



# Inbetriebnahme einer Präzisionsapparatur für Wärmeübergangsmessungen beim Sieden reiner Stoffe und Nachrüstung für Gemische / Teil III: Analysetechnik

Josef Schmadl, Jens-Uwe Gerking

Beim Sieden von Gemischen wird in der Regel die Konzentration der siedenden Flüssigkeit und die dazugehörige Gleichgewichtskonzentration des Dampfes benötigt, um die relative Verschlechterung des Wärmeübergangs als Effekt des gleichzeitigen Wärme- und Stoffübergangs mit verschiedenen Korrelationen modellieren und berechnen zu können. Für diesen Zweck ist die in Teil I und II beschriebene Standard-Siedeapparatur mit Probenahmevorrichtungen ausgestattet worden, um aus Flüssigkeit und Dampfphase Proben entnehmen und gaschromatographisch analysieren zu können. Dieser Teil des Forschungsvorhabens enthält eine Beschreibung der gaschromatographischen Analytik, insbesondere Angaben zu Kalibrierungen, Messgenauigkeiten und analytischen Messergebnissen. Diese kommen zukünftig – über dieses Forschungsvorhaben hinaus – auch lehrbegleitend bei Konzentrationsbestimmungen in studentischen Laborarbeiten zur Anwendung.

## 1. Kalibrierungen

### a) Einleitung

Um durch GC-Analytik quantitative Aussagen zur Zusammensetzung zu erhalten, ist eine Eichung des Gas-Chromatographen erforderlich. Bekanntlich ist die Fläche des Peaks im Chromatogramm proportional der Menge des eingespritzten Stoffes, deren Kenntnis die Kalibrierung ermöglicht. Mit Hilfe der Masse bzw. bei Gemischen mit Hilfe der gravimetrisch ermittelten Massenanteile erhält man massespezifische Gewichtungsfaktoren  $K_i$  nach der Formel:

$$K_i = \frac{M_i}{A_i} \quad (1)$$

Darin ist:  $M_i \cong$  Masse der Gemischkomponente  $i$ ;  
 $A_i \cong$  Fläche des Peaks dieser Komponente im Chromatogramm

Damit errechnet sich der Massenbruch  $x_i$  für die Komponente  $i$  in einer Mischung bestehend aus  $n$  Komponenten nach:

$$x_i = \frac{A_i \cdot K_i}{\sum_{j=1}^n A_j \cdot K_j} \quad (2)$$

Da sich die eingespritzte Masse absolut nur ungenau bestimmen läßt, ist es einfacher, wenn  $K_i$  auf den  $K$ -Wert einer Bezugskomponente  $K_{\text{Bezug}}$  bezogen wird:

$$k_i = \frac{K_i}{K_{\text{Bezug}}} = \frac{\left(\frac{M_i}{A_i}\right)}{\left(\frac{M_{\text{Bezug}}}{A_{\text{Bezug}}}\right)} = \frac{M_i}{A_i} \cdot \frac{A_{\text{Bezug}}}{M_{\text{Bezug}}} = \frac{\text{Massenverhältnis}}{\text{Flächenverhältnis}} \quad (3)$$

Dieser bezogene Gewichtungsfaktor  $k_i$  wird aus binären Gemischen ermittelt. Die Bezugskomponente, mit  $k_{\text{Bezug}} = 1$ , sollte ein universelles Lösungsmittel sein. Mit den bezogenen Gewichtungsfaktoren wird die Formel (2) zu:

$$x_i = \frac{A_i \cdot k_i}{\sum_{j=1}^n A_j \cdot k_j} \quad (4)$$

Umrechnung von massespezifischer auf molspezifische Schreibweise mit Hilfe der Molmassen ergibt für den bezogenen molaren Gewichtungsfaktor und den Molenbruch:

$$\tilde{k}_i = k_i \cdot \frac{\tilde{M}_{\text{Bezug}}}{\tilde{M}_i} \quad ; \quad \tilde{x}_i = \frac{A_i \cdot \tilde{k}_i}{\sum_{j=1}^n A_j \cdot \tilde{k}_j} \quad (5)$$

Für den Wärmeleitfähigkeitsdetektor ist die vereinfachte Abschätzung von  $k_i$  auch über das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten bei der Detektortemperatur möglich

$$k_i \approx \frac{\lambda_{\text{Bezug}}}{\lambda_i} \quad (6)$$

Falls nicht anders vermerkt, wird im Folgenden Aceton als Bezugskomponente für den Gewichtungsfaktor verwendet.

Für die Konzentrationsmessungen wurde ein Gas-Chromatograph Typ Chrompack CP 9000 eingesetzt. Er enthält eine mit HAYESEP Q (Porapak Q-S) gepackte Säule (F 1/8" SS, L 2 m) und einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Als mobile Phase dient Helium 5.0. In Vorversuchen wurden die optimalen Betriebsparameter ermittelt und für alle Analysen wie folgt eingestellt:

- Heliumvolumenstrom: 20 ml/min.
- Injektortemperatur: 200°C
- Ofentemperatur: 220°C
- Detektortemperatur: 160°C.

Die Stoffmenge wurde jeweils als Masse gravimetrisch ermittelt, da Wägen nach wie vor die zuverlässigste Methode zur Herstellung von Kalibriersubstanzen ist. Die verwendete Waage vom Typ MJ-500 der Firma YMC Chyo Co., Ltd. hatte eine Genauigkeit von  $\pm 0,001$  g.



