

Experimentelle Bestimmung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts des Neon-Helium-Systems und Untersuchungen zur Messung von dessen Wärmekapazität

Bachelorarbeit
von

Marius Malthaner

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

| | |
|--------------------------|---------------------------------|
| Erstgutachter: | Prof. Dr.-Ing. Steffen Grohmann |
| Zweitgutachter: | Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer |
| Betreuender Mitarbeiter: | Julian Schunk M.Sc. |

Bearbeitungszeit: 01. Oktober 2024 – 17. Februar 2025

Bachelorarbeit

für HERRN MARIUS MALTHANER

EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG DES DAMPF-FLÜSSIG-GLEICHGEWICHTS DES NEON-HELIUM-SYSTEMS UND UNTERSUCHUNGEN ZUR MESSUNG VON DESSEN WÄRMEKAPAZITÄT

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM OF THE NEON-HELIUM SYSTEM AND INVESTIGATIONS TO MEASURE ITS HEAT CAPACITY

Hintergrund:

Durch die Verwendung von Gemischen unterhalb von 77 K sind Effizienzsteigerungen von Tieftemperaturprozessen möglich. Helium und Neon sind hierfür wesentliche Gemischkomponenten. In Fortführung einer vorangegangenen Arbeit sollen im Rahmen der Bachelorarbeit weitere Phasengleichgewichtsdaten von Neon-Helium Gemischen im Tieftemperatur-Phasengleichgewichtsprüfstand CryoPHAEQTS gemessen werden. Zusätzlich ist beabsichtigt, erstmals die Wärmekapazität des binären Gemischs in CryoPHAEQTS zu messen. Abhängig von der Messunsicherheit der Ergebnisse kann die Qualität einer Zustandsgleichung für dieses System mit diesen neuen Messdaten potentiell deutlich erhöht werden.

Aufgaben / geplante Arbeiten:

Im Rahmen der Bachelorarbeit sollen die folgenden Arbeitspakete bearbeitet werden:

- Literaturrecherche zu Stoffdaten von Helium und Neon und deren Gemische
- Messung einer Phasengleichgewichtsisotherme des Ne-He Systems bei 27 K
- Optimierung des Messprinzips zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität
 - Optional: Erstellung einer Kalibrierfunktion für die Wärmekapazitätsmessung von Neon-Helium Gemischen
- Berechnung der Messunsicherheit nach GUM
- Auswertung und Dokumentation der experimentellen Daten

Die Bachelorarbeit wird am Institut für Technische Thermodynamik am KIT Campus Süd durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in schriftlicher Form anschaulich zu dokumentieren und im Rahmen eines 20-minütigen Vortrags im ITTK-Institutsseminar zu präsentieren.

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

Beginn der Arbeit: 01.10.2024

Betreuer/-in: Julian Schunk, M.Sc.

Prof. Dr.-Ing. Steffen Grohmann

Ich versichere wahrheitsgemäß, die Arbeit selbstständig verfasst, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten anderer unverändert oder mit Abänderungen entnommen wurde sowie die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet zu haben.

Karlsruhe, den 17. Februar 2025

.....
Marius Malthaner

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Symbole und Abkürzungen | iii |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Theoretische Grundlagen | 3 |
| 2.1 Thermodynamisches Gleichgewicht | 3 |
| 2.2 Thermodynamische Grundlagen der Wärmekapazität | 5 |
| 2.3 Messunsicherheiten auf Basis des GUM | 7 |
| 3 Messprinzip zur Bestimmung der Wärmekapazität | 11 |
| 3.1 Systematische und statistische Fehler | 12 |
| 3.2 Messprinzip nach Grohmann | 12 |
| 3.3 Messunsicherheit der Wärmekapazität | 14 |
| 4 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung | 17 |
| 4.1 Aufbau des Messstandes CryoPHAEQTS | 17 |
| 4.2 Messungen des Phasengleichgewichts | 20 |
| 4.3 Messungen der Wärmekapazität | 21 |
| 5 Ergebnisse und Diskussion | 25 |
| 5.1 Neon-Helium Isotherme bei 27 K | 25 |
| 5.2 Wärmekapazität von Neon | 29 |
| 5.3 Fehlerquellen und Möglichkeiten der Optimierung | 36 |
| 6 Zusammenfassung und Ausblick | 39 |
| Literaturverzeichnis | 41 |
| Abbildungsverzeichnis | I |
| Tabellenverzeichnis | III |
| A Anhang | V |
| A.1 Bestimmung der Unsicherheit der molaren Zusammensetzung | V |

| | | |
|-----|---|------|
| A.2 | Daten für die GC Kalibrierung | VII |
| A.3 | VLE Daten des Neon-Helium Gemisches aus der Literatur | VIII |
| A.4 | Anhang zur Messungen der Wärmekapazität | IX |

Symbole und Abkürzungen

| Größe | Einheit | Beschreibung |
|----------------------------------|----------------------------------|---|
| Lateinische Formelzeichen | | |
| A | m^2 | Wärmeübertragungsfläche |
| a | div. | maximale Abweichung |
| b | K | Ordinatenabschnitt |
| b_0 | - | y-Achsenabschnitt der Kalibriergerade |
| b_1 | - | Steigung der Kalibriergerade |
| C | J K^{-1} | Wärmekapazität |
| c | $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ | spezifische Wärmekapazität |
| \hat{c} | div. | Sensitivitätskoeffizient |
| e_{innen} | J kg^{-1} | spezifische innere Energie |
| $F()$ | div. | systematische Fehler |
| $f()$ | - | Funktion |
| f | bar | Fugazität |
| g | m s^{-2} | Erdbeschleunigung |
| h | J kg^{-1} | spezifische Enthalpie |
| K | - | Erweiterungsfaktor der Unsicherheit |
| k | $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ | Wärmedurchgangskoeffizient |
| l | - | Anzahl der gemessenen Zusammensetzungen einer Phase |
| m | - | Anzahl der berechneten Wärmekapazitäten |
| \dot{m} | kg s^{-1} | Massenstrom |
| N | - | Anzahl an Eingangsgrößen |
| n | - | Anzahl an Heizstufen pro Heizrampe |
| \hat{n} | - | Anzahl an Messungen pro Messreihe |
| P | W | Leistung |
| p | bar | Druck |
| Q | J | Wärmemenge |
| \dot{Q} | W | Wärmestrom |
| R | K W^{-1} | thermischer Widerstand |
| \hat{R} | $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ | spezifische Gaskonstante |
| T | K | Temperatur |
| t | s | Zeit |

| Größe | Einheit | Beschreibung |
|-------|---------------------------------|--|
| u | K, bar, g h ⁻¹ , – | Unsicherheit |
| v | m ³ kg ⁻¹ | spezifisches Volumen |
| w | m s ⁻¹ | Geschwindigkeit |
| X | - | Verhältnis der Molanteile |
| x | - | Molanteil in der Flüssigphase |
| Y | - | Flächenverhältnisse der im GC gemessenen Peaks |
| y | - | Molanteil in der Dampfphase |
| Z | - | Realgasfaktor |
| z | m | Strecke |

Griechische Formelzeichen

| | | |
|----------------|---------------------|------------------------------------|
| α | - | Aktivität |
| γ | - | Aktivitätskoeffizient |
| μ | J mol ⁻¹ | chemisches Potential |
| φ | - | Fugazitätskoeffizient |
| σ | div. | theoretische (Standard-)Abweichung |
| $\hat{\sigma}$ | div. | empirische (Standard-)Abweichung |

Indizes

| | |
|-------|---|
| ' | Eintritt |
| " | Austritt |
| A | bezogen auf Typ A |
| B | bezogen auf Typ B |
| C | kombiniert |
| calc | errechneter Wert |
| exp | experimenteller Wert |
| F | Fluid |
| h | Heizstufe einer Heizrampe |
| i | Zählvariable der Eingangsgrößen einer Messung |
| id | ideal |
| k | Zählvariable der Drucksensoren |
| L | Flüssigphase |
| m | mittel |
| o | Wert des Standardzustandes |
| p | isobar |
| ref | wahrer Wert einer Messung, Referenzwert |
| sat | gesättigt |
| therm | thermisch |
| V | Dampfphase |
| W | Wand des Wärmeübertragers |
| Z | Gleichgewichtszelle |

Indizes

| | |
|----------|------------------------------|
| α | berechnet über Kinetik |
| β | berechnet über Energiebilanz |

| Abkürzung | Beschreibung |
|------------------|---|
| AAD | mittleren absoluten Abweichung (engl. average absolute deviation) |
| ARD | mittleren relative Abweichung (engl. average relative deviation) |
| EoS | Zustandsgleichung (engl. equation of state) |
| GC | Gaschromatograph |
| GUM | Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement |
| PD | prozentuale Abweichung (engl. Percentage Deviation) |
| RSD | relative Standardabweichung (engl. Relative Standard Deviation) |
| VLE | Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (engl. Vapor-Liquid-Equilibrium) |

1. Einleitung

Die Erhöhung der Energieeffizienz in kryogenen Prozessen spielt eine entscheidende Rolle für die Weiterentwicklung der Wasserstoffwirtschaft. Dabei ist die Wasserstoffverflüssigung ein energieintensiver Prozess, dessen Optimierung maßgeblich zur Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit dieser Technologie beiträgt [1, 2]. Ein vielversprechender Ansatz zur Effizienzsteigerung in der Kryotechnik ist die Verwendung von Kältemittelgemischen wie Neon-Helium-Gemischen anstelle der jeweiligen Reinstoffe. Der Einsatz solcher Gemische ermöglicht durch deren Temperaturgleit eine bessere thermodynamische Anpassung an den Verflüssigungsprozess, wodurch die Effizienz des Systems erhöht wird.

Eine präzise Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften von Neon-Helium-Gemischen ist entscheidend, um Schlüsselkomponenten kryogener Prozesse, etwa Wärmeübertrager, optimal auszulegen. Dazu zählen unter anderem Phasengleichgewichte (Vapor-Liquid-Equilibrium, VLE) und die Wärmekapazitäten c_p . VLE-Daten ermöglichen die genaue Bestimmung des Phasenzustands und der Zusammensetzung bei bestimmten Temperaturen und Drücken. Diese sind essenziell für die effiziente Dimensionierung und den zuverlässigen Betrieb von Verflüssigungs- und Rückverflüssigungssystemen. Die Wärmekapazität ist ein wichtiger Parameter für die Auslegung von Wärmeübertragern, da sie maßgeblich den Temperaturverlauf der Komponenten beeinflusst [3]. Eine genaue Kenntnis dieser thermodynamischen Eigenschaften ermöglicht eine optimierte Prozessführung, indem Wärmeübertrager, Expansionsventile und andere zentrale Komponenten so ausgelegt werden, dass der Energiebedarf reduziert und damit die Effizienz des Systems erhöht werden kann. [4].

Für das VLE des Neon-Helium-Systems weisen bestehende Literaturdaten, von Heck und Barrick [5] sowie Knorn [6], Inkonsistenzen auf [7]. Um diese Lücke zu schließen, wurde im Rahmen dieser Arbeit am Tieftemperatur-Phasengleichgewichtsprüfstand CryoPHAEQTS (**C**ryogenic **P**hase **E**quilibrium **T**est **S**tand) Messungen durchgeführt. Das System ermöglicht sowohl die Untersuchung von Phasengleichgewichten (VLE) als auch die Bestimmung spezifischer Wärmekapazitäten unter kryogenen Bedingungen mit der von Grohmann [8] entwickelten Methode.

Vorangegangene Arbeiten haben das von Grohmann entwickelte Messprinzip bereits er-

folgreich theoretisch validiert und erste Wärmekapazitäten bestimmt [9].

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Messprinzip von Grohmann experimentell mit Stickstoff und Neon untersucht, um seine Anwendbarkeit für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität unter kryogenen Bedingungen zu evaluieren. Zusätzlich wird die Phasengleichgewichtsisotherme des Neon-Helium-Systems bei 27 K gemessen, um die bestehende Datenbasis zu erweitern und deren Konsistenz zu überprüfen. Die gewonnenen Messdaten für VLE und Wärmekapazitäten werden gemäß den Vorgaben des *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM) [10] analysiert. Durch diese Untersuchungen soll eine verbesserte Datengrundlage geschaffen werden, die sowohl zur Klärung bestehender Inkonsistenzen als auch zur Optimierung kryogener Prozesse beiträgt.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Konzepte und theoretischen Prinzipien erläutert, die als Voraussetzung für das Verständnis dieser Arbeit dienen.

2.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Bei allen Prozessen, die in einem geschlossenen System stattfinden, bleibt die innere Energie konstant. Bei irreversiblen Prozessen nimmt die Entropie zu, bis ein Maximum erreicht wird. Bei reversiblen Prozessen bleibt sie konstant und kann, nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik, in einem geschlossenen System nicht abnehmen [11]. Im Zustand der maximalen Entropie gelten die folgenden Bedingungen (Gleichungen 2.1, 2.2, 2.3) und das thermodynamische Gleichgewicht des Systems ist erreicht [12].

$$T^V = T^L \quad (2.1)$$

$$p^V = p^L \quad (2.2)$$

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (2.3)$$

Die ersten beiden Gleichungen definieren das thermische und das mechanische Gleichgewicht. Diese Zustände sind dadurch charakterisiert, dass die Temperatur T und der Druck p in der Dampfphase (V) und in der Flüssigphase (L) identisch sind.

Die dritte Gleichung beschreibt das stoffliche Gleichgewicht und legt fest, dass die chemischen Potentiale μ einer bestimmten Komponente i im thermodynamischen Gleichgewicht in beiden Phasen identisch sind. Die Übereinstimmung der chemischen Potentiale stellt sicher, dass kein Netto-Stofftransport zwischen den beiden Phasen erfolgt und somit ein stabiler Gleichgewichtszustand vorliegt.

In einem Phasengleichgewicht gilt zwischen einer idealen homogenen Lösung und einem idealen Gasgemisch das Gesetz von Raoult (Gleichung 2.4). Demnach entspricht der Partialdruck p_i einer Komponente i in der Gasphase ihrem Dampfdruck p_{sat} , multipliziert mit dem Stoffmengenanteil in der Flüssigphase [11]. Kombiniert mit dem Gesetz von Dalton (Gleichung 2.5), welches den Partialdruck als Produkt des Gesamtdrucks p

und des Molenbruchs der Komponenten der Dampfphase y beschreibt, ergibt sich Gleichung 2.6.

Mit dem Gesetz von Raoult-Dalton (Gleichung 2.6) lässt sich das Gleichgewicht zwischen der Gas- und Flüssigphase eines VLE in Bezug auf die Zusammensetzung und den Partialdruck der Komponenten beschreiben.

$$p_i = p_{\text{sat},i} \cdot x_i \quad (2.4)$$

$$p_i = p \cdot y_i \quad (2.5)$$

$$p_{\text{sat},i} \cdot x_i = p \cdot y_i \quad (2.6)$$

Ein ideales Verhalten der Gasphase tritt bei genügend kleinen Drücken auf und kann in vielen Fällen bis etwa $p = 1$ bar ohne nennenswerten Fehler vorausgesetzt werden [11]. Die Annahme einer idealen Lösung ist hingegen nur selten erfüllt. Um dennoch die Gesetze für ideale Systeme auf reale Systeme anwenden zu können, wird die Fugazität f als korrigierter Druck eingeführt (Gleichung 2.7). Die Fugazität beschreibt isotherme Zustandsänderungen einer beliebigen festen, flüssigen oder gasförmigen Komponente i , unabhängig davon, ob sie einem idealen oder realen Verhalten folgt. Die Bezugsgrößen μ_i^o und f_i^o können zwar frei gewählt werden, sind jedoch nicht unabhängig voneinander. Wird f_i^o für einen Standardzustand auf einen konstanten Wert festgelegt, ergibt sich daraus ein Wert für μ_i^o [13].

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \quad (2.7)$$

In einer Mischung idealer Gase gilt Gleichung 2.8 mit dem Fugazitätskoeffizienten $\varphi_i = 1$. Zur weiteren Unterscheidung vom Standardzustand wird die Aktivität α eingeführt. Diese bildet sich aus dem Verhältnis der Fugazität f_i zur Standardfugazität f_i^o (Gleichung 2.9). Die Aktivität ist ein Maß für die Differenz des chemischen Potentials zum Wert des Standardzustandes. Das Verhältnis aus Aktivität und dem Molenbruch einer Komponente wird Aktivitätskoeffizient γ_i genannt (Gleichung 2.10). Durch einsetzen von Gleichung 2.9 in Gleichung 2.10 ergibt sich Gleichung 2.11.

$$f_i^V = y_i \varphi_i p \quad (2.8)$$

$$\alpha_i = \frac{f_i}{f_i^o} \quad (2.9)$$

$$\gamma_i = \frac{\alpha_i}{x_i} \quad (2.10)$$

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i^o \quad (2.11)$$

Mithilfe der Isofugazitätsbedingung $f_i^V = f_i^L$ können Gleichungen 2.8 und 2.11 gleichgesetzt werden um sowohl x_i als auch y_i zu bestimmen. [13]

Für die Bestimmung der Fugazitätskoeffizienten φ_i werden Zustandsgleichungen heran-

gezogen. Die meisten Zustandsgleichungen können sowohl das Verhalten einer dampfförmigen als auch einer flüssigen Phase beschreiben. Dadurch lassen sich VLE mithilfe einer einzigen, stoffabhängigen mathematischen Gleichung konsistent berechnen [12]. Es wird im Allgemeinen in thermische und kalorische Zustandsgleichungen unterteilt. Kalorische Zustandsgleichungen geben die Beziehung zwischen Enthalpie und innerer Energie an. Thermische Zustandsgleichungen verknüpfen die thermischen Zustandsgrößen Druck, Temperatur und molares Volumen v miteinander. Die einfachste thermische Zustandsgleichung ist die ideale Gasgleichung (Gleichung 2.12), die bei sehr niedrigen Drücken gilt.

$$\frac{pv}{\hat{R}T} = 1 \quad (2.12)$$

Das Verhalten von realen Gasen weist Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen auf, welche in der Gleichung 2.12 nicht beachtet werden.

Für eine möglichst genaue Beschreibung realer Systeme können beispielsweise empirische Multiparameter Zustandsgleichungen verwendet werden. Diese bilden das reale System mit hoher Genauigkeit exakt ab. Dies wird ermöglicht, indem mehrere hundert Parameter gezielt an die Eigenschaften der jeweiligen Fluide angepasst werden. Stoffdatenbanken, wie die *Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database* (REFPROP), setzen zur Sicherstellung ihrer hohen Genauigkeit oft auf Mehrparameter-Zustandsgleichungen [14]. Dabei werden in diesen Zustandsgleichungen Mischungseffekte jedoch nur durch einfache Ansätze modelliert. Dies ist nachteilig, da Systeme nur mit begrenzter Genauigkeit beschrieben werden können, wenn die molekularen Wechselwirkungen in Mischungen stark von denen der Reinstoffe abweichen. Entsprechend werden sie in der Regel bevorzugt für Gemische eingesetzt, deren Abweichungen vom idealen Verhalten nicht zu stark sind [12].

Für Helium und Neon existieren Multiparameter Zustandsgleichungen für die Beschreibung der Reinstoffe und deren Mischung [15–17]. Diese sind über die REFPROP Software abrufbar.

2.2 Thermodynamische Grundlagen der Wärmekapazität

Für die energetische Betrachtung von Prozessen sind die entsprechenden Energiebilanzen ausschlaggebend. Gleichung 2.13 gibt die allgemeine Bilanz für die Gesamtenergie eines Massenstroms \dot{m} , aufgeteilt in drei Komponenten.

Hier wird mit \dot{Q} der Wärmestrom und mit P die Summe aus Wellenleistung und elek-

trischer Leistung bezeichnet, die dem Kontrollraum zwischen dem Eintrittsquerschnitt und dem Austrittsquerschnitt zugeführt oder entzogen werden.

$$\dot{m} \left(\underbrace{h}_{\text{thermische Energie}} + \underbrace{\frac{w^2}{2}}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{gz}_{\text{potenzielle Energie}} \right) = \dot{Q} + P \quad (2.13)$$

Die potenzielle Energie setzt sich hierbei aus dem Produkt der Erdbeschleunigung g und der vertikalen Strecke z zusammen. Das Differential der mittleren Strömungsgeschwindigkeit w bildet die kinetische Energie. Die thermische Energie $h := e_{\text{innen}} + p\nu$ ist dabei die spezifische Enthalpie des Fluids, welche sich aus der inneren Energie e_{innen} und der Volumenarbeit $p\nu$ zusammensetzt [11].

