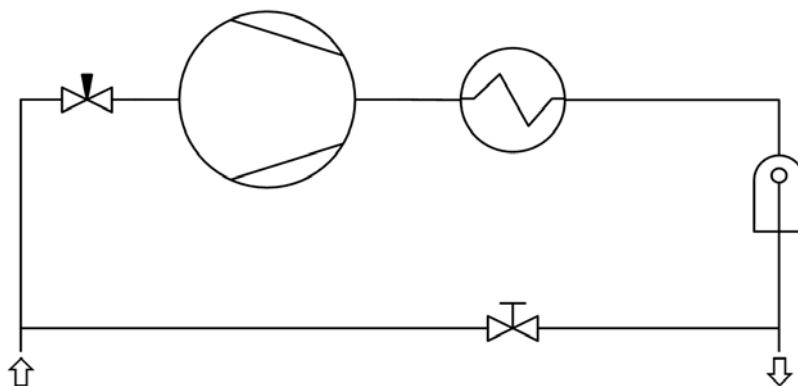


Abbildung D.1: Schematische Darstellung eines Konzepts zum Austausch des Gaszirkulators durch einen Verdichter mit Kühler, Bypass und Ölabscheider.