



Deutsche
Forschungsgemeinschaft



DFG-Abschlussbericht

Simultane Beschreibung der kalorischen und thermischen Eigenschaften von kryogenen Stoffgemischen

01.08.2020 - 31.03.2025

Grohmann S^{1,2}, Schunk J¹

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

¹Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK)

²Institut für Beschleunigerphysik und Technologie (IBPT)

1 Allgemeine Angaben

DFG-Geschäftszeichen:	GR 4168/2-1
Projektnummer:	–
Titel des Projekts:	Simultane Beschreibung der kalorischen und thermischen Eigenschaften von kryogenen Stoffgemischen
Name des/r Antragstellenden:	Prof. Dr.-Ing. Steffen Grohmann
Dienstanschrift:	Karlsruher Institut für Technologie, Kaiserstr. 12, 76131 Karlsruhe
Name(n) der Mitverantwortlichen:	–
Name(n) der Kooperationspartnerinnen und –partner:	–
Berichtszeitraum (gesamte Förderdauer):	01.08.2020 - 31.03.2025

2 Zusammenfassung

Das Projekt konzentrierte sich auf die Messung und Analyse von thermodynamischen Stoffeigenschaften kryogener Fluide. Die Messungen wurden am *Cryogenic Phase Equilibria Test Stand* (CryoPHAEQTS) des Instituts für Technische Thermodynamik und Kältetechnik am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt. Der Messstand, der von Tamson [1] im Rahmen seiner Doktorarbeit konzipiert und validiert wurde, ermöglicht präzise Messungen von Reinstoffen und Stoffgemischen bei Temperaturen von 14 K bis 325 K und bei Drücken bis zu 150 bar. Die Verwendung eines Pulsrohr-Kryokühlers sorgt für die nötige Kälteleistung.

Der Fokus der experimentellen Arbeiten lag zunächst auf der Messung der Wärmekapazität, um die Datenbasis zur Anpassung von Zustandsgleichungen am Beispiel des Neon-Helium-Systems zu verbessern. Hierfür wurde eine von Grohmann [2] entwickelte kalorische Methode

implementiert, die auf der Eliminierung systematischer Fehler in einer Messsequenz basiert. Dafür wurde ein kryogener Durchflusssensor weiterentwickelt und in den bestehenden Messstand integriert. Experimente mit reinem Neon zur Validierung des neuen Messverfahrens ergaben eine Übereinstimmung der experimentell bestimmten Wärmekapazitäten zu den Referenzwerten aus Refprop [3] im Bereich von $\pm 2\%$. Weiterführende Experimente zur zuverlässigen Validierung des Messverfahrens sind erforderlich, bevor dieses für die c_p -Messung von Gemischen verwendet werden kann.

Ein weiterer Fokus der Experimente lag auf der Vermessung des Neon-Helium-Systems, wofür zunächst die Dampfdruckkurve von reinem Neon und anschließend die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (VLE) von Neon und Helium charakterisiert wurden. Die Dampfdruckmessungen von Neon erstreckten sich über einen Temperaturbereich von 25 K bis 44 K, also im Bereich zwischen Tripelpunkt und kritischen Punkt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Messdaten von Tamson et al. [4] die Zustandsgleichung Thol et al. [5] akkurat abbilden. Besonders in der Nähe des Tripelpunktes und des kritischen Punktes sind die Abweichungen minimal. Die Temperaturschwankungen lagen im stationären Messbetrieb bei unter ± 2 mK und die Druckschwankungen unterhalb von ± 1 mbar. Die maximale Abweichung aller 44 Messpunkte von der Referenzzustandsgleichung nach Thol et al. [5] betrug 0,7 %.

Nach der Validierung des Messstands mit den Reinstoffen wurde das Neon-Helium-System entlang dreier Isothermen bei 27,0 K, 32,9 K und 35,9 K vermessen. Die Ergebnisse wurden mit Literaturdaten für diese Isothermen von Heck und Barrick [6] und Knorn [7] verglichen, auf denen die Anpassung der aktuellen Zustandsgleichung nach Tkaczuk et al. [8] basiert. Die in CryoPHAEQTS gemessenen Datenpunkte spiegeln die Literaturdaten von Heck und Barrick [6] sehr gut wider, so dass mit den Ergebnissen des Vorhabens prinzipiell eine Verbesserung der Zustandsgleichung möglich ist.

2 Summary

The project focused on measuring and analyzing the thermodynamic properties of cryogenic fluids. Measurements were carried out at the *Cryogenic Phase Equilibria Test Stand* (Cryo-PHAEQTS) at the Institute of Technical Thermodynamics and Refrigeration at Karlsruhe Institute of Technology. The test stand, which was designed and validated by Tamson [1] as part of his PhD project, enables precise measurements of pure fluids and fluid mixtures at temperatures from 14 K to 325 K and at pressures up to 150 bar. A pulse-tube cryocooler provides the necessary cooling capacity.