Im Differential der spezifischen Enthalpie (Gleichung 2.14) wird die partielle Ableitung $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$ als spezifische Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck bezeichnet [11].

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp \quad (2.14)$$

Die spezifische Wärmekapazität c_p beschreibt, wie sich die innere Energie beziehungsweise die Enthalpie eines Systems in Abhängigkeit von der Temperatur verändert. Diese grundlegenden Zusammenhänge können aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik sowie der entsprechenden Fundamentalgleichung abgeleitet und wie in Gleichung 2.15 dargestellt werden [18].

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial e_{\text{innen}}}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_p \quad (2.15)$$

Für reale Gase ist c_p eine Funktion des Druckes und der Temperatur. Im Gegensatz dazu hängt c_p bei idealen Gasen ausschließlich von der Temperatur ab, da sowohl die spezifische Enthalpie h als auch die spezifische innere Energie e_{innen} bei idealen Gasen unabhängig vom Druck sind. Die spezifische Wärmekapazität idealer Gase c_p^{id} kann in Abhängigkeit von der Molekülstruktur, insbesondere der Anzahl der Atome eines Moleküls, über die spezifische Gaskonstante \hat{R} berechnet werden [19].

Um von der Wärmekapazität idealer Gase auf die Wärmekapazität realer Gase schließen zu können, wird die Clausiussche Differentialgleichung (Gleichung 2.16) heran gezogen. Die Gleichung stellt die Änderung von c_p entlang einer Isothermen für einen geringen Druckanstieg dar. Die Integration von Gleichung 2.16 liefert eine mathematische Beziehung (Gleichung 2.17) für c_p eines realen Gases, die von der Wärmekapazität eines

idealen Gases und dem spezifischen Volumen v abhängt. Dabei wird v über Zustandsgleichungen bestimmt [18].

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad (2.16)$$

$$c_p = c_p^{\text{id}} - T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dp \quad (2.17)$$

Die Wärmeflusskalorimetrie bietet eine experimentelle Möglichkeit zur Bestimmung der Wärmekapazität. Dabei durchströmt ein isobares Fluid ein Rohr, ein Heizer führt dem Fluid einen Wärmestrom zu, woraus eine messbare Temperaturdifferenz zwischen dem Ein- (T'_F) und Austritt (T''_F) des Rohres folgt. Aus der Temperaturänderung und der Energiebilanz um das Fluid kann c_p bestimmt werden.

Zur Veranschaulichung zeigen Miyazawa et al. [20] den einfachsten Aufbau einer solchen Wärmeflusskalorimetrie. Der schematische Aufbau der Wärmeflusskalorimetrie ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Im gezeigte Versuchsaufbau wird der Wärmestrom \dot{Q} , der Massenstrom \dot{m} sowie die Fluidtemperaturen am Ein- und Austritt gemessen.

2.3 Messunsicherheiten auf Basis des GUM

Jeder Messwert weist zwangsläufig eine bestimmte Unsicherheit auf. Ziel einer jeden Messung ist es daher, den wahren Wert der Messgröße mit einer möglichst geringen Unsicherheit zu ermitteln. Mithilfe des *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM) [10] können Unsicherheiten von Messungen international einheitlich berechnet, dargestellt und verglichen werden. Der GUM unterscheidet zwischen zwei grundlegenden Arten zur Bewertung von Unsicherheiten die als Typ A- und Typ B- Unsicherheiten bezeichnet werden.

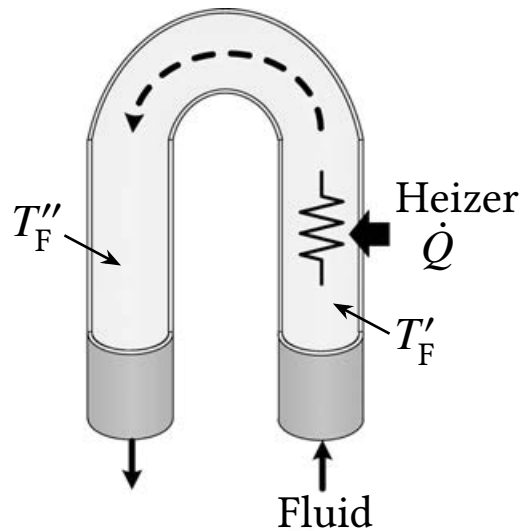


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Wärmeflusskalorimeters zur Bestimmung von c_p nach Miyazawa et al. [20].

Typ A-Unsicherheit

Die Typ-A-Unsicherheit wird auf Grundlage der statistischen Streuung von \hat{n} Messwerten ermittelt (Gleichung 2.18). Dazu wird zunächst die empirische Standardabweichung σ der Messwerte x_i zum Mittelwert \bar{x} berechnet (Gleichung 2.19). Die Typ A-Messunsicherheit u_A ergibt sich direkt aus dieser Streuung und beschreibt, wie stark die einzelnen Messwerte um den Mittelwert variieren. Diese Methode eignet sich insbesondere für Messreihen, bei denen ausreichend viele Datenpunkte vorliegen, um die statistische Schwankung der Messgröße zuverlässig zu bewerten. [10]

$$u_A(x_i) = \hat{\sigma}(\bar{x}) = \frac{\hat{\sigma}(x_i)}{\sqrt{\hat{n}}} \quad (2.18)$$

$$\hat{\sigma}(x_i) = \sqrt{\frac{1}{\hat{n} - 1} \sum_{i=1}^{\hat{n}} (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.19)$$

Typ B-Unsicherheit

Im Gegensatz dazu basiert die Typ B-Unsicherheit auf einer Bewertung der Genauigkeit der verwendeten Messgeräte (Gleichung 2.20). Diese Bewertung stützt sich auf Kalibrierzertifikate der Hersteller, welche eine maximale Abweichung der Messgeräte a angeben. Diese Abweichung beschreibt ein Intervall der Halbweite a , innerhalb dessen jeder Messwert mit gleicher Wahrscheinlichkeit liegt. Aus diesem Intervall lässt sich die Typ B-Messunsicherheit u_B bestimmen. Diese Methode wird stets in Kombination mit Typ A-Unsicherheiten angewendet und eignet sich insbesondere für Messgrößen, bei denen systematische Einflüsse oder technische Spezifikationen die Hauptquelle der Unsicherheit darstellen. [10]

$$u_B(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (2.20)$$

Kombinierte Unsicherheit

Die kombinierte Unsicherheit $u_C(y)$ ergibt sich durch die Zusammenführung der einzelnen Standardunsicherheiten $u(x_i)$ (Gleichung 2.21) aller N Eingangsgrößen mittels der Gauß'schen Unsicherheitsfortpflanzung. Diese Methode berücksichtigt die Abhängigkeiten der Unsicherheiten von verschiedenen Eingangsgrößen im Bezug auf die Un-

sicherheit der Ausgangsgröße y . Die funktionale Beziehung zwischen Ausgangs- und Eingangsgrößen wird dabei durch eine Funktion f beschrieben.

$$u(x_i) = \sqrt{u_A(x_i) + \sum u_B(x_i)} \quad (2.21)$$

$$\hat{c}_i = \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \quad (2.22)$$

$$u_C(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \hat{c}_i^2 \cdot u^2(x_i)} \quad (2.23)$$

Der Sensitivitätskoeffizient \hat{c}_i beschreibt dabei, wie stark sich die Unsicherheit der Ausgangsgröße y in Abhängigkeit von der jeweiligen Eingangsgröße x_i verändert. [10]

Erweiterte Unsicherheit

Die erweiterte Unsicherheit U wird durch Multiplikation der kombinierten Unsicherheit u_C mit einem Erweiterungsfaktor K berechnet. Dieser Faktor K legt das Vertrauensniveau für die Unsicherheitsangabe fest.

$$U = K \cdot u_C(y) \quad (2.24)$$

Für Phasengleichgewichts- sowie Wärmekapazitätsmessungen wird üblicherweise eine Überdeckungswahrscheinlichkeit von 95 % angestrebt, was einem Erweiterungsfaktor von $K = 2$ entspricht. [10]

3. Messprinzip zur Bestimmung der Wärmekapazität

In dieser Arbeit wird ein Messprinzip auf Basis der Wärmeflusskalorimetrie eingesetzt, welche in Abschnitt 2.2 grundlegend beschrieben wird. Das in dieser Arbeit verwendete Messprinzip verspricht jedoch, durch die Verringerung des Einflusses von systematischen Messfehlern, ein präziseres Ergebnis. Das Grundprinzip besteht darin, dass ein Wärmeübertrager einen Wärmestrom in ein strömendes Fluid induziert, wodurch die Fluidtemperatur erhöht wird. Die dabei gemessenen Größen umfassen die Fluidtemperaturen vor und nach dem Wärmeübertrager (T'_F und T''_F), die Wandtemperatur des Wärmeübertragers T_W , den Wärmestrom \dot{Q} sowie den Massenstrom des Fluids \dot{m} . Eine schematische Darstellung des Sensoraufbaus und der relevanten Messstellen ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Der in dieser Arbeit verwendete Wärmeübertrager ist ein elektrischer Heizer, der einen konstanten Wärmestrom \dot{Q} erzeugt, der durch die Messung seiner elektrischen Leistung bestimmt werden kann. Dies ermöglicht eine präzise Vorgabe und Kontrolle des eingeleiteten Wärmestroms.

Im Unterschied zur herkömmlichen Wärmeflusskalorimetrie wird in dieser Arbeit die

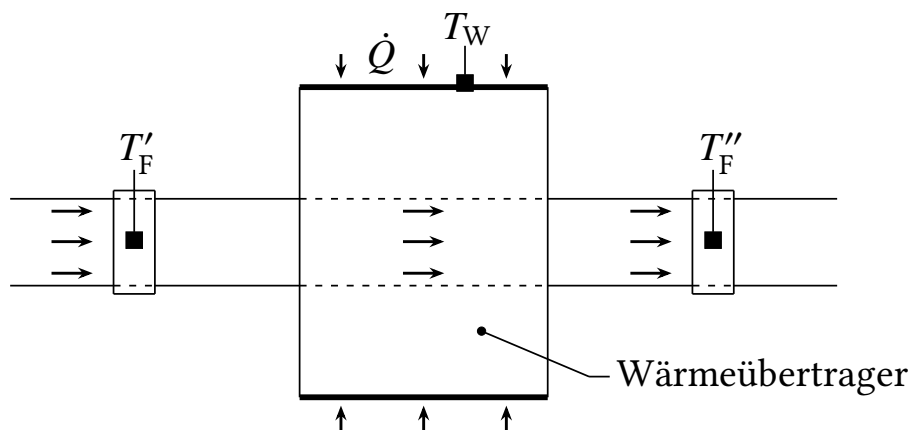


Abbildung 3.1: Grundlegender Aufbau des verwendeten Sensors [8].

Methode von Grohmann [8] verwendet, welche durch eine anschließende numerische Auswertung die Bestimmung von systematischen Messfehlern ermöglicht [9].

3.1 Systematische und statistische Fehler

Systematische Fehler sind Fehler, die bei wiederholten Messungen unter identischen Bedingungen konstant bleiben und somit stets dieselbe Abweichung vom wahren Wert der Messgröße verursachen. Sie treten in der gesamten Messkette von der Aufnahme bis zur Ausgabe des Messwertes auf. Systematische Fehler beeinflussen den gemessenen Wert x als eine feste Abweichung $F(x)$ des Referenzwertes x_{ref} , wie in Gleichung 3.1 beschrieben.

$$x_{\text{ref}} = x - F(x) \quad (3.1)$$

Typische Ursachen für systematische Fehler sind Offsets, also Abweichungen, die bei einem Messwert von Null dennoch ein Ausgangssignal anzeigen. Diese Fehler können in der Regel durch Kalibrierung oder Vergleich mit Referenzwerten korrigiert werden. Bei der Messung der Wärmekapazität wird in dieser Arbeit die Methode von Grohmann [8] zur Anwendung kommen, die speziell darauf abzielt systematische Fehler in den Eingangsgrößen zu bestimmen.

Statistische Fehler entstehen durch zufällige Schwankungen, die nicht direkt kontrolliert werden können. Sie führen zu einer Streuung der Messwerte um den Mittelwert, wodurch bei mehrfachen Messungen derselben Messgröße leicht abweichende Ergebnisse entstehen. Diese Fehler resultieren aus variablen Einflüssen des Messobjekts oder der Messkette und sind im Gegensatz zu systematischen Fehlern unregelmäßig. Unter der Annahme einer zufälligen Verteilung lassen sich statistische Fehler theoretisch durch eine unendlich lange Messreihe vollständig eliminieren [9]. Praktisch wird dies durch die Berechnung des arithmetischen Mittels einer hohen Anzahl an Messungen angestrebt. So werden in einer Messreihe mehrere Messungen unter konstanten Bedingungen durchgeführt und daraus ein Mittelwert berechnet, um die Genauigkeit der Messung zu verbessern und statistische Fehler zu reduzieren.

3.2 Messprinzip nach Grohmann

Grohmann [8] beschreibt ein Verfahren zur intrinsischen Kalibrierung des in Abbildung 3.1 gezeigten Sensors zur Bestimmung des Massenstroms von Fluiden.

Tamson [21] und Grohmann leiten aus diesem Verfahren einen Ansatz zur Bestimmung der Wärmekapazität ab. Die Methode von Grohmann beruht darauf, die Wärmekapazität c_p bei konstantem Massenstrom über zwei unabhängige Gleichungen 3.2 und 3.3 zu ermitteln. Gleichung 3.2 beschreibt die Energiebilanz um das Fluid und

Gleichung 3.3 die Kinetik der Wärmeübertragung. Hierbei stellen die Differenzen $\Delta T'$ und $\Delta T''$ die Temperaturdifferenzen zwischen der Wandtemperatur T_W und den Fluidtemperaturen T'_F und T''_F dar. Die mittlere Temperaturdifferenz im Sensor wird mit ΔT_m beschrieben. Im Vergleich zur gängigen Wärmeflusskalorimetrie wird bei Grohmann also zusätzlich die Wandtemperatur T_W gemessen.

$$\dot{Q} = \dot{m} c_p (\Delta T' - \Delta T'') \quad (3.2)$$

$$\dot{Q} = k A \Delta T_m = \frac{1}{R_{\text{therm}}} \frac{\Delta T' - \Delta T''}{\ln \left(\frac{\Delta T'}{\Delta T''} \right)} \quad (3.3)$$

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T' - \Delta T''}{\ln \left(\frac{\Delta T'}{\Delta T''} \right)} \quad (3.4)$$

Für die Berechnung von c_p werden Zielgleichungen bestimmt. Zielgleichung 3.5a wird durch Umstellen der Energiebilanz (Gleichung 3.2) gewonnen. Zielgleichung 3.5b ergibt sich durch gegenseitiges Einsetzen der Energiebilanz und der Kinetik der Wärmeübertragung (Gleichung 3.3) sowie durch das Ersetzen von $k A$ mit dem Kehrwert des thermischen Widerstands $1/R_{\text{therm}}$. Gleichungen 3.5a und 3.5b berechnen somit denselben Wert für die Wärmekapazität, wobei die Indizes α und β die Gleichungen zur Unterscheidung kennzeichnen, es gilt $c_{p,\alpha} = c_{p,\beta}$. [8]

$$c_{p,\alpha} = \frac{\dot{Q}}{\dot{m} (\Delta T' - \Delta T'')} \quad (3.5a)$$

$$c_{p,\beta} = \frac{1}{R_{\text{therm}} \dot{m} \ln \left(\frac{\Delta T'}{\Delta T''} \right)} \quad (3.5b)$$

Der thermische Widerstand R_{therm} wird als konstant im untersuchten Temperaturbereich angenommen und aus den Messdaten bestimmt. R_{therm} setzt sich aus thermischen Leitungs- und Kontaktwiderständen sowie dem konvektiven Widerstand aufgrund der Strömung zusammen. Zur Vermeidung zusätzlicher Unsicherheiten bei der Bestimmung von c_p wird R_{therm} direkt aus den Messdaten berechnet und durch eine lineare Regression der Funktion in Gleichung 3.6 ermittelt. Dafür sind mindestens vier Messpunkte erforderlich, um eine zuverlässige Bestimmung zu ermöglichen. Dabei gibt b den Ordinatenabschnitt an. [8, 9]

$$\Delta T_m(\Delta T', \Delta T'') = R_{\text{therm}} \dot{Q} + b \quad (3.6)$$

Die Zielfunktion der numerischen Auswertung ergibt sich aus der Minimierung der empirischen Standardabweichung der berechneten Wärmekapazitätswerte zum Mittelwert aller berechneten Wärmekapazitäten.

$$|\hat{\sigma}(c_{p,\alpha}, c_{p,\beta})| \neq 0 \quad (3.7)$$

Diese Methode erfordert die Verwendung von zwei Heizrampen mit unterschiedlichen Massenströmen, da das mathematische System bei der Nutzung nur einer Heizrampe unterbestimmt wäre. Schunk [9] teilte die Auswertungsmethoden in 16 verschiedene Varianten ein, welche sich durch die Zusammenstellung der beiden Mathematica-Funktionen `NMinimize` und `FindMinimum` ergeben. In dieser Arbeit wird sich ausschließlich auf Varianten Var2 und Var4 bezogen, da diese in vorherigen Arbeiten die besten Ergebnisse lieferten. Während Var2 ausschließlich die erste Heizrampe in die Zielfunktion aufnimmt bezieht Var4 beide Heizrampen in die Berechnung mit ein, wodurch eine umfassendere Fehlerreduktion erreicht werden soll.

Die Ergebnisse der numerischen Auswertung ermöglichen die Bestimmung der systematischen Messfehler der Eingangsgrößen. Diese Fehler werden nach der Auswertung aus den Messwerten entfernt und die fehlerreduzierte Daten werden ausgegeben.

3.3 Messunsicherheit der Wärmekapazität

Die Vorgehensweise der in dieser Arbeit dargestellten Messunsicherheiten wurde mithilfe des in Abschnitt 2.3 beschriebenen Verfahrens des GUM [10] von Schunk [9] ermittelt. Jedoch wurde die Korrelationen der Eingangsgrößen in dieser Arbeit noch nicht berücksichtigt, muss aber zukünftig in die Berechnung der Unsicherheit mit einfließen. Da die Wärmekapazität nicht direkt gemessen werden kann, hängt ihre Unsicherheit von den Unsicherheiten der relevanten Eingangsgrößen (Index i) sowie den entsprechenden Sensitivitätskoeffizienten \hat{c}_i ab. Diese Abhängigkeit wird in Gleichung 2.23 mathematisch ausgedrückt. Die Berechnung der Sensitivitätskoeffizienten erfolgt über die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung, wobei die Wärmekapazität partiell nach jeder Eingangsgröße abgeleitet wird [10].

$$c_p = \frac{\sum_{h=1}^n c_{p,\alpha,h} + c_{p,\beta,h}}{m} \quad (3.8)$$

Im ersten Schritt werden die Unsicherheiten der Wärmekapazitäten $c_{p,\alpha}$ und $c_{p,\beta}$ für jeden der n Messpunkte berechnet, wobei h den Index für die einzelnen Messpunkte darstellt. Die Anzahl aller berechneten Wärmekapazitäten bilden hier m und ist mit $m = 2n$ definiert. Anschließend wird mithilfe einer erneuten Fehlerfortpflanzung die Unsicherheit der gemittelten Wärmekapazität c_p gemäß Gleichung 3.8 bestimmt. Für die Berechnung aller erweiterten Unsicherheiten wird ein Erweiterungsfaktor von $K = 2$ verwendet. Gegebenenfalls werden die vom Hersteller bereitgestellten Unsicherheitsangaben

auf diesen Wert normiert.

Die Sensitivitätskoeffizienten haben die Funktion, den Einfluss von Veränderungen der Eingangsgrößen auf die Änderung der Ausgangsgrößen zu quantifizieren. Für $c_{p,\alpha}$ werden die Sensitivitätskoeffizienten durch die partiellen Ableitungen von Gleichung 3.2 nach den Eingangsgrößen T'_F , T''_F , \dot{Q} und \dot{m} berechnet. Die Wandtemperatur T_W entfällt hierbei als Eingangsgröße aufgrund der Temperaturdifferenzen $\Delta T'$ und $\Delta T''$. Tabelle 3.1 enthält eine Übersicht der resultierenden Sensitivitätskoeffizienten für jede Eingangsgröße von $c_{p,\alpha}$. Im Gegensatz dazu werden die Sensitivitätskoeffizienten für $c_{p,\beta}$ auf der Basis von Gleichung 3.3 berechnet. Dabei werden die Eingangsgrößen T'_F , T''_F und \dot{m} einschließlich der Wandtemperatur T_W berücksichtigt, da diese im logarithmischen Quotienten nicht wegfallen.