## b) Aceton-H<sub>2</sub>O

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, erhält man für Aceton-Wasser mit den Retentionszeiten 2,0 für Aceton und 0,8 für Wasser eine gute Trennung im mittleren Konzentrationsbereich. Zu kleinen Acetonkonzentrationen hin wird die ermittelte Fläche des Acetonpeaks aber zunehmend zu groß ermittelt, da er auf der abfallenden Flanke des Wasserpeaks zu liegen kommt. Die Ermittlung des Gewichtungsfaktors  $k_{\text{Wasser}}$  gestaltete sich deshalb an diesem Konzentrationsrand als nicht ganz einfach. In Abb. 1a zeigt sich dies in der Zunahme von  $k_{\text{Wasser}}$ . Mit Hilfe der im Auswertungsprogramm vorhan-

denen Skimming-Funktion ließ sich der Fehler weitestgehend beheben. Hierbei wird die abfallende Flanke bis zur Nulllinie extrapoliert, der Acetonpeak als aufgesetzt behandelt. Das Skimming wurde so eingestellt, daß es bei 0,8 min. einsetzt und bei 5 min. endet. In Abb. 1b wurden die Meßwerte aus Abb. 1a ab 80 % neu integriert und weitere Meßpunkte aufgenommen.  $k_{\text{Wasser}}$  wurde so zu 0,72 ermittelt, wie in Abb. 1b dargestellt. Hierbei war es unerheblich, ob als Probemenge 1 oder 2 ml aufgegeben wurde. Aufschluß darüber, ob die gesamte Probemenge auch tatsächlich eingegeben wurde, erkennt man mit etwas Routine aus der Gesamtfläche.

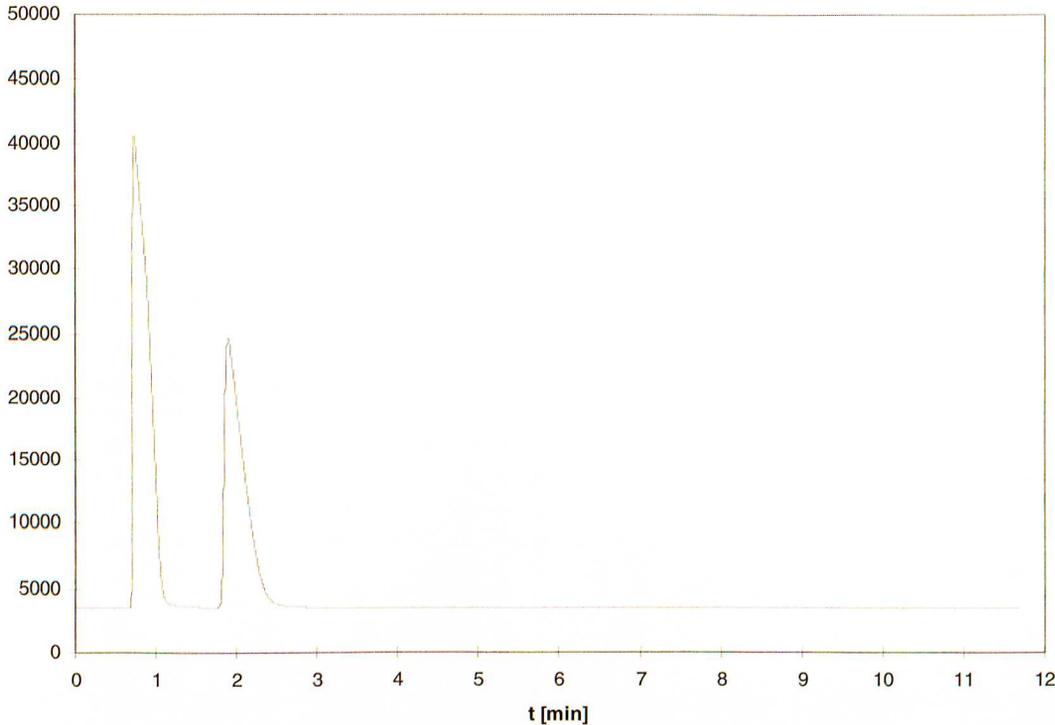


Abb. 1: Gas-Chromatogramm für Aceton(1) - Wasser(2),  $x_1 = 0,50$  und Probenmenge 2 ml.