The initial focus of experimental work was on heat capacity measurements to improve the data for the adaptation of equations of state, using the neon-helium system as an example. A caloric method developed by Grohmann [2] was implemented, which is based on the elimination

of systematic errors in a sequence of measurements. For this purpose, a cryogenic flow-meter was re-designed and integrated into the test stand. Experiments with pure neon to validate the new method yielded an agreement of experimental heat capacities with the reference values from Refprop [3] within $\pm 2\%$. Additional experiments are necessary, however, to validate the method reliably before it can be applied to the c_p -measurement of mixtures.

Another focus was the experimental investigation of the neon-helium system, where the vapour pressure curve of pure neon was measured first, followed by vapour-liquid equilibrium (VLE) measurements of neon-helium mixtures. The vapour pressure measurements of neon covered a temperature range from 25 K to 44 K, i.e., in the range between the triple point and the critical point. The results show that the experimental data from Tamson et al. [4] accurately match the equation of state by Thol et al. [5]. In particular, the deviations are minimal near the triple point and near the critical point, respectively. The temperature fluctuations were below ± 2 mK and the pressure fluctuations below ± 1 mbar under steady-state conditions. The maximum deviation of all 44 measuring points from the reference equation of state by Thol et al. [5] was $\pm 0.7\%$.

After validation of the test stand with the pure substances, the neon-helium system was investigated along three isotherms at 27.0 K, 32.9 K and 35.9 K. The results were compared with the corresponding literature data from Heck and Barrick [6] and Knorn [7], which were used for the adaptation of the current equation of state by Tkaczuk et al. [8]. The data measured in CryoPHAEQTS match the literature data by Heck and Barrick [6] very well, which enables a possible improvement of the current equation of state using the results of this project.

3 Wissenschaftlicher Arbeits- und Ergebnisbericht

Die im Rahmen des Projektes durchgeföhrten Messungen fanden am *Cryogenic Phase Equilibrium Test Stand* (CryoPHAEQTS) am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik am Karlsruher Institut für Technologie statt. Der Messstand wurde von Tamson [1] im Rahmen seiner Doktorarbeit aufgebaut und validiert. Er ermöglicht Messungen der Phasengleichgewichtsdaten von Reinstoffen und Stoffgemischen bei kryogenen Bedingungen. Dafür steht eine Phasengleichgewichtszelle zur Verfügung, die bei Drücken bis 150 bar im Temperaturbereich zwischen 14 K und 325 K betrieben werden kann¹. Deren Kühlung erfolgt mit einem zweistufigen Pulsrohr-Kryokühler. Die Gleichgewichtszelle befindet sich im Inneren eines Vakuumkryostaten und ist von einem Aluminiumschild umgeben, welches thermisch mit der ersten Stufe des Kryokühlers verbunden ist. Die Messzelle wird durch die zweite Stufe des Kryokühlers geköhlt; ihre Temperatur und Temperaturhomogenität wird über Heizelemente präzise eingestellt und mittels

¹Die Betriebsparameter in Kombination mit optischen Zugängen und Möglichkeiten zum Sampling sind herausfordernd für das kryotechnische Design. Eine Undichtigkeit an der ursprünglich vorhandenen Gleichgewichtszelle erforderte den Bau einer neuen Zelle im Rahmen des Projekts, was zu Zusatzzinvestitionen und zeitlichen Verzögerungen des geplanten Messprogramms führte.

Cernox[®]-Sensoren gemessen. Um das Einstellen der Phasengleichgewichte zu beschleunigen und den Massenstrom zur Messung der Wärmekapazität bereitzustellen, wird ein Gaszirkulator verwendet. Der für die c_p -Messung benötigte Sensor ist in der Rohrleitung der Gasphase stromabwärts der Zelle installiert. Zur Verringerung der Unsicherheit der Druckmessung ist ein Sekundärsystem vorhanden, in dem drei Drucksensoren mit jeweils begrenzten Messbereichen (0 bis 11 bar, 11 bis 71 bar und 71 bis 151 bar) den Absolutdruck messen. Ein Differenzdrucksensor misst dann den Druckunterschied zwischen Zelle und Sekundärsystem. Die Aufzeichnung aller Messdaten sowie die Regelung der Temperatur geschieht mittels LabVIEW.