Der thermische Widerstand R_{therm} wird hingegen der Wärmekapazitäten $c_{p,\alpha}$ und $c_{p,\beta}$ nicht für einzelne Messpunkte direkt bestimmt, sondern nach Gleichung 3.6 durch lineares Fitting für eine gesamte Messreihe berechnet. Daher wird R_{therm} in den Ableitungen als konstant angenommen, was dazu führt, dass der Einfluss von \dot{Q} auf die Unsicherheit von $c_{p,\beta}$ entfällt. Eine Übersicht der Sensitivitätskoeffizienten für $c_{p,\beta}$ ist in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Die kombinierten Unsicherheiten $u_C(c_{p,\alpha,h})$ und $u_C(c_{p,\beta,h})$ werden für jede Heizstufe (Index h) entsprechend den Gleichungen 3.9a und 3.9b berechnet.

$$u_C(c_{p,\alpha,h}) = \sqrt{(\hat{c}_{T'_F} u_C(T'_{F,h}))^2 + (\hat{c}_{T''_F} u_C(T''_{F,h}))^2 + (\hat{c}_{\dot{Q}_h} u_C(\dot{Q}_h))^2 + (\hat{c}_{\dot{m}_h} u_C(\dot{m}_h))^2} \quad (3.9a)$$

$$u_C(c_{p,\beta,h}) = \sqrt{(\hat{c}_{T'_F} u_C(T'_{F,h}))^2 + (\hat{c}_{T''_F} u_C(T''_{F,h}))^2 + (\hat{c}_{T_W,h} u_C(T_{W,h}))^2 + (\hat{c}_{\dot{m}_h} u_C(\dot{m}_h))^2} \quad (3.9b)$$

Um die kombinierte Unsicherheit der gemittelten Wärmekapazität $u_C(c_p)$ zu bestimmen, werden die partiellen Ableitungen von Gleichung 3.8 nach $c_{p,\alpha,h}$ und $c_{p,\beta,h}$ gebildet. Daraus ergibt sich Gleichung 3.10, wobei die Gesamtanzahl der berechneten Wärmekapazitäten m durch die Anzahl der Heizstufen n gemäß $m = 2n$ definiert ist. Ausgehend von

Tabelle 3.1: Eingangsgrößen und Sensitivitätskoeffizienten zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit von $c_{p,\alpha}$ [9].

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

Tabelle 3.2: Eingangsgrößen und Sensitivitätskoeffizienten zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit von $c_{p,\beta}$ [9].

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

Gleichung 2.23 wird $u_C(c_p)$ durch Gleichung 3.11 bestimmt. Die erweiterte Unsicherheit $U(c_p)$ berechnet sich in Abhängigkeit des Erweiterungsfaktors K aus Gleichung 3.12.

$$\hat{c}_{c_p, \alpha, h} = \frac{1}{m} = \hat{c}_{c_p, \beta, h} \quad (3.10)$$

$$u_C(c_p) = \sqrt{\sum_{h=1}^n (\hat{c}_{c_p, \alpha, h} u_C(c_{p, \alpha, h}))^2 + \sum_{h=1}^n (\hat{c}_{c_p, \beta, h} u_C(c_{p, \beta, h}))^2} \quad (3.11)$$

$$U(c_p) = K u_C(c_p) \quad (3.12)$$

4. Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Die experimentelle Durchführung der in Kapitel 3 vorgestellten Methode zur Bestimmung der Wärmekapazität, sowie die Bestimmung des Phasengleichgewichts der Neon-Helium Gemische werden im folgendem Kapitel beschrieben. Zunächst wird dabei auf den Aufbau des Messstandes CryoPHAEQTS eingegangen.

4.1 Aufbau des Messstandes CryoPHAEQTS

Der von Tamson [21] entwickelte CryoPHAEQTS-Messstand ermöglicht die Untersuchung von VLE Daten für Reinstoffe und Stoffgemische. Er wurde von Schunk [9] um einen Sensor zur Bestimmung der Wärmekapazität erweitert. Eine schematische Darstellung des Systems ist in Abbildung 4.1 zu finden. Das zentrale Element der Anlage bildet eine Messzelle aus Edelstahl 1.4571 mit einem Volumen von 100 ml, in der Messungen bei Drücken bis 150 bar und Temperaturen im Bereich von 14 K bis 325 K möglich sind. Die Messzelle ist in einem Vakuumkryostat untergebracht und ist von einem gekühlten Aluminiumschild umgeben. Das Vakuum verhindert hierbei den Wärmeeintrag durch Konvektion. Der reflektierende Aluminiumschild sowie die mehrlagige Superisolierung (MLI) verhindern Wärmeeintrag durch Strahlung.

Das Vakuum im Kryostaten wird durch eine Turbomolekularpumpe in Verbindung mit einer Vorpumpe erzeugt. Dabei sind Drücke bis zu 10^{-8} mbar erreichbar.

Für die Kühlung des gesamten Systems sorgt ein Pulse-Tube-Cryocooler der Firma Cryomech [22]. Die erste Stufe des Cryocoolers kühlt ein Aluminiumschild auf etwa 70 K ab. Das Schild umgibt die Messzelle und dient der Reduzierung des Wärmeeintrags von außen durch Strahlung. Die zweite Stufe des Cryocoolers ist direkt mit der Messzelle verbunden und übernimmt die Hauptkühlung des eingefüllten und zu untersuchenden Mediums.

Um die Temperatur der Messzelle präzise einstellen zu können, sind mehrere Heizelemente installiert. Der leistungsstärkste Heizer J93 ist direkt an die zweite Stufe des

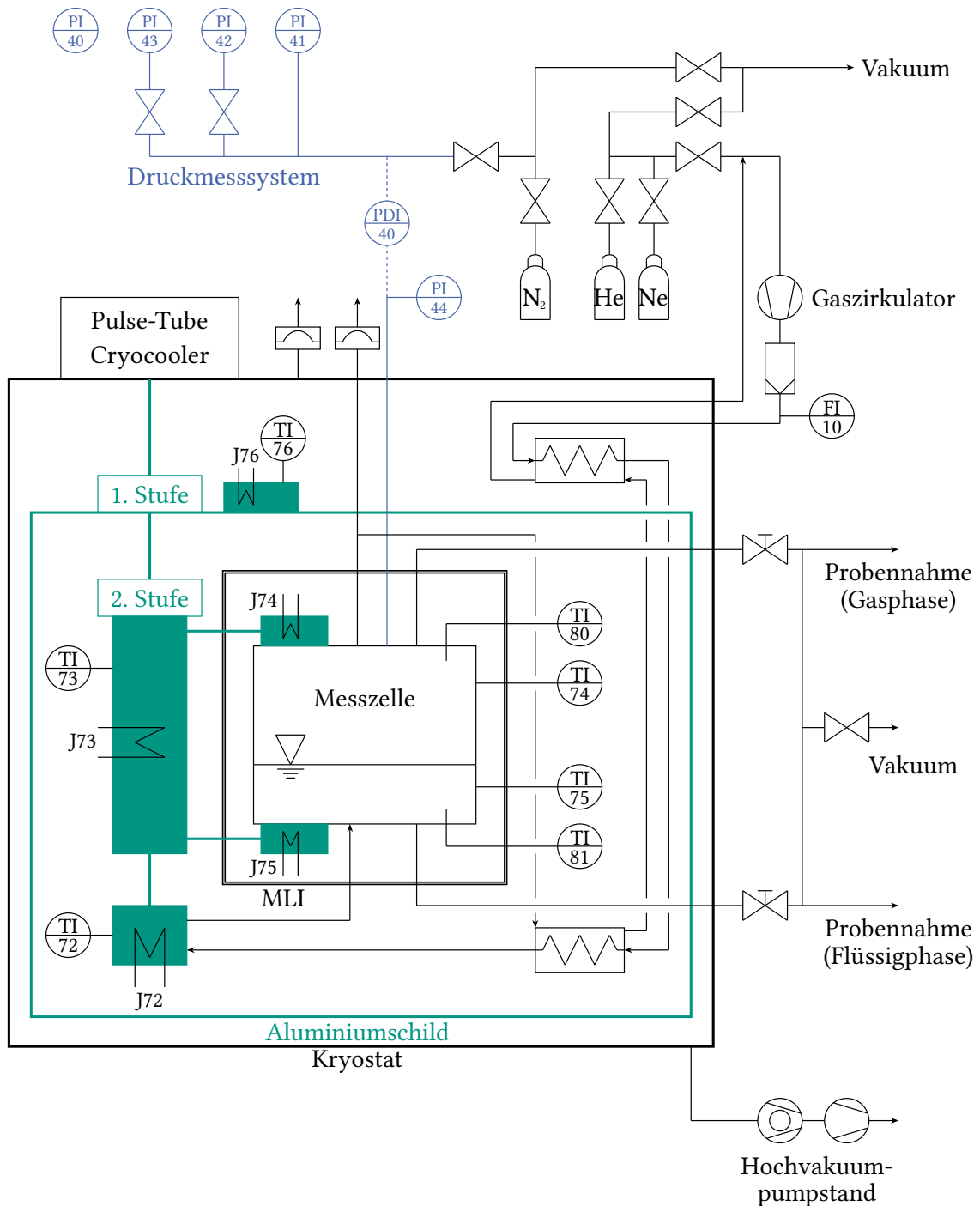


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Tieftemperatur-Phasengleichgewichtsprüfstands CryoPHAEQTS, verändert nach Frank [7].

Cryocoolers gekoppelt. Mit einer maximalen Leistung von 500 W ermöglicht dieser Heizer die Einstellung der Grundtemperatur der Zelle. Für eine feinere Temperaturregelung der Zelle sorgen die Heizer J74 und J75, die am Boden und an der Decke der Messzelle montiert sind.

Die Temperaturmessung erfolgt über die zwei Cernox[®]-Sensoren TI80 und TI81, die in der Gas- und Flüssigphase der Zelle eingesetzt werden. Der Mittelwert dieser beiden Messungen liefert die Zelltemperatur T_Z , die als repräsentativer Wert für die thermi-

schen Bedingungen innerhalb der Zelle dient.

Eine präzise Druckmessung ist ebenso von entscheidender Bedeutung für den Messstand. Das System nutzt ein mehrstufiges sekundäres Druckmesssystem, das über den gesamten Druckbereich von 0 bis 151 bar eine hohe Messgenauigkeit gewährleistet. Ein Absolutdrucksensor (PI44) erfasst den Druck über eine Kapillaranbindung in der Messzelle und deckt dabei den gesamten Druckbereich ab. Ergänzend dazu besteht das Sekundärsystem aus drei Drucksensoren (PI41, PI42 und PI43), die jeweils für bestimmte Druckbereiche ausgelegt sind (0–11 bar, 11–71 bar und 71–151 bar). Diese Sensoren bieten eine deutlich geringere Messunsicherheit als eine alleinige Messung mit PI44.

Der Differenzdrucksensor PDI40, der den Druckunterschied zwischen der Messzelle und dem Sekundärsystem misst, besitzt eine typische Unsicherheit von weniger als 0,1 mbar im Bereich von ± 50 mbar. Die Kombination der Messwerte des Umgebungsdrucks (PI40), der Relativdrucksensoren und des Differenzdrucksensors ermöglicht eine äußerst präzise Berechnung des Zelldrucks p_Z . Der Zelldruck wird nach der folgenden Gleichung (4.1) bestimmt, wobei k für die jeweiligen Sensoren des Sekundärsystems (PI41, PI42 oder PI43) steht.

$$p_Z = p_k + p_{PI40} - p_{PDI40} \quad (4.1)$$

Um den Massenstrom zur Messung der spezifischen Wärmekapazität bereitzustellen, wird ein Gaszirkulator der Firma FINK Chem + Tec GmbH [23] verwendet. Die Verwendung des Gaszirkulators ermöglicht zusätzlich bei der Phasengleichgewichtsmessung ein schnelleres Einstellen des Stofflichen Gleichgewichts durch Erhöhung der Austauschoberfläche zwischen Flüssig und Gasphase. Der Gaszirkulator kann einen maximalen Volumenstrom von 2700 L/h erzeugen, wobei der durchströmende Massenstrom durch einen Coriolis-Massenstromsensor (FI10) im Bereich von 0–5000 g/h gemessen wird. Um Verunreinigungen der Probe zu vermeiden, ist dem Zirkulator ein ultrareiner Partikelfilter der Serie SCF von Swagelok nachgeschaltet.

Der verwendete c_p -Sensor aus Abbildung 3.1 besteht aus einem durchströmten Rohr mit zwei Mischkammern und einer Heizstelle, die den Wärmestrom liefert, der für das Messprinzip benötigt wird. Die Mischkammern sorgen für eine Homogenisierung der Strömung und verringern Temperaturgradienten in radialer Richtung. Der Sensor ist aus Edelstahl (1.4571) gefertigt und misst eine Länge von 330 mm. Er ist mit einem thermischen Schild ausgestattet, das um ihn montiert wird, um die Wärmestrahlung zu reduzieren. Dieses Schild ist thermisch an die erste Stufe des Cryocoolers angebunden.

Der c_p -Sensor wird oberhalb der Gleichgewichtszelle im Teststand positioniert, sodass die Gasphase nach der Gleichgewichtszelle durch ihn strömt. [9]

Die gesamte Steuerung des Systems, einschließlich der Temperatur- und Druckregelung sowie der Steuerung der Heizelemente und Sensoren, erfolgt über eine speziell entwickelte LabVIEW-Schnittstelle [21, 24]. Diese ermöglicht eine kontinuierliche Datenerfassung und garantiert eine zuverlässige Überwachung aller relevanten Prozessparameter.

4.2 Messungen des Phasengleichgewichts

In diesem Abschnitt wird die Versuchsdurchführung zur experimentellen Bestimmung der Zusammensetzung des VLE von Helium und Neon erläutert. In dieser Arbeit wird dabei die Isotherme bei 27 K gemessen. Die Vorgehensweise wurde dabei ausführlich von Frank [7] und Tamson [21] erläutert.

Zunächst werden der Kryostat und die Rohrleitungen des Systems evakuiert. Anschließend wird das System mit dem Schwersieder gespült und erneut evakuiert, um eventuelle Verunreinigungen zu beseitigen. Im nächsten Schritt wird die Temperatur des Cryocoolers auf einen Wert von etwa 3 K unterhalb der geplanten Messtemperatur eingestellt. Durch Wärmeeintrag von Außen ist die Temperatur in der Zelle um wenige Kelvin höher als die des Cryocoolers. Mithilfe von Heizer J74 und J75 kann die Temperatur in der Gas und Flüssigphase jedoch auf den angestrebten Wert angepasst werden. Vor jeder Befüllung wird die Kapillare zunächst gespült, um erneut Verunreinigungen auszuschließen. Zuerst wird der Schwersieder in die Zelle gefüllt und anschließend so viel Leichtsieder zudosiert, bis der angestrebte Druck in der Zelle erreicht ist.

Das Erreichen des Phasengleichgewichts dauert etwa vier Tage. Mithilfe des Gaszirkulators, der die Gasphase durch die Flüssigphase leitet, kann dieser Prozess um etwa einen Tag verkürzt werden. Das VLE gilt als stabil, wenn die Druckschwankungen unter $\pm 0,1\%$ und die maximalen Temperaturschwankungen unter ± 2 mK liegen. Im stabilen Zustand werden mittels des LabVIEW-Programms etwa 200 Messdatenpunkte von Temperatur und Druck im Abstand von je vier Sekunden aufgenommen. Nach erneuter Überprüfung der Stabilität des Systems können Proben aus den Phasen entnommen werden.

Zur Entnahme der Proben werden Probenflaschen mit einem Volumen von 150 mL verwendet. Vor der eigentlichen Probenentnahme wird die Flasche zunächst ausgeheizt, evakuiert und die Entnahmekapillare mit einer geringen Menge der zu vermessenden Phase gespült, um Kontaminationen zu vermeiden.

Zunächst wird die Probe der Flüssigphase entnommen, da der Druckabfall durch die Probenahme bei der Flüssigphase geringer ausfällt und der Eingriff in das System so minimal wie möglich gehalten werden soll. Anschließend wird die Probeflasche mit der Flüssigphase befüllt und auf einen Druck von 1 bar eingestellt. Weiter wird die Probeflasche mit reinem Wasserstoff bis zu einem Gesamtdruck von 7,5 bar aufgefüllt.

Im Anschluss erfolgt die Entnahme der Gasphase. Hierbei wird die Probenflasche nur bis zu einem Druck von 500 mbar mit der Gasphase befüllt, da hier ein höherer Heliumanteil vorliegt. Auch diese Probenflasche wird anschließend mit reinem Wasserstoff auf einen Gesamtdruck von 7,5 bar befüllt.

Die entnommenen Proben werden abschließend im Gaschromatographen (GC) analysiert, um die jeweilige Zusammensetzung der Phasen zu ermitteln. Zur Analyse unbekannter Gasgemische wird der GC zunächst mit fünf Kalibriergemischen von Airliquide

kalibriert.

Für die Kalibrierung werden die zwei Kalibriermischungen (A und B) verwendet, deren Flächenverhältnisse Y_i dem Verhältnis der Probenmischung am nächsten liegen. Zur Erstellung der hierfür benötigten Kalibriergeraden werden die Flächenverhältnisse der Peaks $Y_i = \left(\frac{A_{\text{He}}}{A_{\text{Ne}}} \right)_i$ für jede Kalibriermischung berechnet und über die entsprechenden Molverhältnisse $X_i = \left(\frac{x_{\text{He}}}{x_{\text{Ne}}} \right)_i$ aufgetragen. Aus diesen Daten werden die Kalibrierparameter b_0 (y-Achsenabschnitt) und b_1 (Steigung) der Kalibriergeraden berechnet.

$$b_1 = \frac{\bar{Y}_A - \bar{Y}_B}{X_A - X_B} \quad (4.2)$$

$$b_0 = \frac{\bar{Y}_A + \bar{Y}_B}{2} - b_1 \frac{X_A + X_B}{2} \quad (4.3)$$

Hierbei repräsentiert \bar{Y}_i den Mittelwert des Flächenverhältnisses der Kalibriermischung i , berechnet aus fünf GC-Messläufen.

Die molare Zusammensetzung der Probe wird mithilfe der Kalibriergerade wie folgt berechnet.

$$x_{1,\text{exp}} = \frac{\bar{Y}_{\text{exp}} - b_0}{b_1 + \bar{Y}_{\text{exp}} - b_0} \quad (4.4)$$

Die vollständige Berechnung der Unsicherheit $U(x_{1,\text{exp}})$ findet sich in Abschnitt A.1 des Anhangs.

Die Reproduzierbarkeit der Kalibriergeraden wird durch die erneute Analyse einer Kalibriermischung nach jeder Probenmessung überprüft. Sollte das gemessene Flächenverhältnis dieser Mischung um mehr als 1 % von der ursprünglichen Kalibrierung abweichen, wird die Kalibrierung neu durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit war dies einmal erforderlich, da eine Abweichungen oberhalb der Toleranzgrenze festgestellt wurde.

4.3 Messungen der Wärmekapazität

Im folgenden Abschnitt wird die experimentelle Durchführung zur Bestimmung der Wärmekapazität beschrieben.

Die Vorgehensweise wurde dabei ausführlich von Schunk [9] erläutert. Zu Beginn muss äquivalent zur Phasengleichgewichtsmessung (vgl. Abschnitt 4.2) zunächst der Kryostat evakuiert und das System gespült werden. Für das Erreichen der gewünschten Temperatur wird die zweite Stufe des Cryocoolers auf etwa 5 K unter der angestrebten Temperatur im Sensor eingestellt. Durch Wärmeeintrag von außen entspricht die Temperatur im c_p -Sensor so der gewünschten Messtemperatur.

Das Messprinzip nach Grohmann [8] benötigt einen definierten Massenstrom. Dieser kann zuerst grob über das vor dem Gaszirkulator eingebaute Drosselventil eingestellt werden und folgend über die Einstellung der Drehzahl über den Frequenzumrichter kontrolliert und korrigiert werden. Eine genaue Regelung ist nicht möglich.