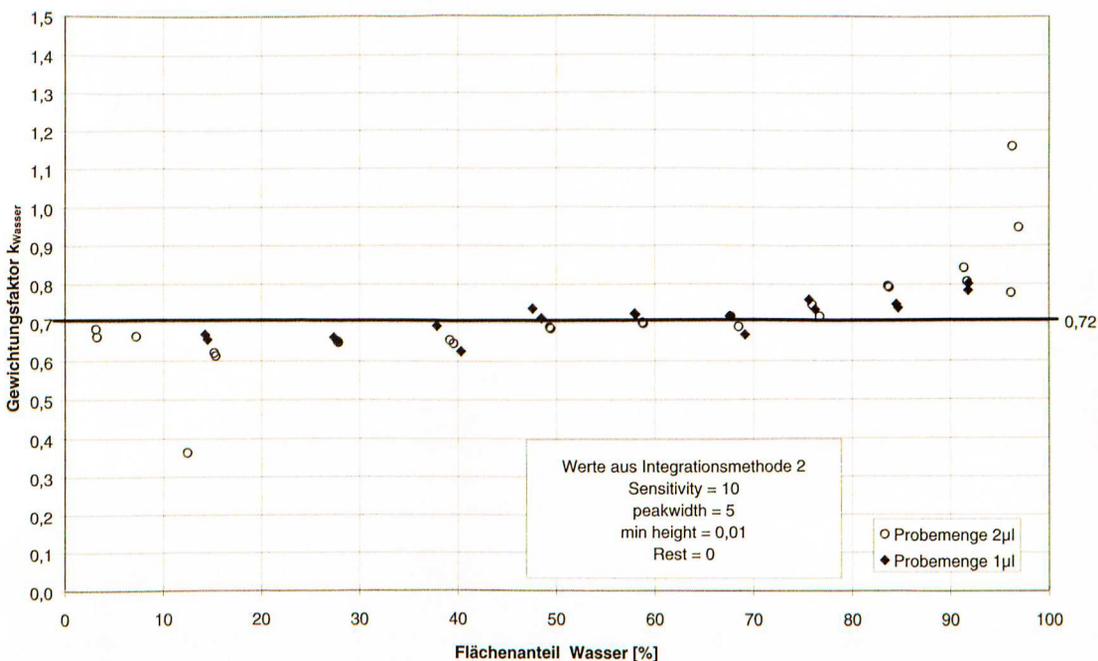


Abb. 1a: Gewichtungsfaktor  $k_{\text{Wasser}}$  in Abhängigkeit vom Flächenanteil Wasser; ermittelt aus dem binären Gemisch Aceton - Wasser ohne Skimming; Probenmengen 1 und 2 ml.

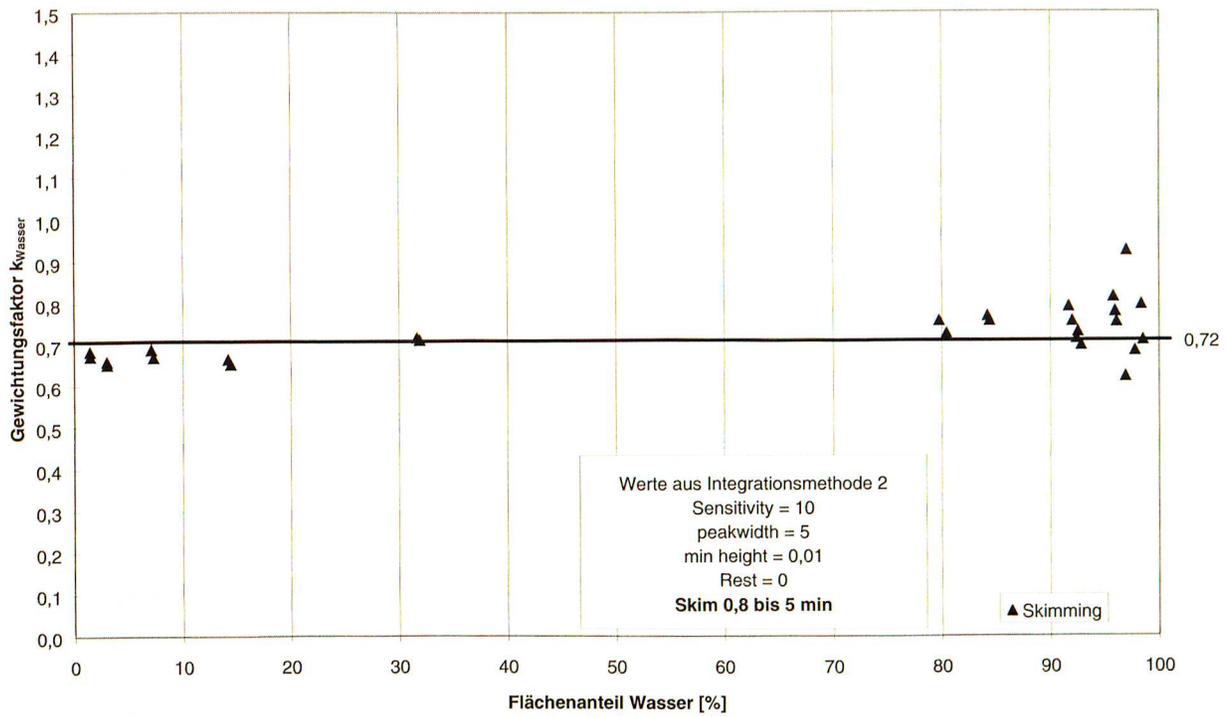


Abb. 1b: Gewichtungsfaktor  $k_{\text{Wasser}}$  in Abhängigkeit vom Flächenanteil Wasser; ermittelt mit der binären Mischung Aceton - Wasser (Meßwerte ab 80% neu integriert und zusätzliche Meßpunkte, 2ml).

**b) Aceton - Toluol**

Abb. 2 enthält ein repräsentatives Gas-Chromatogramm für dieses Stoffpaar. Die Retentionszeiten liegen hier deutlicher auseinander als bei Aceton - Wasser, so daß Skimming nicht erforderlich wurde. Allerdings ver-

schiebt sich die Retentionszeit des Toluols von 8,5 min bei kleinen Toluolkonzentrationen zu 7,3 min bei großen Konzentrationen. Auch hier war die Probenmenge unerheblich, als Mittelwert ergibt sich für den bezogenen Gewichtungsfaktor  $k_{\text{Toluol}} = 1,06$ , wie in Abb. 2a dargestellt.