3.1 Ergebnisse Arbeitspaket AP1

Ziel des Arbeitspakets war die Messung der Wärmekapazität kryogener Stoffgemische mit einer Unsicherheit von unter $\pm 1\%$. Hierzu wurde die von Grohmann [2] entwickelte und im Projektantrag beschriebene Methode implementiert. Das zugrundeliegende kalorische Messprinzip wurde bereits zuvor im Rahmen eines Technologietransferprojekts zur Bestimmung des Massenstroms in kryogenen Anwendungen entwickelt und validiert. Die Methode beruht darauf, die systematischen Fehler einer Messreihe bei konstantem Druck und konstanter Temperatur auf der Basis unabhängiger Beziehungen (Energiebilanz, Kinetik und Massenstrom) mittels einer numerischen Auswertung zu eliminieren. Dadurch wird ein präziseres Messergebnis erwartet, das im Wesentlichen nur die statistischen Messunsicherheiten beinhaltet (Typ A gemäß GUM [9]). Wie im Projektantrag beschrieben, lässt sich das Konzept der Massenstrommessung in Verbindung mit einem Coriolis Massenstromsensor bei Raumtemperatur auf die Messung der Wärmekapazität übertragen. Um das Prinzip in CryoPHAEQTS zu realisieren, war eine Verringerung der Nennweite des Sensors von DN6 auf DN3 notwendig. Der hohe Nenndruck von 150 bar verursachte im ersten Prototypen eine thermische Kopplung infolge der großen Rohrwandstärken. Die Messergebnisse erforderten eine Überarbeitung der Sensorkonstruktion, bei der die Abstände zwischen den Messstellen erhöht wurden. Die Temperaturnessung erfolgte ebenfalls mit Cernox[®]-Sensoren. Um den Einfluss der Wärmestrahlung auf die c_p -Messung zu verhindern, war der Sensor von einem zusätzlichen Schild umgeben. Für die Bereitstellung der Heizleistung wurde eine Präzisionsstromquelle der Firma Keysight verwendet.

Zur Bestimmung der Wärmekapazität aus den Messdaten werden die zwei Gleichungen

$$c_{p,\alpha} = \frac{\dot{Q}}{\dot{M}(\Delta T' - \Delta T'')} \quad (1a)$$

$$c_{p,\beta} = \frac{1}{R_{\text{therm}} \dot{M} \ln \left(\frac{\Delta'}{\Delta''} \right)} \quad (1b)$$

verwendet. Darin sind \dot{Q} der Wärmestrom des Sensorheizers, \dot{M} der zirkulierende Gasmassenstrom, $\Delta T'$ und $\Delta T''$ die Ein- und Austrittstemperaturdifferenzen am Sensorheizer und R_{therm} dessen thermischer Widerstand, der aus einer Sequenz von Heizrampen gefüttet wird. $c_{p,\alpha}$ ergibt sich aus der Energiebilanz und $c_{p,\beta}$ aus einer Kombination von Energiebilanz und Kinetik. Beide Beziehungen liefern fehlerbehaftete Werte zur Bestimmung der identischen Wärmekapazität. Durch die Messung bei zwei unterschiedlichen Massenströmen ergibt sich ein mathematisch bestimmtes Gleichungssystem, das theoretisch die Eliminierung der systematischen Messfehler erlaubt, d.h. der in Vorzeichen und Betrag unveränderlichen Fehler c.f. [2].

Um die Methode experimentell zu validieren, wurden vier Messreihen (MR) mit reinem Neon bei 145 K und 8 bar bei unterschiedlichen Massenströmen durchgeführt, was einem Referenzwert der Wärmekapazität von $c_{p,\text{ref}} = 1,041 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ nach REFPROP [3] entspricht. Unter diesen Bedingungen kann der verwendete Gaszirkulator geeignete Massenströme fördern. Jede Messreihe besteht aus jeweils vier Messpunkten bei vier Heizrampen unter ansonsten konstanten Bedingungen. Messgrößen sind der Massenstrom, die Heizleistung, die Fluidtemperatur am Ein- und Austritt des Sensors und die Wandtemperatur des Sensorheizers. In jedem Messpunkt wird jede Größe zur Reduzierung statistischer Unsicherheiten 200-mal aufgezeichnet und gemittelt. Gemäß Tabelle 1 lässt sich aus den Rohdaten mit Gleichung 1a die Wärmekapazität prinzipiell direkt berechnen. Trotz einer relativ guten Übereinstimmung im Bereich von $c_{p,\alpha}/c_{p,\text{ref}} \lesssim \pm 3\%$ ergeben sich nach GUM [9] infolge geringer ΔT 's große Messunsicherheiten zwischen $\pm 6\%$ und $\pm 220\%$, was die Verwendung der $c_{p,\alpha}$ -Ergebnisse ausschließt. Bei jeder MR nimmt die Messunsicherheit mit der Heizleistung infolge höherer ΔT 's ab. Hohe Massenströme und niedrige Heizrampen erhöhen die Messunsicherheiten einzelner Messpunkte.