Für die Messungen wird eine Heizrampe erstellt, die aus mehreren Heizstufen mit jeweils unterschiedlichen Heizleistungen besteht. Die Heizleistung sollte dabei so gewählt werden, dass der Wärmeeintrag in das Fluid minimal bleibt, um dessen thermodynamischen Zustand nicht wesentlich zu verändern. Gleichzeitig muss der Wärmeeintrag jedoch ausreichend groß sein, um das Signal deutlich vom thermischen Rauschen abzuheben. Zunächst muss vor jeder Heizrampe eine Nullmessung durchgeführt werden, bei der kein Wärmestrom zugeführt wird ($\dot{Q} = 0$). Die Nullmessung hat den Zweck die Offsets der Temperatursensoren (TI91, TI92, TI93) zu bestimmen, um diese anschließend herauszurechnen. Ein Beispiel für eine solche Nullmessung mit Neon zeigt Abbildung 4.2. Darin sind die Verläufe von T_W , T_F' , T_F'' sowie die Offsets $\Delta T_0'$ und $\Delta T_0''$ einer Nullmessung beispielhaft dargestellt. Die Offsets werden dabei zunächst für jeden Datenpunkt berechnet und anschließend über alle Datenpunkte gemittelt.

Jede Heizrampe setzt sich aus n Heizstufen zusammen, wobei jede Stufe durch \hat{n} aufgezeichnete Datenpunkte charakterisiert wird. Diese werden in LabVIEW aufgenommen und als TDMS-Dateien ausgegeben. Aus den Datenpunkten wird der Mittelwert gebildet, der als Messpunkt für die jeweilige Heizstufe dient. Aufgrund von inkonsistenten Fördermengen des Gaszirkulators werden für eine typische Heizstufe zunächst etwa 400 Datenpunkte im Abstand von etwa 3 Sekunden erfasst, sodass die gesamte Messung pro Stufe ungefähr 20 Minuten dauert. Um möglichst konsistente Daten zu erhalten, werden nur die stabilsten 200 Datenpunkte weiter verwendet.

Abbildung 4.3 zeigt beispielhaft den Verlauf der drei Temperaturen T_W , T_F' , T_F'' einer gemessenen Heizrampe mit Neon. Mit steigender Heizleistung, die in LabVIEW festgelegt wird, steigt der dem Fluid zugeführte Wärmestrom. Daraus folgend nehmen die Differenzen der drei Temperaturen mit zunehmender Heizstufe zu.

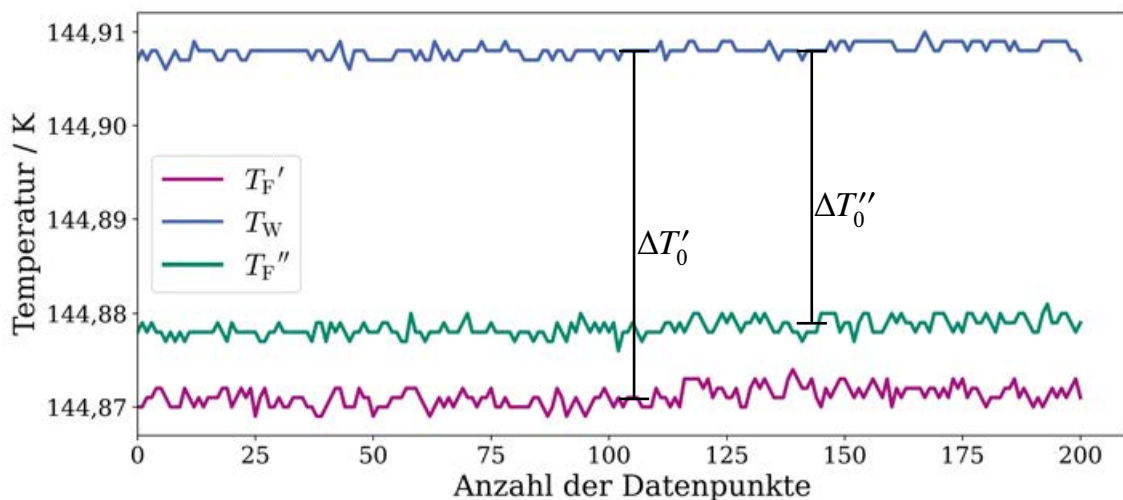


Abbildung 4.2: Nullmessung der drei Temperaturen im c_p -Sensor zur Ermittlung der Offsets $\Delta T_0'$ und $\Delta T_0''$.

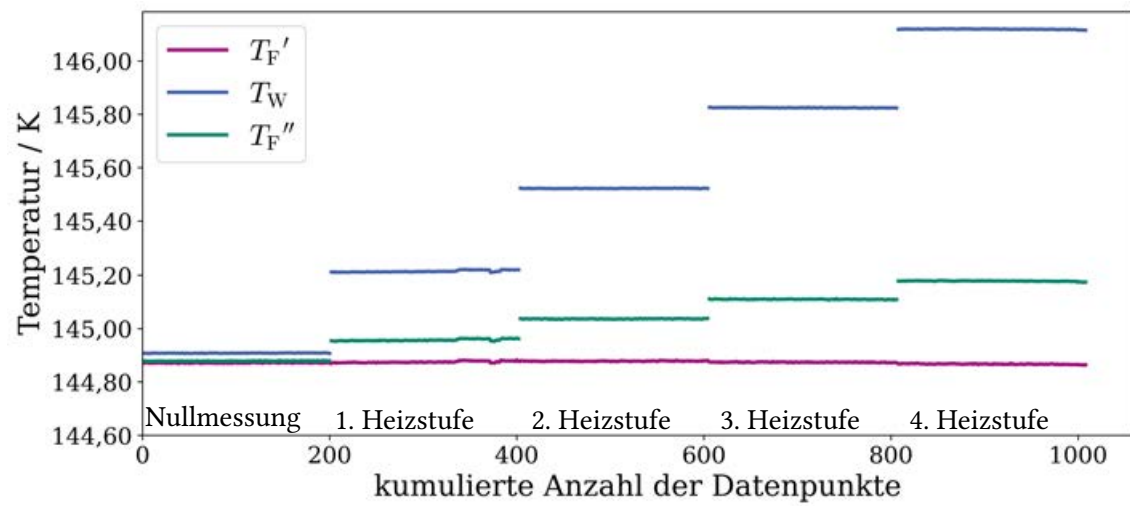


Abbildung 4.3: Heizrampe mit Neon bestehend aus vier Heizstufen und der Nullmessung aus Abbildung 4.2.

5. Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Messergebnisse zur Bestimmung des Phasengleichgewichts des Neon-Helium-System sowie der Wärmekapazität von Neon und Stickstoff analysiert. Die Messungen wurden gemäß den in Kapitel 4 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Ergebnisse werden in diesem Kapitel zunächst analysiert, anschließend werden potenzielle Fehlerquellen identifiziert und mögliche Optimierungen von CryoPHAEQTS aufgezeigt.

5.1 Neon-Helium Isotherme bei 27 K

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht (VLE) des Neon-Helium-Systems bei einer Temperatur von 27 K experimentell untersucht. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Diese enthält die gemessenen Werte für Temperatur, Druck sowie der entsprechenden Zusammensetzungen der Flüssig- und Dampfphase. Zusätzlich werden die jeweiligen Messunsicherheiten für jede Größe angegeben. Aufgrund des geringen Heliumanteils in der Flüssigphase x_{He} konnten lediglich vier Zusammensetzungen der Flüssigphase gemessen werden, im Gegensatz zu sieben in der Gasphase. Dies lässt sich an dem Mindestanteil an Helium, welcher für die Messungen des GC erforderlich ist, erklären. Die Daten sind zur besseren Veranschaulichung in Abbildung 5.1 logarithmisch dargestellt.

Zur Vergleichbarkeit wurden anhand der Zustandsgleichung (EoS) nach

Tabelle 5.1: Experimentelle VLE-Daten von Neon(2)-Helium(1)-Gemischen mit zugehörigen Unsicherheiten mit $K = 2$.

| T / K | p / bar | $x_1 / -$ | $y_1 / -$ | $U(T) / \text{K}$ | $U(p) / \text{bar}$ nach GUM | $u(p) / \text{bar}$ systematisch | $U(x_1) / -$ | $U(y_1) / -$ |
|----------------|------------------|-----------|-----------|-------------------|---------------------------------|-------------------------------------|--------------|--------------|
| 26,9995 | 10,0444 | - | 0,8630 | $\pm 0,0116$ | $\pm 0,0003$ | $\pm 0,0100$ | - | $\pm 0,0037$ |
| 27,0072 | 20,3176 | - | 0,9121 | $\pm 0,0116$ | $\pm 0,0009$ | $\pm 0,0203$ | - | $\pm 0,0100$ |
| 27,0001 | 29,1353 | - | 0,9174 | $\pm 0,0116$ | $\pm 0,0013$ | $\pm 0,0291$ | - | $\pm 0,0032$ |
| 27,0080 | 44,8069 | 0,0776 | 0,9200 | $\pm 0,0116$ | $\pm 0,0021$ | $\pm 0,0448$ | $\pm 0,0050$ | $\pm 0,0042$ |
| 27,0024 | 54,8249 | 0,0401 | 0,9181 | $\pm 0,0116$ | $\pm 0,0022$ | $\pm 0,0548$ | $\pm 0,0058$ | $\pm 0,0030$ |
| 27,0030 | 67,6044 | 0,1076 | 0,9140 | $\pm 0,0116$ | $\pm 0,0029$ | $\pm 0,0676$ | $\pm 0,0040$ | $\pm 0,0030$ |
| 27,0053 | 77,7882 | 0,0667 | 0,9113 | $\pm 0,0116$ | $\pm 0,0035$ | $\pm 0,0778$ | $\pm 0,0048$ | $\pm 0,0033$ |

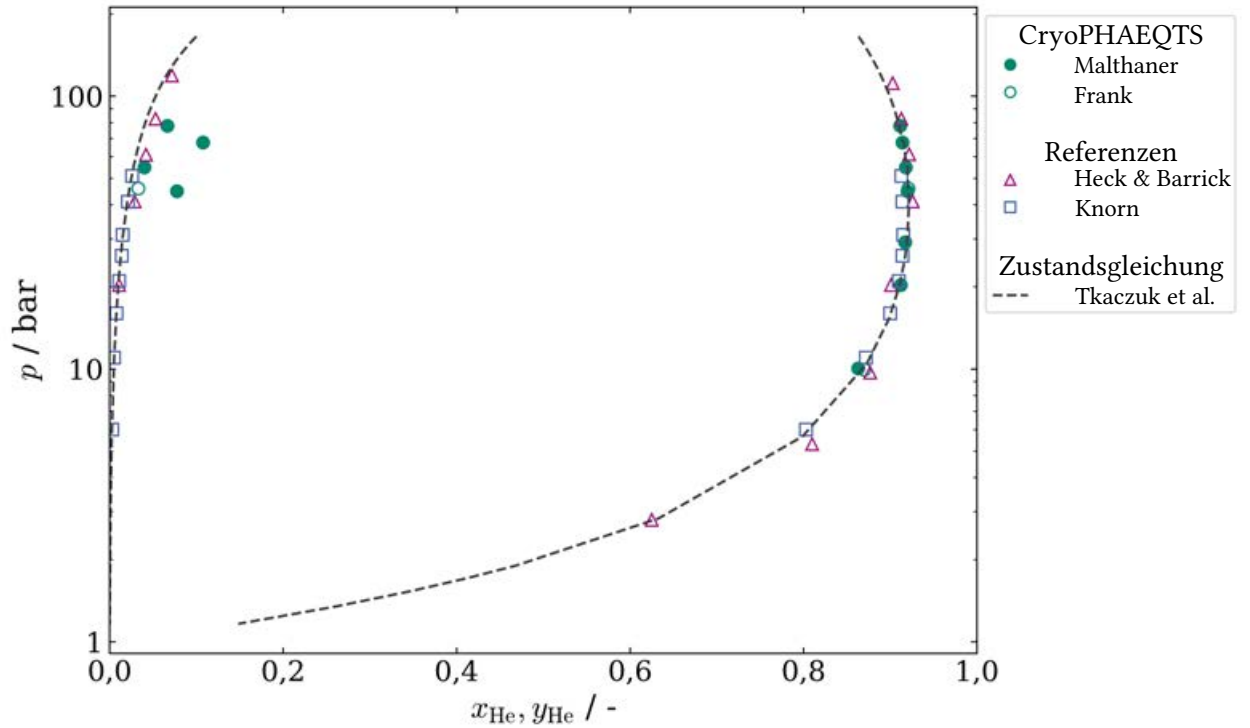


Abbildung 5.1: Vergleich der Messdaten mit experimentellen Literaturdaten von Heck und Barrick [5], Knorn [6] sowie vorangegangenen Messungen von Frank [7] und der Zustandsgleichung von Tkaczuk et al. [16].

Tkaczuk et al. [16] die Isotherme bei 27 K hinzugefügt. Diese EoS bietet eine gute Näherung für das VLE des Neon-Helium-Systems in den Grenzen von 27 K bis 200 K und für Drücke bis 200 bar.

Zusätzlich zur Zustandsgleichung sind in Abbildung 5.1 die Messpunkte dieser Arbeit sowie Literaturdaten von Heck und Barrick, Knorn und vorherige Messungen von Frank am CryoPHAEQTS Messstand abgebildet. In Tabelle A.5 in Anhang A.3 werden die verwendeten Literaturdaten angegeben.

Zur Bewertung der Zusammensetzungen des VLE wurde die mittlere absolute Abweichung (AAD) und die mittlere relative Abweichung (ARD) zur EoS bei selber Temperatur und Druck verwendet. Die Formeln zur Berechnung sind durch Gleichungen 5.1 und 5.2 angegeben. Die AAD und ARD werden jeweils auf Grundlage aller gemessenen Zusammensetzungen $z_{\text{exp},i}$ einer Phase berechnet. Für die Flüssigphase ergibt sich somit $l = 4$, während für die Gasphase $l = 7$ gilt. Die Referenz $z_{\text{ref},i}$ stellen Ergebnisse der EoS dar.

$$\text{AAD} = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l |z_{\text{exp},i} - z_{\text{ref},i}| \quad (5.1)$$

$$\text{ARD} = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l \frac{|z_{\text{exp},i} - z_{\text{ref},i}|}{z_{\text{ref},i}} \quad (5.2)$$

Die ARD der Messungen dieser Arbeit sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Ergänzend dazu sind die ARD der Messreihen von Heck und Barrick sowie Knorn aufgeführt. Alle bestimmten AAD und ARD werden in Tabelle 5.2 gelistet. Besonders auffällig ist, dass die ARD der Flüssigphase in dieser Arbeit deutlich höher ist als bei Knorn oder Heck und Barrick. Begründen lässt sich dies einerseits durch mögliche Verunreinigungen der Gasphase oder ein nicht vollständig erreichtes Gleichgewicht und andererseits dadurch, dass Tkaczuk et al. für die Zustandsgleichung Daten von Knorn und Heck sowie Barrick nutzten. Von den insgesamt 76 Messpunkten von Heck und Barrick wurden lediglich 36 verwendet, während die 22 Punkte von Knorn vollständig berücksichtigt wurden. Die geringere Abweichung der Flüssigphase von Knorn zu den Referenzwerten erklärt sich somit durch die stärkere Gewichtung seiner Daten in der Zustandsgleichung. Die ARD der Gasphase dieser Arbeit, obwohl diese nicht an die Referenzgleichung angepasst sind, spiegeln sehr gut die Ergebnisse der EoS wieder.

Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen die experimentell ermittelten Zusammensetzungen der Gasphase y_{He} und der Flüssigphase x_{He} , einschließlich der Unsicherheiten $U(x_{\text{He}}/y_{\text{He}})$.

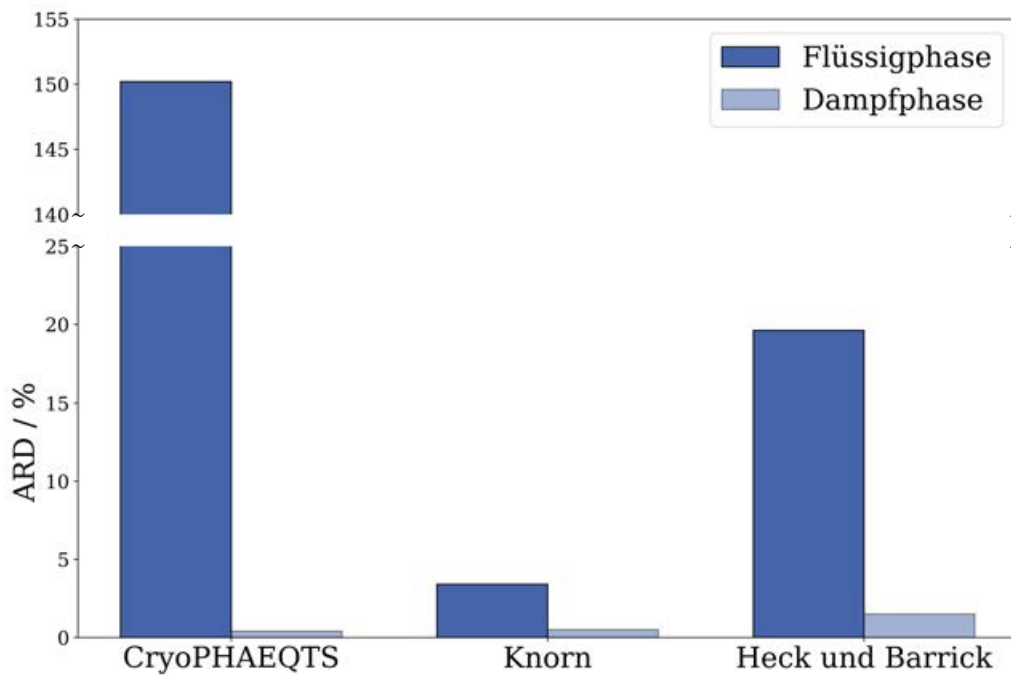


Abbildung 5.2: Mittlere relative Zusammensetzungsabweichung der Flüssig- und Dampfphase der CryoPHAEQTS- und Literaturdaten zu Tkaczuk et al.

Tabelle 5.2: AAD und ARD der CryoPHAEQTS- und Literaturwerte zu Tkaczuk et al.-Daten.

| Datensatz | AAD ^L / – | ARD ^L / – | AAD ^V / – | ARD ^V / – |
|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| CryoPHAEQTS | 0,004 | 1,502 | 0,004 | 0,004 |
| Knorn | 0,000 | 0,034 | 0,005 | 0,005 |
| Heck und Barrick | 0,009 | 0,196 | 0,013 | 0,015 |

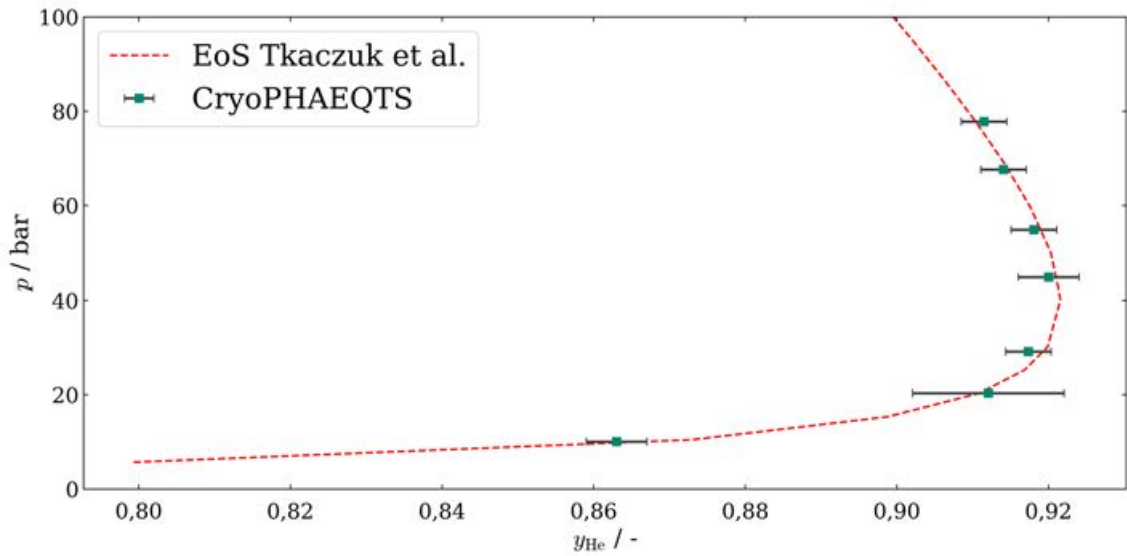


Abbildung 5.3: Gemessene Zusammensetzungen der Gasphase y_{He} , dargestellt mit den entsprechenden Messunsicherheiten bei einem Erweiterungsfaktor von $K = 2$.