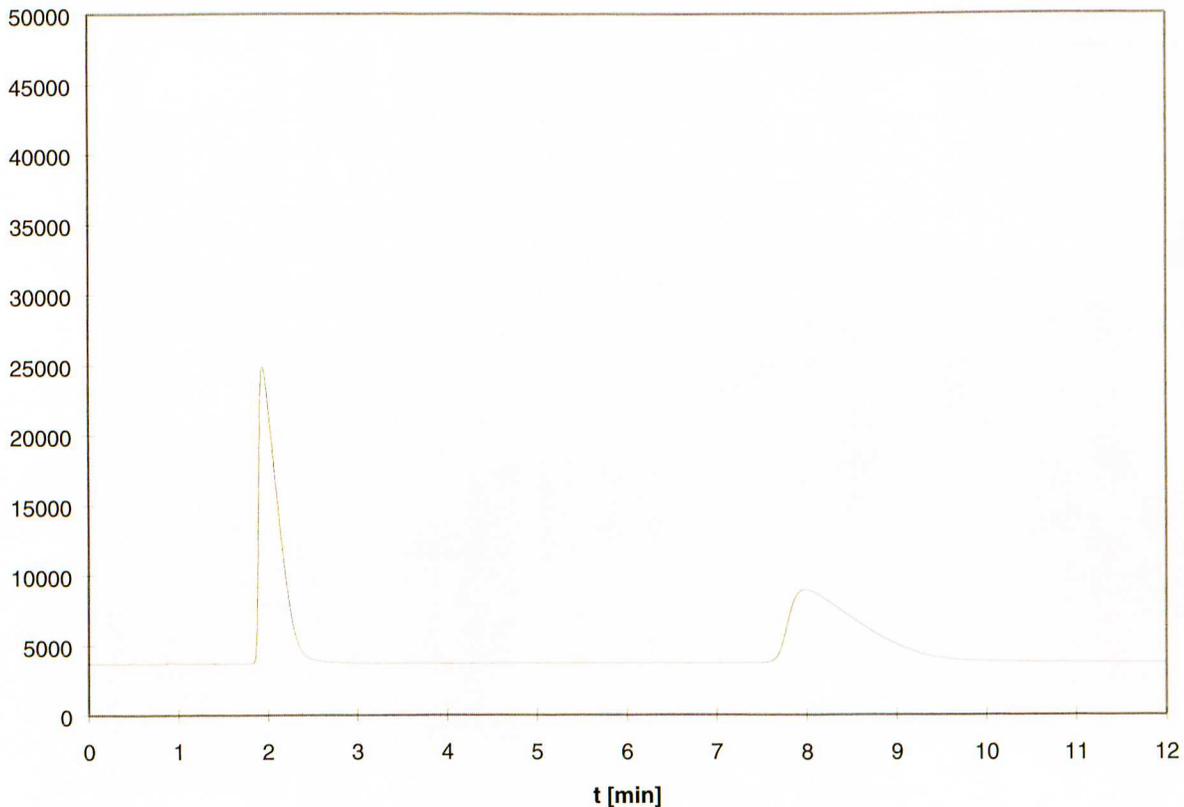


Abb. 2: Gas-Chromatogramm für Aceton(1) - Toluol(2),  $x_1 = 0,50$  und Probenmenge 2 ml.