Die Anwendung der in [2] beschriebenen Methode ermöglicht die Eliminierung der systematischen Messfehler in den Messdaten. Dazu wird eine numerische Auswertung verwendet, die durch Variation möglicher Werte der systematischen Fehler das Minimum einer Zielfunktion erreicht. Hierfür werden gleichzeitig zwei Messreihen mit unterschiedlichem Massenstrom benötigt, die bei identischen Temperatur- und Druckbedingungen aufgezeichnet wurden. Nach Tabelle 1 ergeben sich fünf mögliche Paare (MR1+2, MR1+3, MR1+4, MR2+4 und MR3+4), mit denen die numerische Auswertung durchgeführt werden kann².

Das schlechteste und das beste Ergebnis der möglichen Kombinationen zeigt Abbildung 1. Die jeweiligen kombinierten Standardunsicherheiten u_{cp} berechnen sich hier nach GUM [9] aus der Typ-A-Unsicherheit aller 16 korrigierten $c_{p,\alpha}$ - und $c_{p,\beta}$ -Werte der beiden Messreihen in Kombination mit der Unsicherheit der Massenstrommessung. Das schlechteste Ergebnis in Abbildung 1a ist insofern inkonsistent, dass die Differenz zwischen Referenz- und Mittelwert außerhalb von $u_{cp} = \pm 1,1\%$ liegt. Beim besten Ergebnis in Abbildung 1b liegt der Mittelwert nahe am Referenzwert und die kombinierte Standardunsicherheit der Messmethode beträgt $\pm 1,6\%$.

²MR2 und MR3 unterscheiden sich bei gleichem Massenstrom nur in der Höhe der Heizrampen.

Tabelle 1: Wärmekapazitäten der vier Messreihen (MR) nach Gleichung 1a mit Messunsicherheiten nach GUM [9]; $c_{p,\text{ref}, \text{Ne}, 145 \text{ K}, 8 \text{ bar}} = 1,041 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ nach REFPROP [3].

MR	\dot{M} kg h^{-1}	\dot{Q} W	$c_{p,\alpha}$ $\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Messunsicherheit $\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
1	670,83	0,06	1,044	$\pm 0,318$
	670,93	0,12	1,041	$\pm 0,161$
	670,24	0,18	1,029	$\pm 0,106$
	669,35	0,24	1,020	$\pm 0,079$
2	467,09	0,06	1,046	$\pm 0,224$
	467,19	0,12	1,040	$\pm 0,113$
	467,10	0,18	1,033	$\pm 0,076$
	466,94	0,24	1,024	$\pm 0,057$
3	471,66	0,01	1,073	$\pm 1,202$
	472,26	0,02	1,062	$\pm 0,647$
	471,69	0,03	1,053	$\pm 0,439$
	472,58	0,04	1,054	$\pm 0,336$
4	829,70	0,01	1,044	$\pm 2,283$
	829,50	0,02	1,019	$\pm 1,142$
	829,63	0,03	1,022	$\pm 0,769$
	830,18	0,04	1,026	$\pm 0,583$

Trotz der erfreulich guten Ergebnisse zeigt Abbildung 1, dass der Referenzwert nicht bei allen Kombinationen der Auswertung im Rahmen der prognostizierten Messunsicherheit der Methode liegt. Das deutet darauf hin, dass der Messaufbau noch Systematiken enthält, die vom Modell nicht erfasst werden. Mögliche Ursachen sind die Abhängigkeit der Fehler der Heizleistung von deren Höhe bzw. eine unvollständige Durchmischung des Fluides am Austritt des Sensors. Jenseits des Projekts sind somit weitere Untersuchungen mit verschiedenen Reinstoffen und in einem größeren Temperatur- und Druckbereich erforderlich, bevor die neue Methode zuverlässig auf die c_p -Messung von Gemischen angewendet werden kann.

3.2 Ergebnisse Arbeitspaket AP2

Dampfdruckkurve von Neon AP2 beeinhaltet die experimentelle Untersuchung des Ne-He-Systems am Prüfstand CryoPHAEQTS. Zur Validierung des Prüfstands wird zunächst die Dampfdruckkurve von reinem Neon mit 44 Messpunkten in einem Temperaturbereich von 25 K bis 44 K vermessen; die Daten sind in [4] publiziert. Die gemessenen Temperaturen haben Messunsicherheiten im Bereich von $\pm 13 \text{ mK}$ bis $\pm 19 \text{ mK}$ und die Unsicherheiten der Druckmessungen liegen zwischen $\pm 1 \text{ mbar}$ und $\pm 10 \text{ mbar}$.