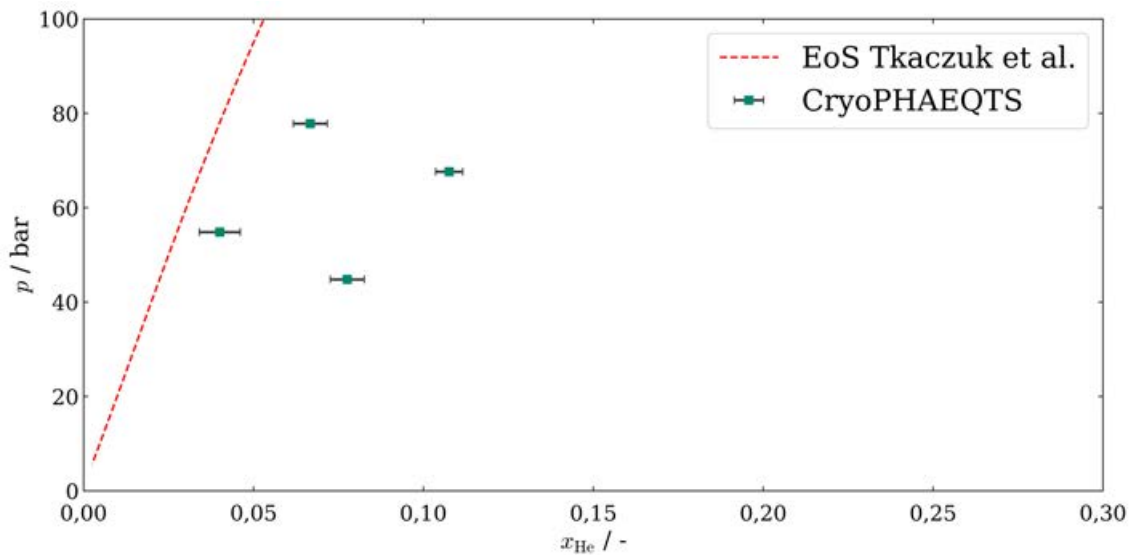


Abbildung 5.4: Gemessene Zusammensetzungen der Flüssigphase x_{He} , dargestellt mit den entsprechenden Messunsicherheiten bei einem Erweiterungsfaktor von $K = 2$.

Die Ergebnisse der Gasphase liegen, auch wenn der jeweilige Messpunkt selbst abweicht, innerhalb der Unsicherheiten auf der Zustandsgleichung von Tkaczuk et al. Die erhöhte Unsicherheit der Messung bei $p = 20,3$ bar lässt sich mit der erhöhten Typ-A Unsicherheit $u(\bar{Y}_{\text{exp}})$ erklären, diese liegt bei der Messung bei 20,3 bar bei $\pm 0,168$. Bei allen weiteren Messungen liegt diese Unsicherheit allerdings gemittelt bei $\pm 0,025$. Dies lässt sich an einem ausreißenden Wert der GC Messung erklären.

Auffällig bei den Messungen der Zusammensetzung der Flüssigphase ist, dass die experimentellen Daten dieser Arbeit stark von den Referenzwerten und Literaturdaten abwei-

chen. Dies kann an Verunreinigungen durch die Gasphase liegen, welche bei der Messung des Gaschromatographen ein korrektes Ergebnis verhindert. Eine weitere mögliche Begründung für die abweichende Flüssigphasen Zusammensetzung kann ein noch nicht vollständig erreichtes Gleichgewicht sein, wodurch Bedingung $f_i^V = f_i^L$ nicht erfüllt ist. Die Flüssigphasenwerte weichen jedoch selbst unter Berücksichtigung der Unsicherheiten erheblich von der Referenz ab. Zudem fällt auf, dass zwei der Zusammensetzungen der Flüssigphase eine geringere Abweichung zur EoS besitzen. Dies lässt sich erklären durch eine nicht komplett identische Durchführung der Probenentnahme. Durch längeres und mehrfaches Spülen der Entnahmekapillare werden noch vorhandene Reste der Gasphase entfernt, welche das Ergebnis verfälschen. Außerdem ermöglicht längeres Warten auf ein stabiles VLE eine genauere Bestimmung der Zusammensetzungen.

Die Unsicherheit der Druckmessung dieser Arbeit, nach GUM berechnet, beträgt für alle Messungen maximal $\pm 0,004\%$ des Messwertes. Systematisch wird wegen der Stabilitätsbedingung des VLE eine Unsicherheit von $\pm 0,1\%$ angenommen. Da die Unsicherheit der Druckmessung im Vergleich vernachlässigbar gering ist, wird die systematische Unsicherheit als korrigierte Druckunsicherheit herangezogen. Die Unsicherheit der Temperaturmessung bleibt konstant über die gesamte Dauer der Messungen, was sich anhand der konstanten Temperatur der Messungen erklären lässt.

Die resultierenden Unsicherheiten der Zusammensetzung dieser Arbeit belaufen sich gemittelt für die Gasphase auf $U(y_1) = \pm 0,0043\%$, die gemittelte Unsicherheit der Flüssigphase liegt bei $U(x_1) = \pm 0,0049\%$. Ein Vergleich mit Literaturunsicherheiten gestaltet sich schwierig, da Heck und Barrick keine Angaben zu Unsicherheiten für die gemessenen Zusammensetzungen machen. Knorns Messungen hingegen weisen deutlich geringere Unsicherheiten auf, welche jedoch nicht nach dem GUM bestimmt wurden.

Frühere Arbeiten [7] wiesen bereits Inkonsistenzen in den Literaturdaten von Heck und Barrick sowie Knorn hin. Diese betreffen insbesondere die Gasphase, wie in Abbildung 5.5 erkennbar ist. Die Inkonsistenzen treten vor allem bei einem Druck von 20 bar auf, wo sich die Isothermen der Literaturdaten überschneiden. Messungen dieser Arbeit zeigen eine Annäherung an Knorns Daten bei niedrigen Drücken, während die Werte bei höheren Drücken (etwa 45 bar) stärker den Daten von Heck und Barrick entsprechen. Daraus lässt sich schließen, dass Knorns Daten zuverlässiger für niedrige Drücke und Heck und Barricks Daten valider für höhere Drücke sind.

5.2 Wärmekapazität von Neon

In dieser Arbeit wird neben der Messung des VLE des Neon-Helium-Systems auch die Vorgehensweise nach der in Kapitel 3 beschriebenen Methode zur Bestimmung der Wärmekapazität von Neon und Stickstoff experimentell angewandt. Die verwendete Nomenklatur für die experimentelle Bestimmung der Wärmekapazität sowie für die numerische Auswertung wird in Tabelle 5.3 erläutert. Der Referenzwert c_p^* wird durch die Stoffdaten-

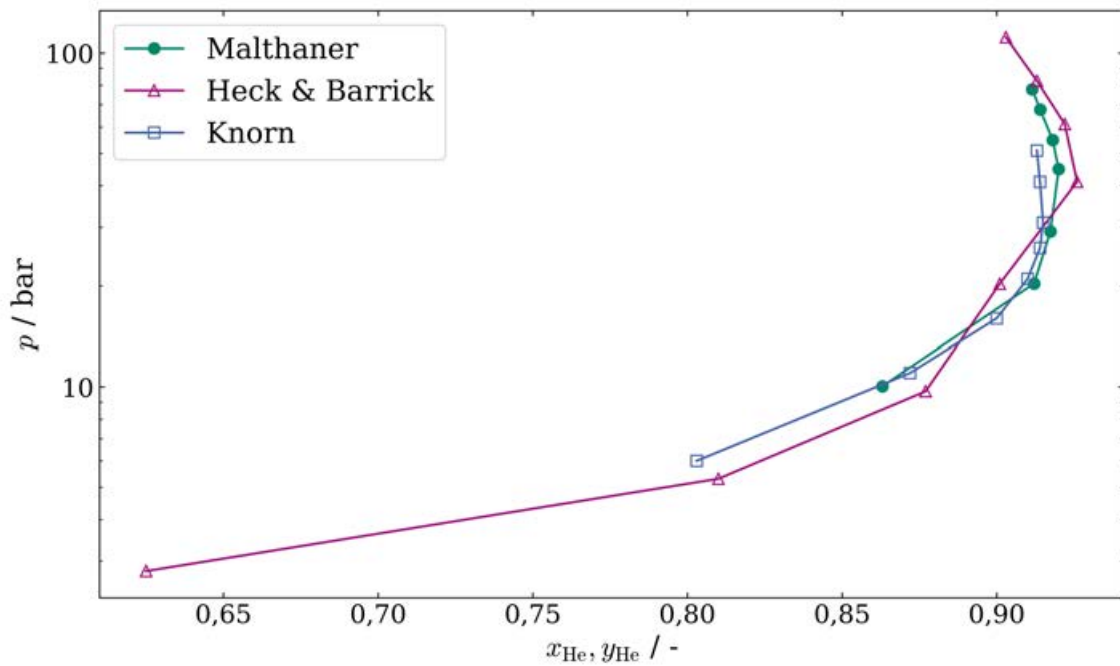


Abbildung 5.5: Vergleich der inkonsistenten Messdaten von Knorn, Heck und Barrick mit den Messdaten dieser Arbeit

Tabelle 5.3: Nomenklatur zur Unterscheidung der Symbole der Wärmekapazität.

| Symbol | Beschreibung |
|---------|---|
| c_p^* | Referenzwert der Stoffdatenbank REFPROP [14] |
| c_p^0 | Nach Formel 3.8 berechneter Wert. Vor der numerischen Auswertung mit fehlerbehafteten Rohdaten |
| c_p | Nach Formel 3.8 berechneter Wert. Nach der numerischen Auswertung mit fehlerreduzierten Rohdaten |

bank REFPROP [14] berechnet und wird vereinfacht als fehlerfrei betrachtet. Die mit den Rohdaten der Messung berechnete Wärmekapazität c_p^0 wird nach Formel 3.8 bestimmt. Nach der Durchführung der numerischen Auswertung wird die um die systematischen Fehler korrigierte Wärmekapazität als c_p bezeichnet. Die Messungen dienen der Validierung numerischer Simulationen und der Untersuchung thermodynamischer Eigenschaften unter variierenden Bedingungen. Frühere Ergebnisse von Schunk [9] zeigten widersprüchliche Werte, weshalb eine erneute Überprüfung unter optimierten Parametern erforderlich wurde. Schunks These war eine verbesserte Anwendung der numerischen Auswertung bei erhöhtem ΔT , dies konnte jedoch bei den durchgeführten Messungen bei Raumtemperatur nicht bestätigt werden. Die Messungen dieser Arbeit umfassen Versuche mit Stickstoff und Neon, bei denen Massen- und Wärmeströme variiert wurden, um deren Einfluss auf die spezifische Wärmekapazität zu analysieren.

Aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen ist die Wärmekapazität bei niedrigen Temperaturen stark Temperatur- und Druckabhängig. Dies widerspricht der Annah-

me einer konstanten Wärmekapazität, welche für die numerische Auswertung benötigt wird.

Um bestmögliche Messbedingungen zu gewährleisten, erfolgt die Wahl von Druck und Temperatur so, dass eine geringe Unsicherheit und ein ausreichend hoher Massenstrom erzielt werden kann. Gleichzeitig sollte das Verhalten des Gases möglichst ideal bleiben. Ein niedriger Druck minimiert die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität. Jedoch kann ein zu niedriger Druck den Massenstrom \dot{m} negativ beeinflussen. Ebenso wird die Temperatur so niedrig wie möglich gehalten, um die Genauigkeit der Cernox[®]-Sensoren zu verbessern. Dennoch muss sie hoch genug sein, um eine möglichst ideale Bedingungen der spezifischen Wärmekapazität sicherzustellen.

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass eine sorgfältige Abwägung dieser Parameter entscheidend für die Qualität der Messungen ist. Besonders bei niedrigen Temperaturen erhöht sich die Messgenauigkeit durch reduzierte Sensorunsicherheiten.

Abbildung 5.6 zeigt den Verlauf der spezifischen Wärmekapazität von Stickstoff und Neon in Abhängigkeit von der Temperatur bei zwei verschiedenen Drücken ($p_1 = 8$ bar, $p_2 = 50$ bar). Dabei wird deutlich, dass das Abweichen vom idealen Verhalten stark von Druck und Temperatur beeinflusst wird. Eine geringe Änderung von c_p mit der Temperatur ist vorteilhaft für die Durchführung der numerische Auswertung, die experimentellen Ergebnisse sollen zeigen, ob dies tatsächlich zutrifft. Zur Überprüfung der Simulationsergebnisse von Schunk werden zunächst Messungen mit Stickstoff bei $T = 110$ K durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen mit Stickstoff sind in Tabelle 5.4 aufgetragen. Folgend werden die Messungen anhand ihrer Nummer bezeichnet. Die Hypothese war, dass ein großes Temperaturintervall (ΔT) eine bessere numerische Auswertung ermöglicht. In den Versuchen wird der Wärmestrom \dot{Q} gezielt variiert, um mögliche Ver-

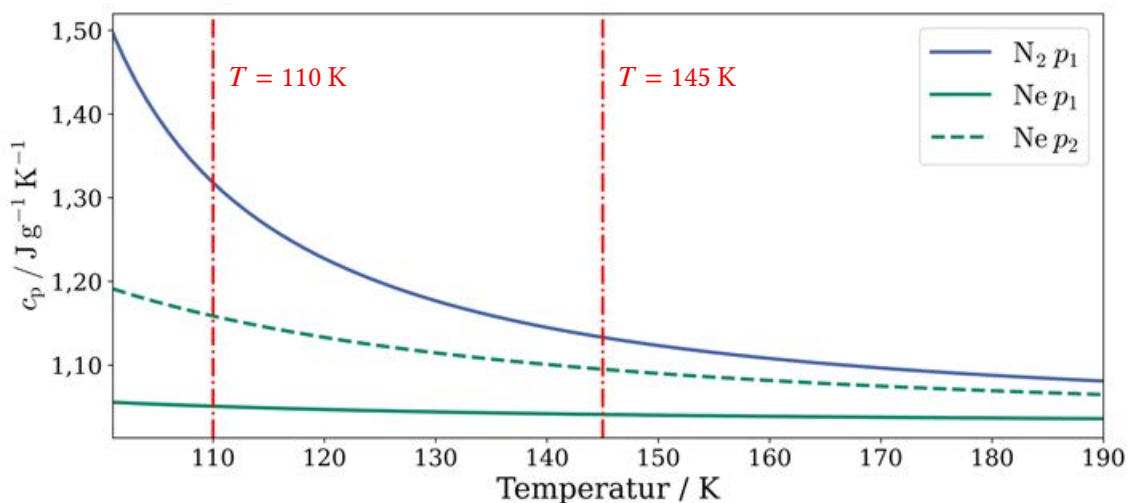


Abbildung 5.6: Literaturdaten der Wärmekapazität für Stickstoff und Neon bei zwei verschiedenen Drücken $p_1 = 8$ bar und $p_2 = 50$ bar aus REFPROP [14].

Tabelle 5.4: Messbedingungen und c_p^0 vor der numerischen Auswertung und Referenzwärmekapazität c_p^* aus REFPROP [14] von Stickstoff.

| Messung | $\dot{m} / \text{g h}^{-1}$ | T / K | p / bar | Heizleistung / W je Heizstufe | $\Delta T / \text{K}$ je Heizstufe | $c_p^0 / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $c_p^* / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
|---------|-----------------------------|----------------|------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---|---|
| 1 | 720 | 110 | 7,98 | 0,08 | 0,36 | 1,22935 | 1,2631 |
| 2 | 1010 | 110 | 8,00 | 0,08 | 0,26 | 1,25101 | 1,2621 |
| 3 | 720 | 110 | 7,86 | 0,02 | 0,10 | 1,24088 | 1,2617 |
| 4 | 710 | 110 | 7,85 | 0,005 | 0,04 | 1,26363 | 1,2617 |
| 5 | 340 | 110 | 7,82 | 0,005 | 0,07 | 1,41408 | 1,2580 |
| 6 | 310 | 110 | 7,71 | 0,02 | 0,22 | 1,27653 | 1,2520 |
| 7 | 785 | 110 | 7,71 | 0,02 | 0,10 | 1,23965 | 1,2503 |

besserungen in der numerischen Berechnung zu untersuchen. Dies wird durch Veränderung der Heizintervalle (Heizleistung pro Heizstufe) sowie des Massenstroms \dot{m} erreicht. Unabhängig von der gewählten Temperaturdifferenz lässt sich jedoch keine signifikante Verbesserung erzielen.

Ein Vergleich der prozentualen Abweichung (PD) nach Formel 5.3 des fehlerreduzierten c_p zum Referenzwert c_p^* aus REFPROP [14] wird in Abbildung 5.7 gegeben.

$$\text{PD} = \frac{|c_p - c_p^*|}{c_p^*} \cdot 100 \% \quad (5.3)$$

Die Diagramme zeigen die PD in Abhängigkeit von der verwendeten Heizrampe 1 mit variablem \dot{Q} und der dazugehörigen Heizrampe 2, je nach verwendeter Variante. Auffällig ist die nicht vorhandene Eignung jeder Messung als Heizrampe 2 der Auswertung. Erklären lässt sich das anhand der Differenzen des Massenstroms $\Delta\dot{m}$. Die angewandte Methode erfordert die Verwendung von zwei Heizrampen mit unterschiedlichen Massenströmen, da das mathematische System bei der Nutzung nur einer Heizrampe unterbestimmt wäre. Deswegen werden nur Messungen mit einem $\Delta\dot{m} \geq 100 \text{ g h}^{-1}$ als Heizrampe 2 in Betracht gezogen. Alle Ergebnisse der numerischen Auswertung der Stickstoffmessungen sind im Anhang A.4 in Tabelle A.7 gegeben. Anhand der PD der

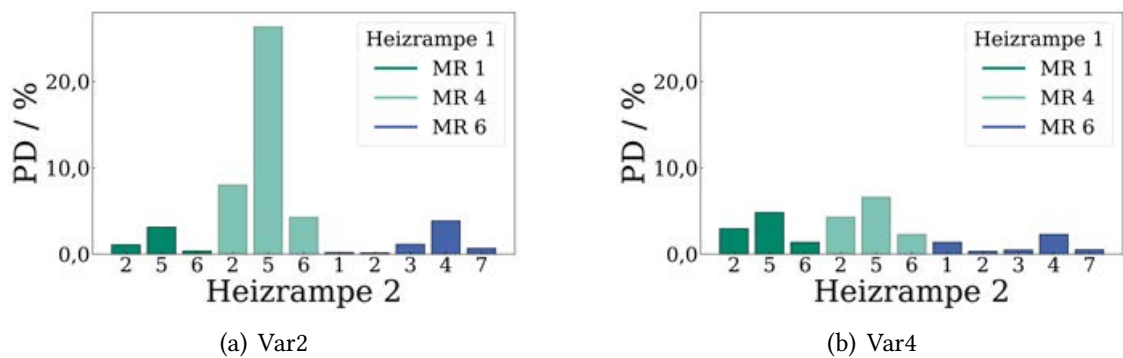


Abbildung 5.7: Prozentuale Abweichung der berechneten Wärmekapazitäten c_p zu c_p^* aus REFPROP [14] der Stickstoffmessungen 1, 4 und 6 als Heizrampe 1 bei wechselnder Heizrampe 2 unterteilt in Var2 und Var4.

fehlerbehafteten Werte c_p^0 ist zu erkennen, ob eine Verbesserung der Ergebnisse vorliegt. Diese sind in Anhang A.4 in Tabelle A.6 aufgelistet. Die mittlere fehlerbehaftete PD der abgebildeten Messungen liegt bei 1,44 %, während die mittlere fehlerreduzierte PD für Var2 bei 4,62 % und für Var4 bei 2,48 % liegt. Es ist in Abbildung 5.7 zu erkennen, dass unabhängig von der Größe des ΔT keine klare Verbesserung der Ergebnisse festzustellen ist. Vereinzelt sind geringere PD zu erkennen, diese folgen jedoch keinem erkennbaren Muster da geringe ΔT sowohl zu Verbesserungen wie auch zu Verschlechterungen des PD führt. Somit führt die numerische Auswertung unabhängig von \dot{Q} und damit unabhängig von ΔT zu keiner sinnvollen Annäherung an c_p^* .