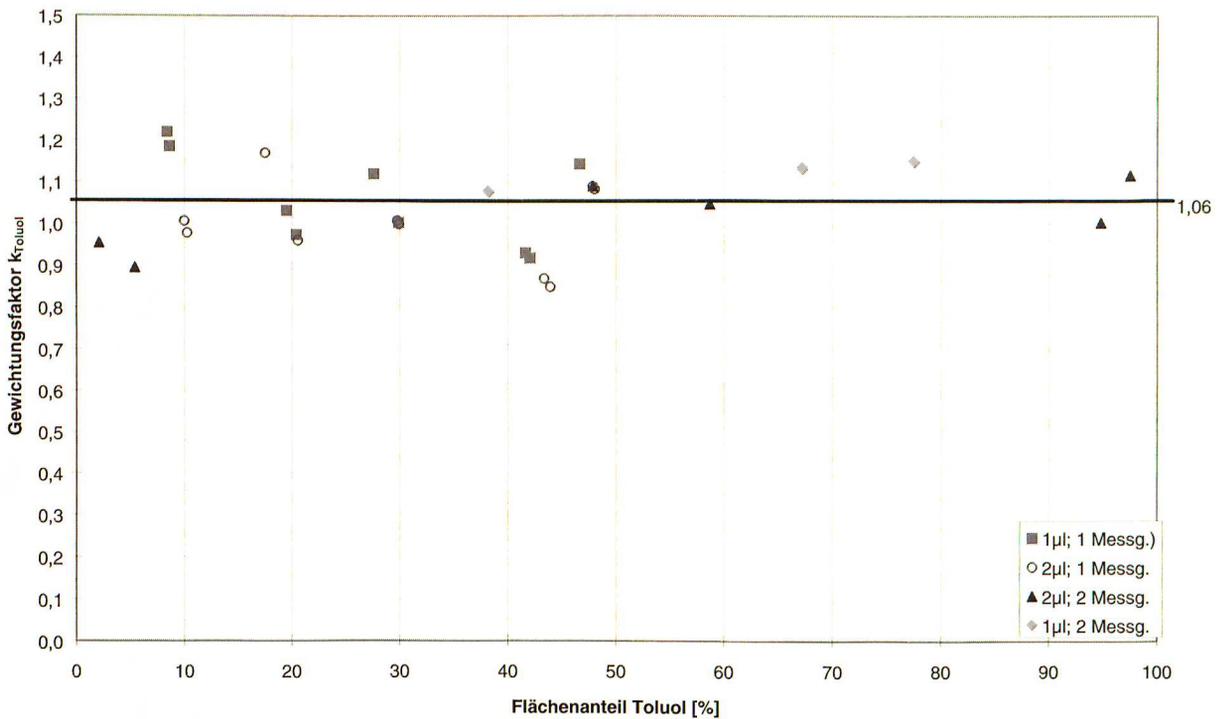


Abb. 2a: Gewichtungsfaktor  $k_{Toluol}$  in Abhängigkeit vom Flächenanteil Toluol; ermittelt mit der binären Mischung Aceton - Toluol, Probenmengen 1 und 2 ml.

### c) Aceton-Wasser-Toluol

Abb. 3 enthält ein repräsentatives Chromatogramm für eine ternäre Mischung mit 90 Gew.-% Aceton, 5 Gew.-% Toluol und 5 Gew.-% Wasser. Zur Kontrolle der binären Kalibrierungsparameter wurden 6 verschiedene Eichmischungen dieses ternären Systems gravimetrisch hergestellt. Durchgängig wurde als Probenmenge 2 ml eingegeben. In Tab. 1a bzw. 1b sind die Meßergebnisse sowie die relativen bzw. absoluten Abweichungen und Reproduzierbarkeiten dargestellt.

Die Standardabweichung aller Einzelwerte beträgt 6,1% oder absolut 1,0 Gew.-%, die Standardabweichung in der Reproduzierbarkeit 1,6% oder absolut 0,7 Gew.-%. Für kleine Zahlenwerte (< 20%) sind die relativen Werte zu beachten.

Da sich die Methode erfolgreich für die beiden obigen Mischungen anwenden läßt und auch hergestellte ternäre Stoffgemische gut wiedergegeben werden, wurde im folgenden nur noch 3 Kalibermischungen zur Ermittlung von  $k_i$  bei einer Probenmenge von 2 ml verwendet.

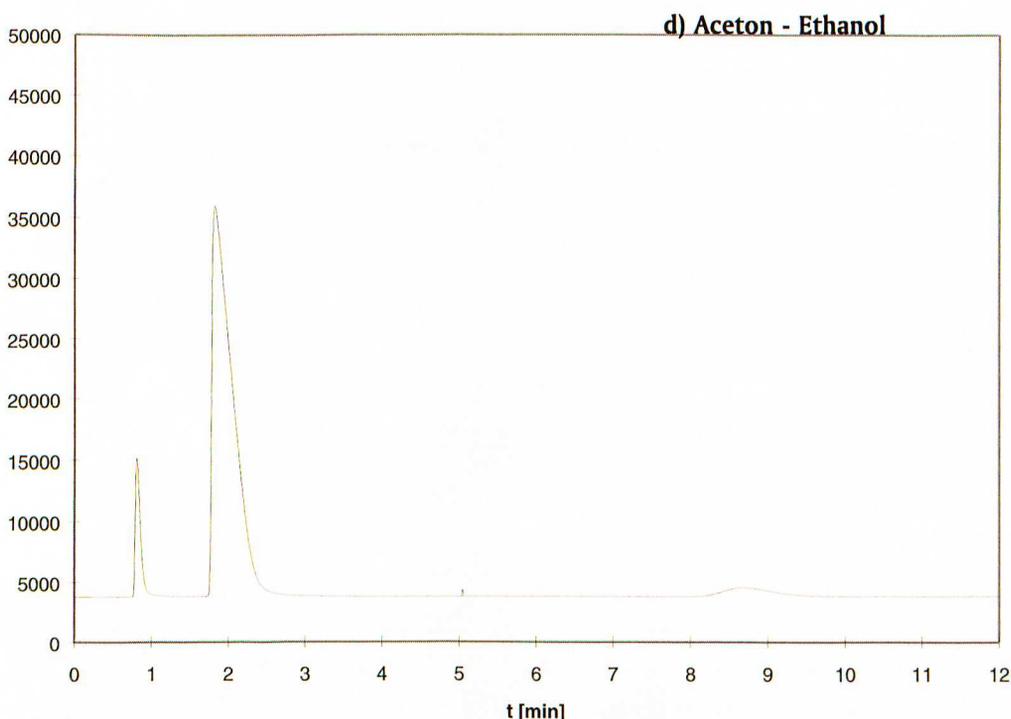


Abb. 3: Chromatogramm für eine ternäre Mischung Aceton(1) - Toluol(2) - Wasser(3) mit  $x_1 = 0,90$  und  $x_2 = 0,05$ ; Probenmenge 2 ml.