Vor jeder Messreihe wird das System bei Raumtemperatur zunächst mit reinem Neon ge spült und anschließend evakuiert, um somit mögliche verbleibende Verunreinigungen im Sys-

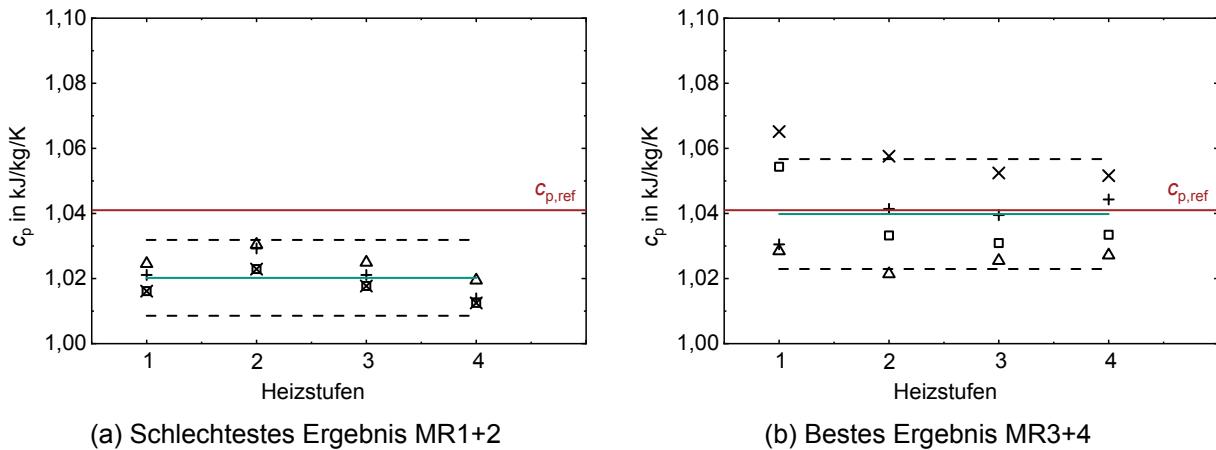


Abbildung 1: Ergebnisse der numerischen Auswertung der c_p -Messungen: Referenzwert —; Mittelwerte ——; kombinierte Standardunsicherheiten u_{cp} - - - ; + $c_{p,\alpha,MR1,MR3}$; $\times c_{p,\beta,MR1,MR3}$; $\square c_{p,\alpha,MR2,MR4}$; $\triangle c_{p,\beta,MR2,MR4}$.

tem zu vermeiden. Anschließend wird die Gleichgewichtszelle durch den Kryokühler und Regelung der Heizer auf 25 K gekühlt. Das System wird mit reinem Neon gefüllt, bis sich der Flüssigkeitsspiegel auf halber Höhe der Zelle befindet. Dies kann durch die optischen Zugänge der Zelle überprüft werden. Das verwendete Neon stammt von Air Liquide und besitzt eine Reinheit von 99,999 mol %, wobei etwa 50 % der Verunreinigungen auf Helium zurückzuführen sind. Um diese Verunreinigungen weiter zu reduzieren, wird das Neon zunächst bis zum Erstarren weiter abgekühlt und anschließend die Helium-reiche Gasphase abgepumpt. Die Fluidtemperatur wird präzise über die beiden Heizer am oberen und unteren Teil der Zelle eingestellt. Als Stabilitätsbedingungen des Systems werden Temperaturschwankungen von weniger als ± 2 mK und Druckschwankungen von weniger als ± 1 mbar festgelegt. Die Stabilität des Systems ist nach 2 h bis 4 h erreicht, wobei dann mindestens 200 Messpunkte in einem Zeitraum von 15 min bis 20 min aufgenommen werden. Anschließend wird die Temperatur des Fluids durch die Heizer zur Messung des nächsten Messpunktes erhöht. Aufgrund des erhöhten Dampfdrucks und der daraus resultierenden Verdampfungsrate der Flüssigphase muss dem System bei 40 K erneut Neon zugefügt werden.