Eine mögliche Verbesserung wäre eine noch geringere Abhängigkeit der Wärmekapazität zur Temperatur $\frac{\partial c_p}{\partial T}$, um eine erfolgreiche numerische Auswertung zu ermöglichen. Dies bedeutet, dass Stickstoff unter den gegebenen Bedingungen nicht optimal ist und eine Messung von Neon bei $T = 145 \text{ K}$ bessere Ergebnisse für c_p erzielen kann (Vergleich Abbildung 5.6).

Neon zeigt bei $T = 145 \text{ K}$ und einem Druck von $p = 8 \text{ bar}$ eine weitaus geringere Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität auf und bietet daher eine bessere Grundlage für die numerische Auswertung.

Für die Neonmessungen werden erneut verschiedene ΔT durch Variieren der Wärmeströme und Massenströme \dot{m} untersucht. Die Ergebnisse der Neonmessung sind in Tabelle 5.5 zu finden und folgend anhand ihrer Nummer bezeichnet. Die Diagramme in 5.8 zeigen die prozentualen Abweichungen für verschiedene \dot{Q} und damit ΔT analog zur Stickstoffmessung. Alle erzielten Ergebnisse sind im Anhang A.4 in Tabelle A.8 gegeben. Die mittlere PD der fehlerreduzierten Werte liegt bei Var2 bei 9,66 % und für Var4 bei 9,35 %. Dennoch kann auch hier keine Verbesserung durch die numerische Auswertung festgestellt werden, da die mittlere PD des fehlerbehafteten Wertes bei 8,23 % liegt. Alle errechneten PD sind in Anhang A.4 in Tabelle A.6 gegeben. Dies deutet darauf hin, dass die erwartete Verbesserung durch ein geringeres $\frac{\partial c_p}{\partial T}$ nicht in der gewünschten Form eintrat. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die numerische Auswertung unter den getesteten Bedingungen nicht zu einer signifikanten Verbesserung der fehlerreduzierten Werte im Vergleich zu den Fehlerbehafteten führt. Eine mögliche Ursache dafür kann in der Qualität der Messdaten liegen. Schwankungen der Massenströme könnten die Messungen beeinflussen und somit zu unerwarteten Ergebnissen führen.

Tabelle 5.5: Messbedingungen und c_p^0 vor der numerischen Auswertung [9] und Referenzwärmekapazität c_p^* aus REFPROP [14] von Neon.

| Messung | $\dot{m} / \text{g h}^{-1}$ | T / K | p / bar | Heizleistung / W je Heizstufe | $\Delta T / \text{K}$ je Heizstufe | $c_p^0 / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $c_p^* / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
|---------|-----------------------------|----------------|------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---|---|
| 1 | 670 | 140 | 8,11 | 0,06 | 0,33 | 1,02850 | 1,1338 |
| 2 | 467 | 140 | 8,10 | 0,06 | 0,47 | 1,03342 | 1,1333 |
| 3 | 472 | 140 | 8,05 | 0,01 | 0,08 | 1,06004 | 1,1338 |
| 4 | 830 | 140 | 8,00 | 0,01 | 0,04 | 1,02041 | 1,1333 |

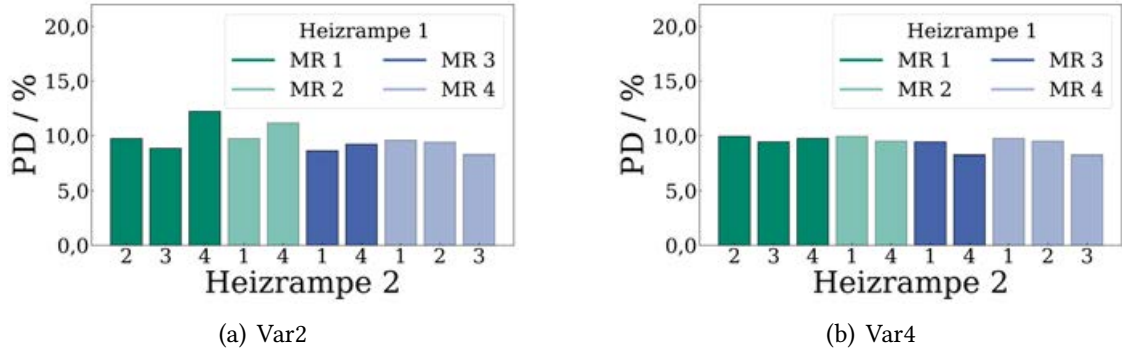


Abbildung 5.8: Prozentuale Abweichung der berechneten Wärmekapazitäten c_p zu c_p^* aus REFPROP [14] der Neonmessungen bei wechselnder Heizrampe 2 unterteilt in Var2 und Var4.

Hierfür wird die relative Standardabweichung (RSD) des Massenstroms \dot{m} nach Formel 5.4 herangezogen. Daher ist es sinnvoll, die Genauigkeit der Massenstromsensoren präziser zu untersuchen.

$$\text{RSD} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad (5.4)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{\hat{n}} (x_i - \bar{x})^2}{\hat{n}}} \quad (5.5)$$

Die gemittelte RSD des \dot{m} aller Neonmessungen liegt bei 0,136 %. Dies deutet darauf hin, dass die Stabilität des Massenstroms nicht komplett vorhanden ist, was für die angewandte Methode jedoch vorausgesetzt wird. Durch das Mitteln des gemessenen \dot{m} wirkt sich die Instabilität jedoch nicht auf das Ergebnis der numerischen Auswertung aus. Alle bestimmten PD zu c_p^* und RSD des \dot{m} der Messungen mit Stickstoff und Neon sind im Anhang A.4 in Tabelle A.6 aufgelistet.

Zusätzlich spielt die Unsicherheit der Messungen eine wesentliche Rolle. Eine detaillierte Analyse der Messunsicherheiten zeigt, in welchen Bereichen besonders hohe Abweichungen auftreten und welche Faktoren hierfür verantwortlich sind. Besonders relevant ist die Betrachtung der Sensorunsicherheiten und ihrer Auswirkungen auf die Gesamtunsicherheit $U(c_p^0)$. Abbildung 5.9 stellt die Messergebnisse der Messung 2 und 4 von Neon zum entsprechenden Referenzwert c_p^* dar. Die Auswahl der abgebildeten Messungen lässt sich mit der variierenden Übereinstimmung von c_p^* erklären. Gezeigt wird die Unsicherheit der nach den Gleichungen 3.5a und 3.5b berechneten Werte für $c_{p,\alpha}^0$ und $c_{p,\beta}^0$ der fehlerbehafteten Rohdaten. Es ist zu erkennen, dass Messung 2 eine geringere Unsicherheit im Vergleich zur Messung 4 aufweist. Eine genaue Auflistung aller Unsicherheiten ist im Anhang A.4 in Tabelle A.9 zu finden. Auffällig ist Messung 4, welche mit einer durchschnittlichen Unsicherheit von $U(c_p^0) = \pm 1,305 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ die höchste Unsicherheit der Neonmessungen aufweist. Im Gegensatz dazu zeigt Messung 2 eine

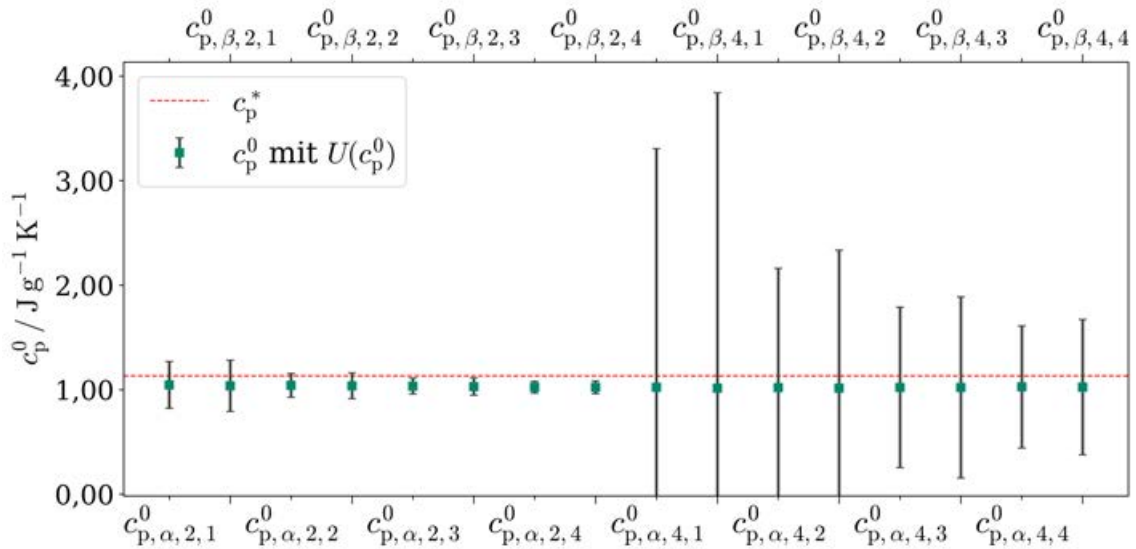


Abbildung 5.9: Spezifische Wärmekapazitäten $c_{p,\alpha}^0$ und $c_{p,\beta}^0$ für die vier Heizstufen aus zwei Heizrampen (Messungen 2 und 4) der Neonmessung, dargestellt mit den entsprechenden Messunsicherheiten bei einem Erweiterungsfaktor von $K = 2$.

mittlere Unsicherheit von $U(c_p^0) = \pm 0,123 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Begründen lässt sich die erhöhte Unsicherheit über das geringere ΔT , welches die in Kapitel 3.3 vorgestellten Sensitivitätskoeffizienten \hat{c}_p erhöht und sich somit stark auf die Unsicherheit auswirkt. Das bei Messung 4 vorliegende ΔT liegt bei 0,18 K, die Temperaturdifferenz der Messung 2 liegt bei 1,90 K und ist somit weitaus höher. Die ΔT -Werte von Messungen 1 und 3 liegen zwischen denen von Messungen 2 und 4 und damit übersteigen auch die Unsicherheiten $U(c_p^0)$ nicht die der betrachteten Daten.

Schließlich bleibt die Diskrepanz zwischen den experimentellen und den von Schunk simulierten Werten ein bestehender Punkt. Die Unterschiede weisen drauf hin, dass entweder nicht alle relevanten Effekte in der Simulation berücksichtigt werden oder dass unbekannte Fehler in den Messungen vorliegen. Eine weitere Untersuchung dieser Abweichungen ist notwendig, um die Ursachen klarer zu identifizieren.

Die durchgeführten Messungen zeigen, dass weder Stickstoff noch Neon unter den gewählten Bedingungen zu einer signifikanten Verbesserung der Ergebnisse der numerischen Auswertung führen. Zudem hat eine Erhöhung der Temperaturdifferenz keinen deutlichen Einfluss auf die Optimierung von c_p . Die Hauptprobleme lassen sich auf Messunsicherheiten zurückführen. Um diese Faktoren genauer zu untersuchen, wären weiterführende Experimente notwendig, insbesondere unter Berücksichtigung möglicher systematischer Einflüsse und einer erweiterten Analyse der Messgenauigkeit.

5.3 Fehlerquellen und Möglichkeiten der Optimierung

Im Folgendem wird eine genauere Analyse der Fehlerquellen für die VLE-Messung sowie der c_p -Messung durchgeführt. Zusätzlich werden potentielle Möglichkeiten für Optimierungen des CryoPHAEQTS-Teststandes erläutert.

VLE-Messung

Bei der Untersuchung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts traten mehrere Fehlerquellen auf, die sowohl die Genauigkeit der Messergebnisse als auch die Reproduzierbarkeit der Messungen beeinträchtigten. Im Folgenden werden die zentralen Fehlerquellen erläutert und ihre möglichen Auswirkungen diskutiert.

Bei Drücken oberhalb von 30 bar, ab der dritten Messung des VLE, wurde ein kontinuierlicher Druckverlust in der Messzelle festgestellt. Dies lässt sich anhand des in Abbildung 5.10 aufgetragenen Drucks p_{calc} erkennen. Dieser Druckabfall lag jedoch immer in einem vertretbaren Rahmen von 0,1 % des Systemdrucks, somit wurden die Messungen durchgeführt. Dieser Effekt ist auf Unsicherheiten des Anschlusses am System zurückzuführen, die unter den hohen Belastungen auftreten. Dies führt zu einer Störung des VLE, weshalb die Flüssigphase kontinuierlich verdampft und somit abnimmt. Ein zu geringer Flüssigkeitsspiegel kann zu Ungenauigkeiten bei der Probennahme führen. Eine mögliche Optimierung wäre eine Verbesserung der Abdichtung der Messzelle. Zusätzlich würde das Nachfüllen von Neon einen zu geringen Flüssigphasenstand verhindern. Nach der fünften Messung wurde festgestellt, dass die Kalibrierung des Gaschromatographen nicht mehr in einem akzeptablem Rahmen von 1 % lag. Dies könnte durch Temperaturdrift oder Verschleißerscheinungen der GC-Säule verursacht worden sein. Eine erneute Kalibrierung war notwendig, um die Genauigkeit der Zusammensetzungsmessungen sicherzustellen. Die hieraus resultierende Abweichung beträgt jedoch somit höchstens 1 %.

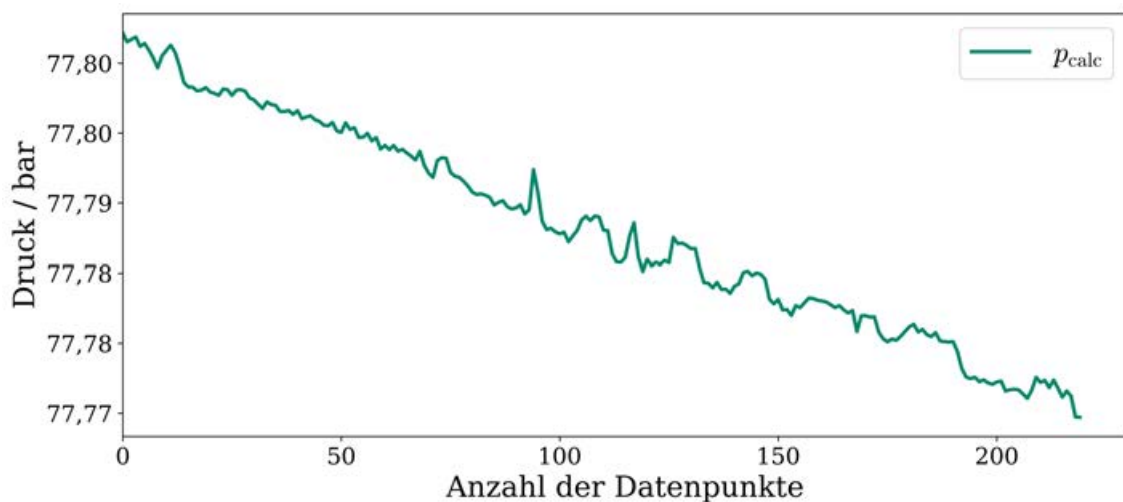


Abbildung 5.10: Messung des Druckabfalls in der Messzelle bei $p = 77,788$ bar.

Aufgrund zeitlicher Einschränkungen und Probleme bei der Bereitstellung des CO₂ zur Kühlung, konnte die Gasphase der siebten Messung nur mit drei GC-Durchläufen analysiert werden. Dies erhöht aufgrund der geringeren Anzahl an Daten die statistische Unsicherheit der Ergebnisse in der Zusammensetzungsbestimmung.

Durch die Messungen des GC konnte erst ab einem Heliumanteil von $x_{\text{He}} = 0,04$ eine Zusammensetzung erfasst werden, was dazu führte, dass nur vier von sieben Zusammensetzungen der Flüssigphase detektiert werden konnten. Dies liegt an der eingeschränkten Sensitivität des verwendeten Detektors und beeinträchtigt die Vollständigkeit der Datenerhebung. Mit dem Einsatz eines empfindlicheren Detektors im GC liesen sich zur besseren Erfassung niedriger Heliumanteile genauere, sowie umfangreichere Ergebnisse erzielen.

Nicht korrektes Spülen der Entnahmekapillare bietet zudem einen weitere Fehlerquelle. Durch längeres und mehrfaches Spülen lassen sich Rückstände vorheriger Phasen entfernen, jedoch der entstehende Druckabfall im System beachtet werden, der proportional zum Zelldruck steigt. Dieser Abfall sollte zur Gewährleistung der Stabilität des VLE so gering wie möglich gehalten werden. Eine Möglichkeit zur Minimierung des Einflusses durch das Spülen kann darin bestehen, ein Ballastvolumen hinzuzufügen, das als zusätzliches Volumen der Messzelle fungiert. Somit beläuft sich die Entnahme beim Spülen auf eine geringere prozentuale Menge des Fluids im System.

Messung der Wärmekapazität

Auch bei der Messung der Wärmekapazitäten sind Fehler aufgefallen welche im folgenden Teil besprochen und mögliche Besserungen diskutiert werden. Da die numerische Auswertung die fehlerbehafteten Rohdaten nur um die systematischen Fehler korrigiert, muss sich hier auf die Messung dieser Rohdaten konzentriert werden.

Die Messungen des Massenstroms zeigen starke Schwankungen zwischen den verschiedenen Messungen der Wärmekapazität. Während bei den Messungen mit Neon der Massenstrom mit einer RSD von durchschnittlich 0,1355 % stabil scheint, liegt sie bei den Stickstoffmessungen im Schnitt bei 1,2043 %, was auf größere Schwankungen hindeutet. Alle errechneten RSD der Messungen mit Stickstoff und Neon sind im Anhang A.4 in Tabelle A.6 beigefügt. Die unterschiedlichen Schwankungen der Massenströme lassen sich auch an Abbildung 5.11 erkennen, hier wird die PD des gemessenen Massenstroms zum Mittelwert aufgetragen. Im Idealfall sollte keine Abweichung erkennbar sein. Jedoch ist die Kontrolle des Massenstroms der Stickstoffmessung weitaus schwieriger. Zu erkennen ist, dass die Messungen von Neon weitaus stabiler auf dem eingestellten und erreichten Wert verlaufen, sodass die Abweichung sehr gering ausfällt. Die Stickstoffmessung wiederum weist starke Schwankungen an der PD von gewünschten \dot{m} und gemittelten Massenstrom auf. Die geringe Abweichung von Neon kann jedoch auch auf die geringe Anzahl an Messungen zurückzuführen sein. Darüber hinaus weist der GZ

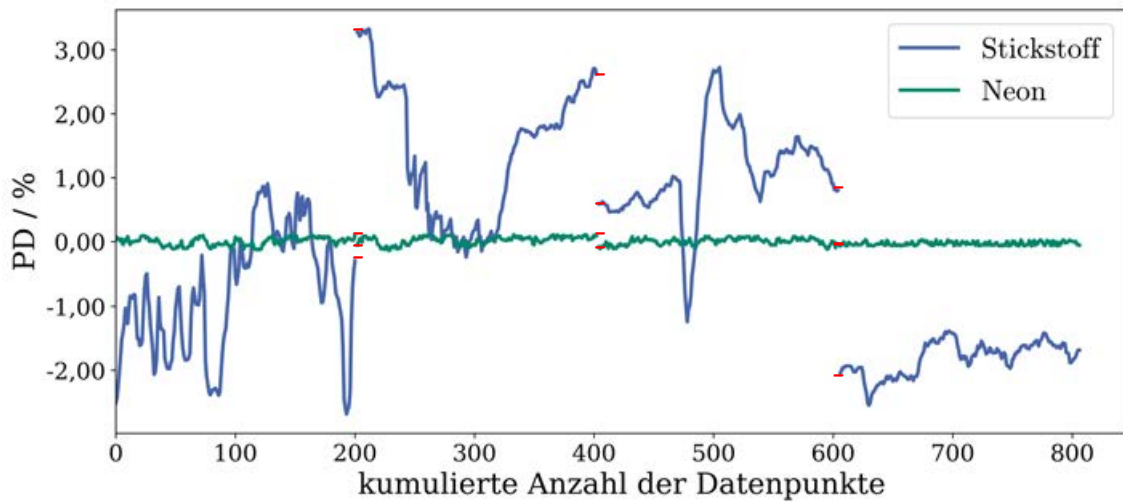


Abbildung 5.11: Abweichung vom gemittelte zum erhaltenen Massenstrom je einer Messung mit Stickstoff und Neon. Dargestellt sind Stickstoffmessung 1 und Neonmessung 2.