	Aceton Gew.	rel. Fehler %	Repr. %	Toluol Gew.-%	rel. Fehler %	Repr. %	H2O Gew.-%	rel. Fehler %	Repr. %
eingewogen	54,34	-		2,33	-		43,33	-	
Messung 1	55,61	2,34		2,14	- 8,37		42,26	- 2,48	
Messung 2	56,23	3,49	1,15	2,15	- 7,85	0,51	41,62	- 3,95	1,47
eingewogen	51,10	-		1,96	-		46,94	-	
Messung 1	52,73	3,18		1,74	- 11,39		45,54	- 2,99	
Messung 2	51,96	1,68	1,50	1,66	- 15,47	4,09	46,39	- 1,18	1,80
eingewogen	89,97	-		4,91	-		5,12	-	
Messung 1	88,57	- 1,56		5,46	11,22		5,97	16,66	
Messung 2	fehlerhaft								
eingewogen	80,07	-		9,92	-		10,01	-	
Messung 1	79,62	- 0,56		9,97	0,54		10,41	3,96	
Messung 2	79,56	- 0,64	0,08	10,04	1,17	0,63	10,41	3,95	0,01
eingewogen	69,99	-		10,03	-		19,99	-	
Messung 1	68,99	- 1,42		9,81	- 2,15		21,16	5,86	
Messung 2	68,80	- 1,69	0,27	9,91	- 1,18	0,98	21,29	6,52	0,67
eingewogen	64,99	-		30,00	-		5,01	-	
Messung 1	64,46	- 0,80		30,05	0,14		5,49	9,62	
Messung 2	64,66	- 0,50	0,30	30,01	0,03	0,11	5,33	6,31	3,31
Standardabweichung [%]		1,90	0,87		7,59	1,91		7,07	1,83
Standardabweichung [%]									
gesamt		6,09	1,61						

Tab. 1a: Fehlerbetrachtung zu den analysierten ternären Mischungen (Hier sind Fehler und Reproduzierbarkeiten relativ zu den eingewogenen Konzentrationen angegeben)

	Aceton Gew.	Abw.Gew.-%	Repr.Gew.-%	Toluol Gew.-%	Abw.Gew.-%	Repr.Gew.-%	H2O Gew.-%	Abw.Gew.-%	Repr.Gew.-%
eingewogen	54,34	-		2,33	-		43,33	-	
Messung 1	55,61	1,27		2,14	- 0,20		42,26	- 1,07	
Messung 2	56,23	1,90	0,63	2,15	- 0,18	0,01	41,62	- 1,71	0,64
eingewogen	51,10	-		1,96	-		46,94	-	
Messung 1	52,73	1,63		1,74	- 0,22		45,54	- 2,99	
Messung 2	51,96	0,86	0,77	1,66	- 0,30	0,08	46,39	- 0,56	2,43
eingewogen	89,97	-		4,91	-		5,12	-	
Messung 1	88,57	- 1,40		5,46	0,55		5,97	0,85	
Messung 2	fehlerhaft								
eingewogen	80,07	-		9,92	-		10,01	-	
Messung 1	79,62	- 0,45		9,97	0,05		10,41	0,40	
Messung 2	79,56	- 0,51	0,06	10,04	0,12	0,06	10,41	0,40	0,00
eingewogen	69,99	-		10,03	-		19,99	-	
Messung 1	68,99	- 1,00		9,81	- 0,22		21,16	1,17	
Messung 2	68,80	- 1,19	0,19	9,91	- 0,12	0,10	21,29	1,30	0,13
eingewogen	64,99	-		30,00	-		5,01	-	
Messung 1	64,46	- 0,52		30,05	0,04		5,49	0,48	
Messung 2	64,66	- 0,33	0,20	30,01	0,01	0,03	5,33	0,32	0,17
Standardabwbg. [Gew.-%]		1,12	0,46		0,23	0,06		1,27	1,13
Standardabwbg. [Gew.-%]									
gesamt		0,99	0,70						

Tab. 1b: Fehlerbetrachtung zu den analysierten ternären Mischungen (Hier sind Fehler und Reproduzierbarkeiten absolut angegeben)

Ein typisches Chromatogramm für dieses Stoffsystem ist in Abb. 4 dargestellt. Die Retentionszeit für Ethanol beträgt 1,5 min. Da sie nahe bei der des Acetons (2 min.) liegt, ist die Trennung nur bei mittleren bis hohen Acetonkonzentrationen gut. Für den Bereich niedriger Acetonkonzentrationen wurde für den Bereich 1,5 - 3,5 min. Skimming eingestellt (siehe auch a). Der über den gesamten Konzentrationsbereich von 10 bis 90% gemittelte, bezogene Gewichtungsfaktor für Ethanol ist  $k_1 = 0,90$ , wie aus Tab. 2 hervorgeht.

Gew.-% Aceton	Gewichtungsfaktor $k_{\text{Ethanol}}$
10,180	0,9180
50,0747	0,8762
90,015	0,9103

Tab. 2: Ermittelte Gewichtungsfaktoren  $k_{\text{Ethanol}}$  für Einzelgemische des binären Systems Aceton - Ethanol.

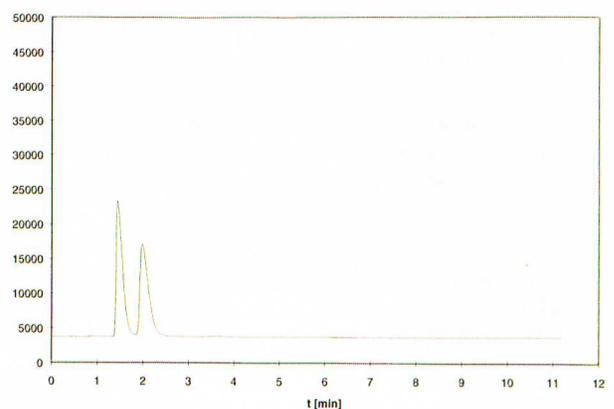


Abb. 4: Chromatogramm für eine binäre Mischung Aceton(1) - Ethanol(2) mit  $x_1 = 0,50$ ; Probenmenge 2 ml.