Die 44 gemessenen Datenpunkte werden mit bereits vorhandenen Literaturdaten und der Referenz-Zustandsgleichung von Thol et al. [5] verglichen, die in REFPROP 10.0 [3] implementiert ist. Abbildung 2 zeigt die relativen Abweichungen der gemessenen Dampfdrücke in Bezug zur Referenz-Zustandsgleichung von Thol et al. [5] sowie die relativen Abweichungen der Literaturdaten von Grilly [10], Gibbons [14], Heck und Barrick [11], Streett und Jones [12] und van't Zelfde und Dokoupil [13] zu Thol et al. [5]. Es ist zu erkennen, dass die gemessenen Werte von Tamson die Zustandsgleichung gerade in der Nähe des Tripelpunktes und des kritischen Punktes sehr gut abbilden. Dies ist insofern bemerkenswert, da die Punkte von Tamson nicht zur

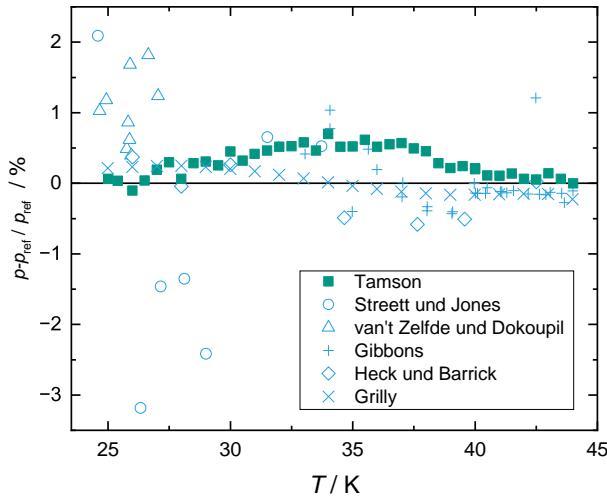


Abbildung 2: Relative Abweichungen der Dampfdrücke von Tamson [4] zur Referenz-Zustandsgleichung von Thol et al. [5], inkl. Literaturdaten [10, 11, 12, 13], [14].

Anpassung der Zustandsgleichung verwendet wurden. Eine geringe systematische Abweichung in Richtung höherer Dampfdrücke ist im mittleren Bereich der Dampfdruckkurve zu erkennen. Die maximale Abweichung über den gesamten Temperaturbereich beträgt 0,7 %. Die Referenz-Zustandsgleichung von Thol et al. [5] hat bereits im Vergleich zu der vorherigen Zustandsgleichung von Katti et al. [15] zu deutlichen Verbesserungen bei der Abbildung des Dampfdrucks von Neon geführt. Die Berücksichtigung der Messdaten von Tamson [4] könnte die Genauigkeit noch weiter erhöhen.

Dampf-Flüssiggleichgewicht Neon-Helium-System Das Dampf-Flüssiggleichgewicht (VLE) des Neon-Helium-Systems wird anschließend im Rahmen des Projekts am CryoPHAEQTS-Messstand untersucht. Hierzu werden drei Isothermen bei 27,0 K, 32,9 K und 35,9 K bei Drücken von bis zu 95 bar gemessen. Die drei Isothermen ermöglichen den direkten Vergleich zu Literaturdaten von Heck und Barrick [6] und von Knorn [7]. Bei den Messungen werden eine Gesamtzahl von 40 Datenpunkten aufgezeichnet, wobei sich diese auf 15 bei 27,0 K, 14 bei 32,9 K und 11 bei 35,9 K aufteilen. Die Datensätze in jedem Datenpunkt beinhalten die gemessenen Temperaturen, die Drücke und die Zusammensetzungen der Gasphase sowie der Flüssigphase. Bei einigen wenigen Punkten, vor allem bei niedrigen Temperaturen und niedrigen Drücken, kann die Zusammensetzung der flüssigen Phase nicht ermittelt werden, da die gelösten Heliumanteile für die Auswertung mittels Gaschromatographie zu gering sind.

Um Abweichungen zwischen den drei isothermen Datensätzen und der Referenz-Zustandsgleichung von Tkaczuk et al. [8] zu veranschaulichen, sind die Siede- und Taulinien der drei Isothermen in den Abbildungen 3a und 3b separat dargestellt. Für die in CryoPHAEQTS gemessenen Messpunkte sind die Messunsicherheiten angegeben. Der Vergleich zwischen den