Phasen mit unterschiedlicher Stabilität auf, sodass die Neon-Messungen möglicherweise in einer besonders stabilen Betriebsphase durchgeführt wurden. Möglich ist, dass bei einer erhöhten Anzahl an Neonmessungen größere Differenzen auftreten. Eine Optimierung zur Messungen von \dot{m} und weiterführend c_p^0 kann die Nutzung eines Kältemittelverdichters anstelle des GZ bieten. Dieser kann für einen konstantere Förderung und eine erleichterte Steuerung des Massenstroms sorgen. Hier muss jedoch ein weiterer Wärmeübertrager eingesetzt werden, um die entstehende thermische Energie des Fluids abzuführen. Einen möglichen Ansatz eines Verdichters mit Wärmeübertrager und Ölabscheider stellte Schunk [9] vor.

Zusätzlich stellt auch hier ein Ballastvolumen eine durchführbare Optimierung am CryoPHAEQTS Teststand dar. Dieser ist hinter dem Gaszirkulator platziert und fängt mögliche instationäre Schübe des Massenstroms \dot{m} ab.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Neon-Helium Gemische als Kältemittelgemische bieten vielversprechende Ansätze, um die Effizienz der Wasserstoffverflüssigung zu erhöhen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode zur experimentellen Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von kryogenen Fluiden angewendet und das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE) des Neon-Helium-Systems untersucht. Die Messungen wurden am Tieftemperatur-Prüfstand CryoPHAEQTS durchgeführt, welcher über einen weiten Temperatur- und Druckbereich präzise Messungen ermöglicht.

Zur Erhebung der VLE-Daten wurde die Zusammensetzung der Dampf- und Flüssigphase des Neon-Helium-Systems bei verschiedenen Drücken und einer Temperatur von 27 K bestimmt. Hierzu wurden jeweils Proben aus beiden Phasen entnommen und gaschromatographisch analysiert. Aus der Gasphase konnten sieben Proben entnommen und deren Zusammensetzung bestimmt werden. Aufgrund des geringen Heliumanteils lag die Anzahl der möglichen Datenpunkte der Flüssigphase bei vier. Für die Kalibrierung des GC kamen validierte Mischungen aus Neon und Helium zum Einsatz, die zur Erstellung einer Kalibrierfunktion herangezogen wurden.

Ein Vergleich der gemessenen VLE-Daten mit Literaturwerten zeigte Unterschiede in der Zusammensetzung der Flüssigphase, die auf potenzielle Verunreinigungen oder systematische Abweichungen im Messaufbau zurückzuführen sein können. Die gemessenen Zusammensetzungen der Gasphase wiesen eine gute Übereinstimmung auf. Zudem wurden Vergleiche der erhobenen Zusammensetzungen mit der bestehenden Zustandsgleichung von Tkaczuk et al. [16] durchgeführt, die eine gute Übereinstimmung im untersuchten Druckbereich zeigten. Die mittlere relative Abweichung zur verwendeten Zustandsgleichung lag bei der Gasphase bei 0,4 %. Desweiteren lag die Abweichung der Flüssigphase bei 150,2 % und sollte demnach weiterhin untersucht werden. Die Unsicherheitsbestimmung aller Messwerte erfolgte nach dem GUM [10]. Diese Unsicherheiten beliefen sich bei der Zusammensetzung der Gasphase auf maximal $\pm 1,096$ % und in der Flüssigphase auf $\pm 14,464$ %.

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität basierte auf der Methode von Grohmann [8], welche die systematischen Fehler bestimmt. Zunächst wurden sieben Messungen mit Stickstoff und anschließend vier Messungen mit Neon durchgeführt. Die

Ergebnisse zeigten Abweichungen der fehlerreduzierten spezifischen Wärmekapazität vom Referenzwert aus REFPROP. Für Stickstoff lagen diese bei einer mittleren prozentualen Abweichung aller Messungen bei 3,55 %, während für Neon Werte von 9,475 % festgestellt wurden. Es wurden Unsicherheiten von maximal $\pm 127,89\%$ bestimmt. Ein entscheidender Einflussfaktor war hierbei das Temperaturintervall ΔT , da kleinere Temperaturdifferenzen zu höheren Sensitivitätskoeffizienten führten und somit die Unsicherheiten verstärkten. Ziel war die Validierung numerischer Simulationen sowie die Untersuchung thermodynamischer Eigenschaften unter variierenden Bedingungen. Trotz optimierter Messparameter konnte keine signifikante Verbesserung der numerischen Auswertung erzielt werden. Besonders die Annahme, dass eine größere Temperaturdifferenz ΔT die Genauigkeit der Berechnung erhöht, konnte nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit bieten eine Grundlage für weiterführende Untersuchungen. Eine Erweiterung des Messbereichs durch erneute Messungen der Flüssigphase sowie zusätzliche VLE-Messungen bei höheren Drücken würde die Vergleichbarkeit mit Literaturdaten insbesondere von Heck und Barrick [5] verbessern und Zustandsgleichungen präzisieren. Zudem sind weitere Untersuchungen zur Wärmekapazität erforderlich, um die nicht bestätigte Validierung der Methode zu klären und die Messunsicherheit unter Berücksichtigung des Korrelationsfaktors r zu bestimmen. Nach erfolgreicher Validierung kann das Neon-Helium Gemisch untersucht werden, um die Auslegung von Wärmeübertragern zu optimieren.

Zur Verbesserung des Systems und der Reinheit der entnommenen Proben können verschiedene Maßnahmen ergriffen werden. Durch Modifikationen am CryoPHAEQTS, wie der Installation eines Ballastvolumens, könnten Druckschwankungen durch die Probeentnahme und Schwankungen des Massenstroms für die c_p -Messungen verringert werden. Dies würde jedoch voraussichtlich auch eine verlängerte Wartezeit für das Einstellen des Phasengleichgewichts mit sich bringen. Um stabile Messungen bei hohen Drücken zu gewährleisten, sollten Leckagen am Anschluss des Systems konsequent vermieden werden. Dies kann durch den Einsatz hochwertiger Dichtungen, passender Werkstoffe und korrekt angezogener Verschraubungen sichergestellt werden. Zudem hilft ein Helium-Lecktest, um selbst kleinste Undichtigkeiten zu identifizieren, während regelmäßige Wartung die langfristige Dichtheit gewährleistet. Auch die Reinheit der Probenvorbereitung sollte weiter optimiert werden, um potenzielle Verunreinigungen durch Fremdphasen und deren Einfluss auf die Messergebnisse zu minimieren. Der Austausch des derzeit verwendeten Gaszirkulators durch einen Verdichter könnte zudem eine effektivere Regelung des Massenstroms ermöglichen.

Diese Ansätze bieten vielversprechende Möglichkeiten, die Methodik weiterzuentwickeln und neue Anwendungsbereiche zu erschließen.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Zhang, J. Uratani, Y. Huang, L. Xu, S. Griffiths, and Y. Ding. Hydrogen liquefaction and storage: Recent progress and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 176:113204, April 2023. ISSN 1364-0321. doi: 10.1016/j.rser.2023.113204. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032123000606>.
- [2] U. Cardella, L. Decker, and H. Klein. Roadmap to economically viable hydrogen liquefaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(19):13329–13338, May 2017. ISSN 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.068. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917302355>.
- [3] M. G. He, Y. J. Yang, Y. Zhang, and X. X. Zhang. Theoretical estimation of the isobaric heat capacity c_p of refrigerant. *Applied Thermal Engineering*, 28(14):1813–1825, October 2008. ISSN 1359-4311. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2007.11.007. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431107003894>.
- [4] T. H. Syed, T. J. Hughes, K. N. Marsh, and E. F. May. Isobaric Heat Capacity Measurements of Liquid Methane + Propane, Methane + Butane, and a Mixed Refrigerant by Differential Scanning Calorimetry at High Pressures and Low Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(4):968–974, April 2014. ISSN 0021-9568. doi: 10.1021/je4007019. URL <https://doi.org/10.1021/je4007019>. Publisher: American Chemical Society.
- [5] C. K. Heck and P. L. Barrick. Liquid-Vapor Equilibria of the Neon-Helium System. In K. D. Timmerhaus, editor, *Advances in Cryogenic Engineering*, pages 714–718, Boston, MA, 1967. Springer US. ISBN 978-1-4757-0489-1. doi: 10.1007/978-1-4757-0489-1_75.
- [6] M. Knorn. Vapour–liquid equilibria of the neon–helium system | Semantic Scholar, 1967. URL <https://www.semanticscholar.org/paper/Vapour%E2%80%94liquid-equilibria-of-the-neon%E2%80%94helium-system-Knorn/442b919ae2b6af69fdc541ce50309a39d44c95ef>.
- [7] N. Frank. Messung des Dampf-Flüssiggleichgewichts von Neon-Helium Gemischen, 2023.

- [8] S. Grohmann. A new method for flow measurement in cryogenic systems. *Cryogenics*, 60:9–18, March 2014. ISSN 0011-2275. doi: 10.1016/j.cryogenics.2014.01.004. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011227514000125>.
- [9] J. Schunk. Inbetriebnahme und Kalibrierung eines Messaufbaus zur Messung der Wärmekapazität von kryogenen Stoffgemischen, 2024.
- [10] Joint Committee for Guides in Metrology. Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement, 2008. URL https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_100_2008_E.pdf/cb0ef43f-baa5-11cf-3f85-4dcd86f77bd6.
- [11] H. D. Baehr and S. Kabelac. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012. ISBN 978-3-642-24160-4 978-3-642-24161-1. doi: 10.1007/978-3-642-24161-1. URL <https://link.springer.com/10.1007/978-3-642-24161-1>.
- [12] P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind, D. Mewes, K. Schaber, and T. Wetzel, editors. *VDI-Wärmeatlas: Fachlicher Träger VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*. Springer Reference Technik. Springer, Berlin, Heidelberg, 2019. ISBN 978-3-662-52988-1 978-3-662-52989-8. doi: 10.1007/978-3-662-52989-8. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-52989-8>.
- [13] R. Dohrn. *Berechnung von Phasengleichgewichten*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1994. ISBN 978-3-322-99212-3 978-3-322-99211-6. doi: 10.1007/978-3-322-99211-6. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-322-99211-6>.
- [14] E. W. Lemmon, I. H. Bell, M. L. Huber, and M. O. McLinden. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 10.0.0.99, National Institute of Standards and Technology, 2018. URL <https://www.nist.gov/srd/refprop>.
- [15] A. H. Harvey, E. W. Lemmon, D. O. Ortiz Vega, K. R. Hall, and J. C. Holste. An equation of state for the thermodynamic properties of helium. Technical Report NIST IR 8474, National Institute of Standards and Technology (U.S.), Gaithersburg, MD, August 2023. URL <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/ir/2023/NIST.IR.8474.pdf>.
- [16] J. Tkaczuk, I. H. Bell, E. W. Lemmon, N. Luchier, and F. Millet. Equations of State for the Thermodynamic Properties of Binary Mixtures for Helium-4, Neon, and Argon. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 49(2):023101, June 2020. ISSN 0047-2689, 1529-7845. doi: 10.1063/1.5142275. URL <https://pubs.aip.org/jpr/article/49/2/023101/242296/Equations-of-State-for-the-Thermodynamic>.

- [17] R. Katti, R. T. Jacobsen, R. B. Stewart, and M. Jahangiri. Thermodynamic Properties of Neon for Temperatures from the Triple Point to 700 K at Pressures to 700 MPa. In R. W. Fast, editor, *Advances in Cryogenic Engineering: Volume 31*, pages 1189–1197. Springer US, Boston, MA, 1986. ISBN 978-1-4613-2213-9. doi: 10.1007/978-1-4613-2213-9_132. URL https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2213-9_132.
- [18] P. Stephan, K. Schaber, K. Stephan, and F. Mayinger. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen Band 1: Einstoffsysteme*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN 978-3-642-30097-4 978-3-642-30098-1. doi: 10.1007/978-3-642-30098-1. URL <https://link.springer.com/10.1007/978-3-642-30098-1>.
- [19] M. J. De Oliveira. *Equilibrium Thermodynamics*. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017. ISBN 978-3-662-53205-8 978-3-662-53207-2. doi: 10.1007/978-3-662-53207-2. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-53207-2>.
- [20] T. Miyazawa, S. Kondo, T. Suzuki, and H. Sato. Specific Heat Capacity at Constant Pressure of Ethanol by Flow Calorimetry. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(6):1700–1707, June 2012. ISSN 0021-9568. doi: 10.1021/je2013473. URL <https://doi.org/10.1021/je2013473>. Publisher: American Chemical Society.
- [21] J. Tamson. *Apparatus for the measurement of physical properties of cryogenic fluid-mixtures*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie, 2023.
- [22] Cryomech. PT410 Pulse Tube Cryocooler, November 2024. URL <https://bluefors.com/products/pulse-tube-cryocoolers/pt410-pulse-tube-cryocooler/>. besucht am 18.11.2024.
- [23] FINK Chem + Tec GmbH. Betriebsanleitung / Dokumentation Z04-2500-1 Masch. - Nr.: 1435-22, July 2014.
- [24] National Instruments. LabVIEW, 2024. URL <https://www.ni.com/de/shop/labview.html>. Version 18.0f2.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Schematische Darstellung eines Wärmeflusskalorimeters zur Bestimmung von c_p nach Miyazawa et al. | 7 |
| 3.1 | Grundlegender Aufbau des verwendeten Sensors. | 11 |
| 4.1 | Schematische Darstellung des Tieftemperatur-Phasengleichgewichtsprüfstands CryoPHAEQTS, verändert nach Frank. | 18 |
| 4.2 | Nullmessung der drei Temperaturen im c_p -Sensor zur Ermittlung der Offsets $\Delta T'_0$ und $\Delta T''_0$ | 22 |
| 4.3 | Heizrampe mit Neon bestehend aus vier Heizstufen und der Nullmessung aus Abbildung 4.2. | 23 |
| 5.1 | Vergleich der Messdaten mit experimentellen Literaturdaten von Heck & Barrick, Knorn und der Zustandsgleichung von Tkaczuk et al. | 26 |
| 5.2 | Mittlere relative Zusammensetzungsabweichung der Flüssig- und Dampfphase der CryoPHAEQTS- und Literaturdaten zu Tkaczuk et al. | 27 |
| 5.3 | Gemessene Zusammensetzungen der Gasphase y_{He} , dargestellt mit den entsprechenden Messunsicherheiten bei einem Erweiterungsfaktor von $K = 2$ | 28 |
| 5.4 | Gemessene Zusammensetzungen der Flüssigphase x_{He} , dargestellt mit den entsprechenden Messunsicherheiten bei einem Erweiterungsfaktor von $K = 2$ | 28 |
| 5.5 | Vergleich der inkonsistenten Messdaten von Knorn, Heck und Barrick mit den Messdaten dieser Arbeit | 30 |
| 5.6 | Literaturdaten der Wärmekapazität für Stickstoff und Neon bei zwei verschiedenen Drücken $p_1 = 8$ bar und $p_2 = 50$ bar aus REFPROP. | 31 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.7 | Prozentuale Abweichung der berechneten Wärmekapazitäten c_p zu c_p^* der Stickstoffmessungen (MR) 1, 4 und 6 als Heizrampe 1 bei wechselnder Heizrampe 2 unterteilt in Var2 und Var4. | 32 |
| 5.8 | Prozentuale Abweichung der berechneten Wärmekapazitäten c_p zu c_p^* der Neonmessungen (MR) bei wechselnder Heizrampe 2 unterteilt in Var2 und Var4. | 34 |
| 5.9 | Spezifische Wärmekapazitäten $c_{p,\alpha}^0$ und $c_{p,\beta}^0$ für die vier Heizstufen aus zwei Heizrampen (Messungen 2 und 4) der Neonmessung, dargestellt mit den entsprechenden Messunsicherheiten bei einem Erweiterungsfaktor von $K = 2$ | 35 |
| 5.10 | Messung des Druckabfalls in der Messzelle bei $p = 77,788$ bar. | 36 |
| 5.11 | Abweichung vom gemittelte zum erhaltenen Massenstrom je einer Messung mit Stickstoff und Neon. Dargestellt sind Stickstoffmessung 1 und Neonmessung 2. | 38 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|------|
| 3.1 | Eingangsgrößen und Sensitivitätskoeffizienten zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit von $c_{p,\alpha}$. | 15 |
| 3.2 | Eingangsgrößen und Sensitivitätskoeffizienten zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit von $c_{p,\beta}$. | 15 |
| 5.1 | Experimentelle VLE-Daten von Neon(2)-Helium(1)-Gemischen mit zugehörigen Unsicherheiten. | 25 |
| 5.2 | AAD und ARD der CryoPHAEQTS- und Literaturwerte zu Tkaczuk et al.-Daten. | 27 |
| 5.3 | Nomenklatur zur Unterscheidung der Symbole der Wärmekapazität. | 30 |
| 5.4 | Messbedingungen und c_p^0 vor der numerischen Auswertung und Referenzwärmekapazität c_p^* aus REFPROP von Stickstoff. | 32 |
| 5.5 | Messbedingungen und c_p^0 vor der numerischen Auswertung und Referenzwärmekapazität c_p^* aus REFPROP von Neon. | 33 |
| A.1 | Eingangsgrößen und Sensitivitätskoeffizienten zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit von b_0 und b_1 . | VI |
| A.2 | Eingangsgrößen und Sensitivitätskoeffizienten zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit von $x_{1,\text{exp}}$. | VI |
| A.3 | Kalibrierzusammensetzung von Helium-Neon mit jeweiliger Unsicherheit. | VII |
| A.4 | Unsicherheiten der Widerstandsmessung des Temperaturmonitors. | VII |
| A.5 | VLE-Daten von Neon-Helium-Gemischen mit zugehöriger Unsicherheiten aus der Literatur. | VIII |
| A.6 | Relative Standardabweichung (RSD) von \dot{m} und prozentuale Abweichung (PD) zum Referenzwert c_p^* jeder Messung der fehlerbehafteten Wärmekapazität c_p^0 . | IX |

| | | |
|-----|---|----|
| A.7 | Abweichungen der Ergebnisse der numerischen Auswertung zum Referenzwert unterteilt in Var2 und Var4 für Stickstoff nach Tabelle 5.4. . . . | X |
| A.8 | Abweichungen der Ergebnisse der numerischen Auswertung zum Referenzwert unterteilt in Var2 und Var4 für Neon nach Tabelle 5.5. | X |
| A.9 | Messwerte und erweiterte Unsicherheiten der Sensoren mit möglichen Einflüssen auf $U(c_p)$ der Messungen mit Neon für $K = 2$. Aufgeteilt in die einzelnen gemessenen vier Heizstufen einer Heizrampe. | XI |

A. Anhang

A.1 Bestimmung der Unsicherheit der molaren Zusammensetzung

Die Unsicherheit der molaren Zusammensetzung (Gleichung A.9) ergibt sich aus der Gleichung für korrelierende Eingangsgrößen des GUM (Gleichung A.1) [10]. Hier werden die Sensitivitätskoeffizienten \hat{c} wie in Kapitel 2.3 bestimmt. Die Menge der Faktoren N geben den y-Achsenabschnitt und die Steigung der Kalibriergerade b_1 und b_0 sowie die Typ A-Messunsicherheit der Flächenverhältnisse $u(\bar{Y}_{\text{exp}})$, die durch die fünf GC-Messläufe und nach Gleichung A.3 bestimmt wird, an. Somit beträgt $N = 3$.

$$u_C^2 = \sum_{i=1}^N \hat{c}_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \hat{c}_i \hat{c}_j u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j) \quad (\text{A.1})$$

Benötigt werden die Unsicherheiten der Steigung und des Achsenabschnittes der Kalibriergeraden $u(b_1)$ und $u(b_0)$, welche nach den Gleichungen A.5 und A.4 bestimmt werden, und die Typ-A Unsicherheit $u(\bar{Y}_{\text{exp}})$ (nach Gleichung A.3). Die dazugehörigen Sensitivitätskoeffizienten werden in Tabelle A.2 gelistet. Zusätzlich wird ein Korrelationskoeffizient $r(b_1, b_0)$, welcher bei zusammenhängenden Koeffizienten in Betracht gezogen werden muss, hinzugefügt. Dieser wird nach Gleichung A.8 berechnet.