### e) Aceton-MEK

Abb. 5 enthält ein typisches Gas-Chromatogramm für eine Mischung des binären Systems Aceton - Methyl-ethylketon mit 50 Gew.-% Aceton. Die Retentionszeit von MEK liegt bei 3,4 min, so daß unter den gegebenen Analysenbedingungen im Bereich mittlerer bis niedriger Acetonkonzentrationen eine gute Trennung bei akzeptabler Analysendauer möglich ist. Für den Bereich hoher Acetonkonzentrationen ist Skimming im Bereich 2,2 - 5 min. angesetzt worden. Als Gewichtungsfaktor für den gesamten Konzentrationsbereich wurde mit den Werten aus Tab. 3  $k_{\text{MEK}} = 1,094$  ermittelt.

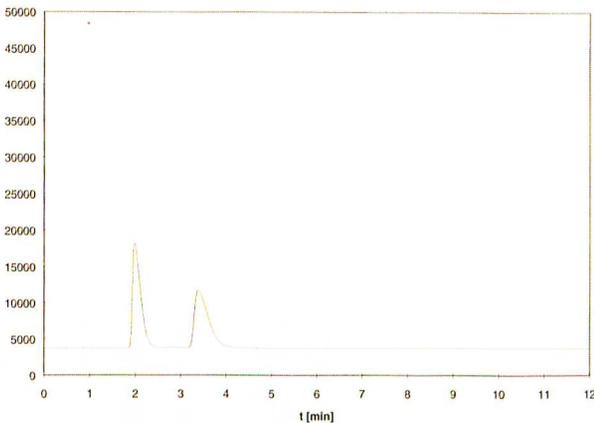


Abb. 5: Chromatogramm für ein binäres Gemisch Aceton(1) - MEK(2) mit  $x_1 = 0,50$ ; Probenmenge 2 ml.

Gew.-% Aceton	Gewichtungsfaktor $k_{\text{MEK}}$
9,950	1,090
50,000	1,0934
88,990	1,0978

Tab. 3: Ermittelte Gewichtungsfaktoren  $k_{\text{MEK}}$  für Einzelgemische des binären Systems Aceton - MEK

### f) Ethanol-MEK

In Abb. 6 ist ein repräsentatives Gas-Chromatogramm für eine Mischung dieses Stoffsystems dargestellt. Das Verhältnis der Retentionszeiten 1,5 / 3,4 ermöglicht bei geringen bis mittleren Ethanolkonzentrationen eine gute Trennung ohne Skimming, bei hohen Ethanolkonzentrationen mußte Skimming ab 1,7 min (1,7 - 5 min.) angewendet werden. Mit dieser Skimmingeinstellung wurde zur Kontrolle auch ein bezogener Gewichtungsfaktor  $k_{\frac{\text{MEK}}{\text{Ethanol}}}$  ermittelt, mit Ethanol als Bezugskomponente.

Die repräsentativen Zahlenwerte für je eine kleine, mittlere und hohe Ethanol-Konzentration in Tab. 4 zeigen einen Abfall des Gewichtungsfaktors bei hohen Konzentrationen. Als mittleres  $k_{\frac{\text{MEK}}{\text{EtOH}}}$  ergibt sich für den Bereich niedriger bis mittlerer Ethanolkonzentrationen der Wert  $k_{\frac{\text{MEK}}{\text{EtOH}}} = 1,142$ , für den Bereich hoher Ethanolkonzentrationen  $k_{\frac{\text{MEK}}{\text{EtOH}}} = 0,954$  (Tab. 3). Der Abfall bei hohen Ethanolkonzentrationen kann damit zusammenhängen, daß zur Herstellung der Kalibrier-mischungen technisches, mit etwa 1 Gew.-% MEK ver-

gälltes Ethanol eingesetzt wurde. Dieser, nicht genau ermittelte MEK-Anteil und möglicherweise andere Komponenten verfälschen geringfügig die gravimetrische Konzentrationsbestimmung, wobei Fehler bei hohen Ethanolkonzentrationen natürlich am stärksten durchschlagen. Die beiden Werte für den niedrigen und mittleren Konzentrationsbereich in Tab. 4 dürften deshalb zuverlässiger sein. In der Tat steht dem experimentellen Mittelwert dieses Bereiches  $k_{\frac{\text{MEK}}{\text{Ethanol}}} = 1,142$  ein errechneter Wert von

$$k_{\frac{\text{MEK}}{\text{Ethanol}}} = \frac{k_{\text{MEK}}}{k_{\text{Ethanol}}} = 1,21$$

gegenüber, was für diese Erklärung spricht.

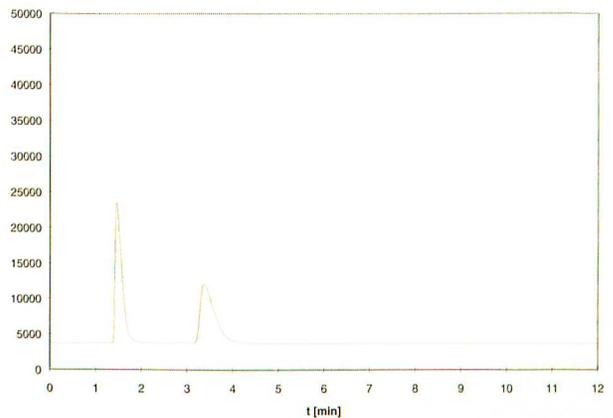


Abb. 6: Chromatogramm für eine binäre Mischung Ethanol(1) - MEK(2) mit  $x_1 = 0,50$ ; Probenmenge 2 ml.