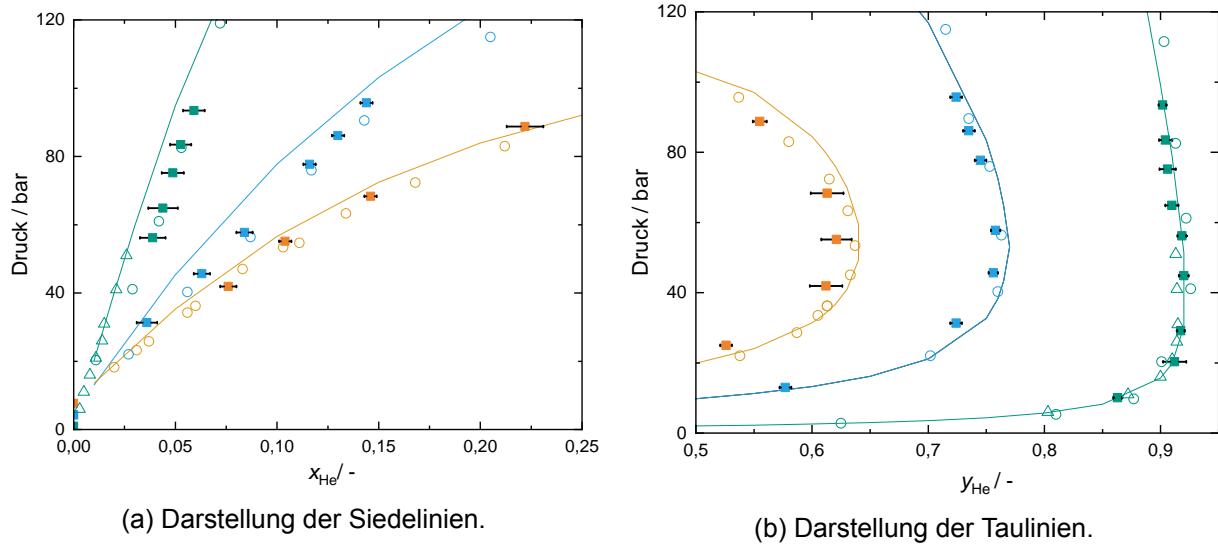


Abbildung 3: Experimentelle VLE Daten und deren Unsicherheiten bei 27,0 K (grün), 32,9 K (blau) und 35,9 K (orange) von Heck und Barrick [6] (\circ), Knorn [7] (Δ) und am CryoPHAEQTS-Messstand (\blacksquare) verglichen mit der Zustandsgleichung von Tkaczuk et al. (durchgezogene Linien).

Messdaten von Heck und Barrick und denen aus CryoPHAEQTS zeigt, dass die Messdaten von Heck und Barrick systematisch höhere Heliumanteile enthalten, die sich jedoch im Rahmen der Messunsicherheiten bewegen. Da eine Erhöhung des Heliumanteils in der Gasphase eine Verringerung in der Flüssigphase bedeuten würde, und umgekehrt, lassen sich die Abweichungen auf einen systematischen Effekt bei der Bestimmung der Zusammensetzung in einem der Experimente oder in beiden zurückführen. Die Messung der Isothermen bei 27,0 K ermöglicht zusätzlich den Vergleich mit dem Datensatz von Knorn. Dabei zeigt sich, dass die an CryoPHAEQTS gemessenen Daten der Taulinie die Messdaten von Knorn besser widerspiegeln. Die Daten der Siedelinie besitzen jedoch eine große Übereinstimmung mit denen von Heck und Barrick. Da die Zustandsgleichung von Tkaczuk et al. vorwiegend an die Datenpunkte von Knorn angepasst wurde, besteht hier vor allem auf Seiten der Siedelinie ein Optimierungspotential.

3.3 Ergebnisse Arbeitspaket AP3

Zielsetzung des Arbeitspakets ist die Optimierung der Zustandsgleichung für das Neon-Helium System auf der Grundlage der Messung von kalorischen und thermischen Datensätzen am CryoPHAEQTS-Messstand. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben hat die neue Methode der Wärmekapazitätsmessung zwar vielversprechende Ergebnisse geliefert; sie muss jedoch vor der Anwendung bei Gemischen noch umfassender validiert werden. Hierfür ist vor allem eine andere technische Lösung für einen ölfreien Gaszirkulator erforderlich, um verschiedene Massenströme im gesamten Druckbereich mit der erforderlichen Stabilität zirkulieren zu können.

Aus diesem Grund kann die geplante Optimierung der Zustandsgleichung unter Einbeziehung von c_p -Daten aktuell noch nicht stattfinden. Sofern die kalorischen Daten mit der erforderlichen niedrigen Messunsicherheit künftig gemessen werden können, bietet deren Kombination mit den thermischen Messdaten aus Abschnitt 3.2 ein großes Potential, die aktuelle Zustandsgleichung weiter zu verbessern.

4 Veröffentlichte Projektergebnisse

4.1 Publikationen mit wissenschaftlicher Qualitätssicherung

Jens Tamson und Steffen Grohmann "Measurement of vapor pressure of neon from 25 K to 44 K". In: Fluid Phase Equilibria 565 (Feb. 2023). ISSN: 03783812. DOI: 10.1016/j.fluid.2022.113621.