Die Unsicherheiten, die für die Berechnung der benötigten Werte verwendet werden, ergeben sich aus den kombinierten Unsicherheiten der Differenzen der Kalibriermischungen $u(\bar{Y}_A + \bar{Y}_B)$ und $u(X_A + X_B)$. Diese werden gemäß den Gleichungen A.6 und A.7 als Summe der Unsicherheiten der einzelnen Summanden berechnet (siehe Vergleich mit Gleichung 2.21). Die Sensitivitätskoeffizienten dieser Unsicherheiten entsprechen $\hat{c} = |1|$.

Die benötigten Sensitivitätskoeffizienten für die Bestimmung von $u(b_0)$ und $u(b_1)$ finden sich in Tabelle A.1 wieder. Für die übrigen Korrelationskoeffizient r gilt $r(b_0, \bar{Y}_{\text{exp}}) = (b_1, \bar{Y}_{\text{exp}}) = 0$. Zusätzlich wird die Typ B-Unsicherheit der Molverhältnisse $u(X_i)$ berücksichtigt, die aus den Zertifikaten der Hersteller entnommen wird (Tabelle A.4). Die Herstellerangaben weisen eine Unsicherheit von 2 % für x_{He} und x_{Ne} bei ei-

Tabelle A.1: Eingangsgrößen und Sensitivitätskoeffizienten zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit von b_0 und b_1 .

| Eingangsgröße | b_0 | b_1 |
|-----------------------------------|-----------------------|---|
| $\partial(X_A + X_B)$ | $\frac{b_1}{2}$ | $\frac{\bar{Y}_A + \bar{Y}_B}{(X_A + X_B)^2}$ |
| $\partial(\bar{Y}_A + \bar{Y}_B)$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{X_A - X_B}$ |
| ∂b_1 | $\frac{X_A + X_B}{2}$ | - |

Tabelle A.2: Eingangsgrößen und Sensitivitätskoeffizienten zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit von $x_{1,\text{exp}}$.

| Eingangsgröße | b_0 | b_1 | \bar{Y}_{exp} |
|--------------------------|--|---|---|
| Sensitivitätskoeffizient | $\frac{b_1}{(b_1 + \bar{Y}_{\text{exp}} - b_0)^2}$ | $\frac{b_0 - \bar{Y}_{\text{exp}}}{(b_1 - b_0 + \bar{Y}_{\text{exp}})^2}$ | $\frac{b_1}{(-b_0 + b_1 + \bar{Y}_{\text{exp}})^2}$ |

nem Erweiterungsfaktor $K = 2$ auf. Die entsprechende Gleichung ergibt sich aus den Sensitivitätskoeffizienten von $X_i = \frac{x_{\text{He}}}{x_{\text{Ne}}}$, multipliziert mit den Unsicherheiten $u(x_{\text{He}})$ und $u(x_{\text{Ne}})$.

$$u(X_i) = 0,01 \cdot X_i \cdot \sqrt{2} \quad (\text{A.2})$$

$$u(Y_i) = \frac{\hat{\sigma}(Y_i)}{\sqrt{5}} \quad (\text{A.3})$$

$$u(b_0) = \sqrt{\left(\frac{u(\bar{Y}_A + \bar{Y}_B)}{2}\right)^2 + \left(\frac{(X_A + X_B)}{2} \cdot u(b_1)\right)^2 + \left(\frac{b_1}{2} \cdot u(X_A + X_B)\right)^2} \quad (\text{A.4})$$

$$u(b_1) = b_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{u(\bar{Y}_A - \bar{Y}_B)}{\bar{Y}_A - \bar{Y}_B}\right)^2 + \left(\frac{u(X_A - X_B)}{X_A - X_B}\right)^2} \quad (\text{A.5})$$

$$u(X_A - X_B) = u(X_A + X_B) = \sqrt{u(X_A)^2 + u(X_B)^2} \quad (\text{A.6})$$

$$u(\bar{Y}_A + \bar{Y}_B) = u(\bar{Y}_A - \bar{Y}_B) = \sqrt{u(\bar{Y}_A)^2 + u(\bar{Y}_B)^2} \quad (\text{A.7})$$

$$r(b_0, b_1) = \frac{-(X_A + X_B)}{\sqrt{2 \cdot (X_A^2 + X_B^2)}} \quad (\text{A.8})$$

$$U(x_{1,\text{exp}}) = K \left[\left| \frac{\partial x_{1,\text{exp}}}{\partial b_0} \right|^2 u(b_0)^2 + \left| \frac{\partial x_{1,\text{exp}}}{\partial b_1} \right|^2 u(b_1)^2 + \left| \frac{\partial x_{1,\text{exp}}}{\partial \bar{Y}_{\text{exp}}} \right|^2 u(\bar{Y}_{\text{exp}})^2 + 2 \left| \frac{\partial x_{1,\text{exp}}}{\partial b_0} \right| \left| \frac{\partial x_{1,\text{exp}}}{\partial b_1} \right| u(b_0) u(b_1) r(b_1, b_0) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.9})$$

A.2 Daten für die GC Kalibrierung

Tabelle A.3: Kalibrierzusammensetzung von Helium-Neon mit jeweiliger Unsicherheit [7].

| Soll-Zusammensetzung / Mol-% | Ist-Zusammensetzung / Mol-% |
|------------------------------|--------------------------------------|
| 0,5 - 12 | $0,4947 \pm 0,0099 - 11,91 \pm 0,24$ |
| 2,5 - 10 | $2,504 \pm 0,050 - 9,83 \pm 0,20$ |
| 5 - 7,5 | $4,75 \pm 0,095 - 7,56 \pm 0,15$ |
| 7,5 - 5 | $7,23 \pm 0,14 - 5,02 \pm 0,1$ |
| 10 - 2,5 | $9,96 \pm 0,201 - 2,639 \pm 0,053$ |
| 12 - 0,5 | $12,19 \pm 0,24 - 0,4799 \pm 0,0096$ |

Tabelle A.4: Unsicherheiten der Widerstandsmessung des Temperaturmonitors [7].

| Eingangsbereich / Ω | Erregerstrom / μA | elektronische Genauigkeit |
|----------------------------|------------------------|---|
| 0 - 100 | 100 | $\pm 0,01 \Omega \pm 0,04 \% \text{ des Messwerts}$ |
| 0 - 300 | 30 | $\pm 0,01 \Omega \pm 0,04 \% \text{ des Messwerts}$ |
| 0 - 1000 | 10 | $\pm 0,01 \Omega \pm 0,04 \% \text{ des Messwerts}$ |
| 0 - 3000 | 3 | $\pm 0,01 \Omega \pm 0,04 \% \text{ des Messwerts}$ |
| 0 - 10000 | 1 | $\pm 0,01 \Omega \pm 0,04 \% \text{ des Messwerts}$ |
| 0 - 30000 | 0,3 | $\pm 0,01 \Omega \pm 0,04 \% \text{ des Messwerts}$ |

A.3 VLE Daten des Neon-Helium Gemisches aus der Literatur

Tabelle A.5: VLE-Daten von Neon-Helium-Gemischen mit zugehöriger Unsicherheiten aus der Literatur.

| Autor(en) | T / K | p / bar | $x_1 / -$ | $y_1 / -$ | $u(T) / \text{K}$ | $u(p) / \text{bar}$ | $u(x_1) / -$ | $u(y_1) / -$ |
|------------------|----------------|------------------|-----------|-----------|-------------------|---------------------|--------------|--------------|
| Knorn | 27,026 | 6,000 | 0,003 | 0,803 | 0,02 | - | 0,000 | 0,001 |
| Knorn | 27,026 | 11,000 | 0,005 | 0,872 | 0,02 | - | 0,000 | 0,001 |
| Knorn | 27,026 | 16,000 | 0,008 | 0,900 | 0,02 | - | 0,000 | 0,001 |
| Knorn | 27,026 | 21,000 | 0,011 | 0,910 | 0,02 | - | 0,000 | 0,001 |
| Knorn | 27,026 | 26,000 | 0,014 | 0,914 | 0,02 | - | 0,000 | 0,001 |
| Knorn | 27,026 | 31,000 | 0,015 | 0,915 | 0,02 | - | 0,000 | 0,001 |
| Knorn | 27,026 | 41,000 | 0,021 | 0,914 | 0,02 | - | 0,000 | 0,001 |
| Knorn | 27,026 | 51,000 | 0,026 | 0,913 | 0,02 | - | 0,000 | 0,001 |
| Heck und Barrick | 26,953 | 2,800 | - | 0,625 | 0,050 | 0,100 | - | - |
| Heck und Barrick | 26,953 | 5,300 | - | 0,810 | 0,050 | 0,100 | - | - |
| Heck und Barrick | 26,953 | 9,700 | - | 0,877 | 0,050 | 0,100 | - | - |
| Heck und Barrick | 26,953 | 20,300 | 0,011 | 0,901 | 0,050 | 0,100 | - | - |
| Heck und Barrick | 26,953 | 41,100 | 0,029 | 0,926 | 0,050 | 0,100 | - | - |
| Heck und Barrick | 26,953 | 61,000 | 0,042 | - | 0,050 | 0,100 | - | - |
| Heck und Barrick | 26,953 | 61,200 | - | 0,922 | 0,050 | 0,100 | - | - |
| Heck und Barrick | 26,953 | 82,500 | 0,053 | 0,913 | 0,050 | 0,100 | - | - |
| Heck und Barrick | 26,953 | 111,500 | - | 0,903 | 0,050 | 0,300 | - | - |
| Heck und Barrick | 26,953 | 119,000 | 0,072 | - | 0,050 | 0,300 | - | - |
| Frank | 27,018 | 9,950 | - | 0,870 | 0,013 | 0,010 | - | 0,008 |
| Frank | 26,985 | 45,903 | 0,033 | 0,921 | 0,012 | 0,046 | 0,006 | 0,002 |

A.4 Anhang zur Messungen der Wärmekapazität

Tabelle A.6: Relative Standartabweichung (RSD) von \bar{m} und prozentuale Abweichung (PD) zum Referenzwert c_p^* jeder Messung der fehlerbehafteten Wärmekapazität c_p^0 .

| Messung | Stoff | $c_p^0 / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ | | PD / % | | RSD / % |
|---------|--------------|---|-----------------|------------------|-----------------|---------|
| | | $c_{p,\alpha}^0$ | $c_{p,\beta}^0$ | $c_{p,\alpha}^0$ | $c_{p,\beta}^0$ | |
| 1 | N_2 | 1,24509 | 1,22015 | -1,44648 | -3,52006 | 2,29 |
| | | 1,24650 | 1,19544 | -1,33173 | -5,65984 | |
| | | 1,24677 | 1,21203 | -1,30978 | -4,21359 | |
| | | 1,23743 | 1,23140 | -2,07446 | -2,57431 | |
| 2 | N_2 | 1,24410 | 1,26099 | -1,44683 | -0,08803 | 0,69 |
| | | 1,24525 | 1,25371 | -1,35314 | -0,66921 | |
| 3 | N_2 | 1,26847 | 1,24745 | 0,53371 | -1,14233 | 1,21 |
| | | 1,24920 | 1,23343 | -1,00064 | -2,29198 | |
| | | 1,23745 | 1,22961 | -1,95968 | -2,60977 | |
| | | 1,23358 | 1,22783 | -2,27954 | -2,75853 | |
| 4 | N_2 | 1,41405 | 1,40089 | 10,77402 | 9,93582 | 1,81 |
| | | 1,22378 | 1,21155 | -3,09860 | -4,13933 | |
| | | 1,22522 | 1,21332 | -2,97742 | -3,98741 | |
| | | 1,21106 | 1,20916 | -4,18146 | -4,34517 | |
| 5 | N_2 | 1,54161 | 1,50582 | 18,39700 | 16,45748 | 0,80 |
| | | 1,31206 | 1,29683 | 4,12024 | 2,99422 | |
| 6 | N_2 | 1,28647 | 1,28189 | 2,67943 | 2,33171 | 0,23 |
| | | 1,28758 | 1,28382 | 2,76332 | 2,47854 | |
| | | 1,27039 | 1,26928 | 1,44759 | 1,36140 | |
| | | 1,26713 | 1,26566 | 1,19404 | 1,07928 | |
| 7 | N_2 | 1,23481 | 1,24296 | -1,25444 | -0,59053 | 1,40 |
| | | 1,23637 | 1,25642 | -1,12669 | 0,48710 | |
| | | 1,23340 | 1,23496 | -1,37020 | -1,24215 | |
| | | 1,23664 | 1,24164 | -1,10461 | -0,69746 | |
| 1 | Ne | 1,04393 | 1,02878 | -7,92644 | -9,26266 | 0,17 |
| | | 1,04056 | 1,02914 | -8,22367 | -9,23090 | |
| | | 1,02863 | 1,02184 | -9,27589 | -9,87476 | |
| | | 1,01951 | 1,01563 | -10,08026 | -10,42247 | |
| 2 | Ne | 1,04561 | 1,03656 | -7,73758 | -8,53613 | 0,06 |
| | | 1,04011 | 1,03636 | -8,22289 | -8,55378 | |
| | | 1,03330 | 1,02889 | -8,82379 | -9,21292 | |
| | | 1,02415 | 1,02241 | -9,63117 | -9,78470 | |
| 3 | Ne | 1,07289 | 1,07016 | -5,37220 | -5,61298 | 0,12 |
| | | 1,06180 | 1,06037 | -6,35033 | -6,47645 | |
| | | 1,05311 | 1,05447 | -7,11678 | -6,99682 | |
| | | 1,05437 | 1,05312 | -7,00564 | -7,11589 | |
| 4 | Ne | 1,02258 | 1,01437 | -9,76970 | -10,49413 | 0,19 |
| | | 1,01903 | 1,01492 | -10,08294 | -10,44560 | |
| | | 1,02151 | 1,02096 | -9,86411 | -9,91264 | |
| | | 1,02626 | 1,02365 | -9,44498 | -9,67528 | |

Tabelle A.7: Abweichungen der Ergebnisse der numerischen Auswertung [9] zum Referenzwert unterteilt in Var2 und Var4 für Stickstoff nach Tabelle 5.4.

| | | Heizrampe 1 | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|-------------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---|---|
| | | 1 | | 3 | | 4 | | 6 | | 7 | | | |
| | | Var2 | Var4 | Var2 | Var4 | Var2 | Var4 | Var2 | Var4 | Var2 | Var4 | | |
| Heizrampe 2 | 1 | 1,22935 | 1,2631 | - | - | - | - | -0,00318 | -0,02272 | - | - | - | - |
| | 2 | 1,25101 | 1,2621 | -0,01318 | -0,03679 | - | - | -0,00340 | -0,00107 | -0,01576 | -0,01535 | - | - |
| | 3 | 1,24088 | 1,2617 | - | - | - | - | -0,01918 | -0,01080 | - | - | - | - |
| | 4 | 1,26363 | 1,2617 | - | - | - | - | -0,05336 | -0,03360 | - | - | - | - |
| | 5 | 1,41408 | 1,2580 | 0,04196 | -0,05841 | -0,02171 | -0,06674 | - | - | -0,00854 | -0,05610 | - | - |
| | 6 | 1,27653 | 1,2520 | 0,00997 | -0,01162 | -0,00231 | -0,00110 | - | - | 0,00555 | 0,00550 | - | - |
| | 7 | 1,23965 | 1,2503 | - | - | - | - | -0,00745 | 0,00720 | - | - | - | - |

Tabelle A.8: Abweichungen der Ergebnisse der numerischen Auswertung [9] zum Referenzwert unterteilt in Var2 und Var4 für Neon nach Tabelle 5.5.

| | | Heizrampe 1 | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|-------------|--------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|---|---|
| | | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | | | | |
| | | Var2 | Var4 | Var2 | Var4 | Var2 | Var4 | Var2 | Var4 | Var2 | Var4 | | |
| Heizrampe 2 | 1 | 1,02850 | 1,1338 | - | - | -0,11031 | -0,011267 | -0,09741 | -0,10659 | -0,10864 | -0,11055 | - | - |
| | 2 | 1,03342 | 1,1333 | -0,10986 | -0,11217 | - | - | - | - | -0,10633 | -0,10738 | - | - |
| | 3 | 1,06004 | 1,1338 | -0,09985 | -0,10659 | - | - | - | - | -0,09405 | -0,09360 | - | - |
| | 4 | 1,02041 | 1,1333 | -0,13803 | -0,11005 | -0,12625 | -0,10738 | -0,10398 | -0,09310 | - | - | - | - |

Tabelle A.9: Messwerte und erweiterte Unsicherheiten der Sensoren mit möglichen Einflüsse auf $U(c_p)$ der Messungen mit Neon für $K = 2$. Aufgeteilt in die einzelnen gemessenen vier Heizstufen einer Heizrampe.

| Messung | $c_{p,\alpha} / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $c_{p,\beta} / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ | TI93 / mK | FI10 / g h^{-1} | J92 / W |
|---------|--|---|-----------------------|--------------------------|---------------------|
| 1 | $1,044 \pm 0,31790$ | $1,029 \pm 0,34461$ | $145210 \pm 48,55050$ | $670,834 \pm 6,71091$ | $0,063 \pm 0,00125$ |
| | $1,041 \pm 0,16130$ | $1,029 \pm 0,17300$ | $145576 \pm 48,56850$ | $670,934 \pm 6,71068$ | $0,126 \pm 0,00180$ |
| | $1,029 \pm 0,10633$ | $1,022 \pm 0,11393$ | $145957 \pm 48,58320$ | $670,240 \pm 6,70290$ | $0,189 \pm 0,00222$ |
| | $1,020 \pm 0,07915$ | $1,016 \pm 0,08474$ | $146337 \pm 48,59684$ | $669,345 \pm 6,69462$ | $0,252 \pm 0,00259$ |
| 2 | $1,046 \pm 0,22399$ | $1,037 \pm 0,24577$ | $145402 \pm 48,44372$ | $467,086 \pm 4,67104$ | $0,063 \pm 0,00125$ |
| | $1,040 \pm 0,11347$ | $1,036 \pm 0,12346$ | $145885 \pm 48,44693$ | $467,193 \pm 4,67210$ | $0,126 \pm 0,00180$ |
| | $1,033 \pm 0,07597$ | $1,029 \pm 0,08206$ | $146385 \pm 48,45321$ | $467,098 \pm 4,67110$ | $0,189 \pm 0,00222$ |
| | $1,024 \pm 0,05699$ | $1,022 \pm 0,06138$ | $146944 \pm 48,47575$ | $466,941 \pm 4,66945$ | $0,252 \pm 0,00259$ |
| 3 | $1,073 \pm 1,20205$ | $1,070 \pm 1,46130$ | $144957 \pm 48,43294$ | $471,662 \pm 4,71732$ | $0,011 \pm 0,00003$ |
| | $1,062 \pm 0,64711$ | $1,060 \pm 0,74536$ | $145036 \pm 48,43628$ | $472,260 \pm 4,72330$ | $0,021 \pm 0,00007$ |
| | $1,053 \pm 0,43910$ | $1,054 \pm 0,49675$ | $145110 \pm 48,43738$ | $471,692 \pm 4,71706$ | $0,032 \pm 0,00088$ |
| | $1,054 \pm 0,33639$ | $1,053 \pm 0,37570$ | $145178 \pm 48,43736$ | $472,583 \pm 4,72592$ | $0,042 \pm 0,00102$ |
| 4 | $1,023 \pm 2,28273$ | $1,014 \pm 2,82619$ | $144860 \pm 48,60108$ | $829,698 \pm 8,30141$ | $0,011 \pm 0,00003$ |
| | $1,019 \pm 1,14209$ | $1,015 \pm 1,31889$ | $144915 \pm 48,60477$ | $829,497 \pm 8,30131$ | $0,021 \pm 0,00007$ |
| | $1,022 \pm 0,76853$ | $1,021 \pm 0,86702$ | $144969 \pm 48,60586$ | $829,630 \pm 8,29756$ | $0,032 \pm 0,00088$ |
| | $1,026 \pm 0,58322$ | $1,024 \pm 0,64792$ | $145020 \pm 48,60868$ | $830,177 \pm 8,30216$ | $0,042 \pm 0,00102$ |