Jens Tamson „Apparatus for the measurement of physical properties of cryogenic fluid mixtures“. Englisch. 54.11.11; LK 01. Diss. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2024. 116 S. DOI: 10.5445/IR/1000167936.

4.2 Weitere Publikationen und öffentlich gemachte Ergebnisse

Nicole Frank "Messung des Dampf-Flüssiggleichgewichts von Neon-Helium Gemischen". Abschlussarbeit - Bachelor. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 24. Jan. 2023. DOI: 10.5445/IR/1000181257.

Julian Schunk "Inbetriebnahme und Kalibrierung eines Messaufbaus zur Messung der Wärmekapazität von kryogenen Stoffgemischen". Master's Thesis. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 23. Apr. 2024. DOI: 10.5445/IR/1000181260.

Marius Malthaner "Experimentelle Bestimmung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts des Neon-Helium-Systems und Untersuchungen zur Messung von dessen Wärmekapazität". Abschlussarbeit - Bachelor. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 17. Feb. 2025. DOI: 10.5445/IR/1000181282.

4.3 Patente (angemeldet und erteilte)

Es wurden keine Patente angemeldet und erteilt.

Literatur

- [1] J Tamson. "Apparatus for the measurement of physical properties of cryogenic fluid mixtures". Diss. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 5. Feb. 2024.
- [2] S. Grohmann. "A new method for flow measurement in cryogenic systems". In: *Cryogenics* 60 (März 2014), S. 9–18. ISSN: 00112275. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2014.01.004.
- [3] E. W. Lemmon u. a. *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 10.0, National Institute of Standards and Technology*. 2018. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4/1502528>. URL: <https://www.nist.gov/srd/refprop>.
- [4] Jens Tamson und Steffen Grohmann. "Measurement of vapor pressure of neon from 25 K to 44 K". In: *Fluid Phase Equilibria* 565 (Feb. 2023). ISSN: 03783812. DOI: 10.1016/j.fluid.2022.113621.
- [5] Thol et al. "Unpublished Helmholtz Equation of State for Neon". In: (2018).
- [6] C. K. Heck und P. L. Barrick. "Liquid-Vapor Equilibria of the Neon-Helium System". In: *Advances in Cryogenic Engineering*. Springer US (1967), S. 714–718.
- [7] M. Knorn. "Vapour—liquid equilibria of the neon—helium system". In: *Cryogenics* 7.1 (Feb. 1967), S. 177. ISSN: 00112275. DOI: 10.1016/S0011-2275(67)80063-8.
- [8] Jakub Tkaczuk u. a. "Equations of State for the Thermodynamic Properties of Binary Mixtures for Helium-4, Neon, and Argon". In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 49.2 (1. Juni 2020), S. 023101. ISSN: 0047-2689, 1529-7845. DOI: 10.1063/1.5142275.
- [9] Joint Committee for Guides in Metrology. *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Sèvres, France: JCGM, 2008.
- [10] E.R Grilly. "The vapour pressure of solid and liquid neon". In: *Cryogenics* 2.4 (Juni 1962), S. 226–229. ISSN: 00112275. DOI: 10.1016/0011-2275(62)90056-5.
- [11] C. K. Heck und P. L. Barrick. "Liquid-Vapor Phase Equilibria of the Neon-Normal Hydrogen System". In: *Advances in Cryogenic Engineering. Ed. by K. D. Timmerhaus* (1966), S. 349–355. DOI: 10.1007/978-1-4757-0522-5-38.
- [12] W. B. Streett und C. H. Jones. "Liquid Phase Separation and Liquid—Vapor Equilibrium in the System Neon—Hydrogen". In: *The Journal of Chemical Physics* 42.11 (1. Juni 1965), S. 3989–3994. ISSN: 0021-9606, 1089-7690. DOI: 10.1063/1.1695872.

- [13] P Van, T Zelfde und Z Dokoupil. "SOME VAPOUR-PRESSURE MEASUREMENTS OF THE CONDENSED SYSTEM Ne-HZ NEAR THE TRIPLE POINT OF Ne". In: *Physica* (1974).
- [14] R.M. Gibbons. "The equation of state of neon between 27 and 70 K". In: *Cryogenics* 9.4 (Aug. 1969), S. 251–260. ISSN: 00112275. DOI: 10.1016/0011-2275(69)90231-8.
- [15] R. Katti u. a. "Thermodynamic Properties of Neon for Temperatures from the Triple Point to 700 K at Pressures to 700 MPa". In: *Advances in Cryogenic Engineering: Volume 31*. Hrsg. von R. W. Fast. Boston, MA: Springer US, 1986, S. 1189–1197. ISBN: 978-1-4613-2213-9. DOI: 10.1007/978-1-4613-2213-9_132.