Gew.-% Ethanol	Gewichtungsfaktor $k_{\frac{\text{MEK}}{\text{Eth.}}}$
9,866	1,1635
49,451	1,1202
88,942	0,9537

Tab. 4: Ermittelte Gewichtungsfaktoren  $k_{\frac{\text{MEK}}{\text{EtOH}}}$  für Einzelmischungen des binären Systems Ethanol/MEK.

## 2. Analytik zu den WÜ-Messungen

Alle ermittelten Gewichtungsfaktoren wurden in das GC-Auswertungsprogramm übernommen.

Damit lassen sich Massenbrüche von  $\text{H}_2\text{O}$ , Ethanol, Aceton, MEK und Toluol nach Formel (4) bestimmen und erforderlichenfalls nach Formel (5) auf Molenbrüche umrechnen. Für die Wärmeübergangsmessungen wurde Skimming für den Wasserpeak eingestellt bei 0,8-5 min.

Im Rahmen der Inbetriebnahmetests wurden erste Wärmeübergangsmessungen mit einer binären Ethanol-Wasser-Mischung und einer ternären Aceton-Ethanol-Wasser-Mischung durchgeführt, wie im Teil II dieses Forschungsvorhabens beschrieben.

Abb. 7 enthält ein repräsentatives Gas-Chromatogramm für die binäre Mischung, Abb. 8 für die ternäre Mischung. Untersuchungen zur Abhängigkeit der Konzentration der siedenden Flüssigkeit jeweils von der Wärmestromdichte sind in Teil II dieses Forschungsvorhabens enthalten.

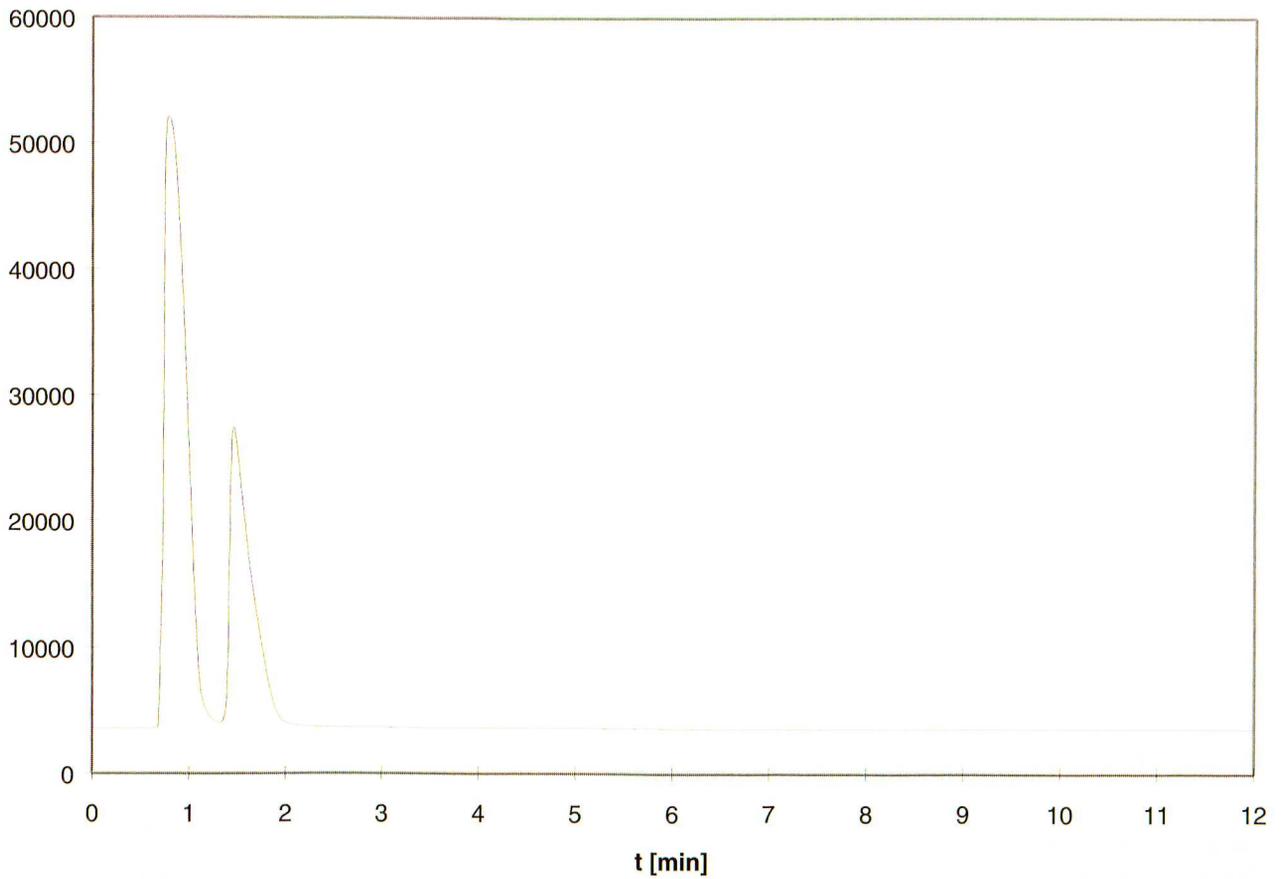


Abb. 7: Gas-Chromatogramm für Ethanol(1) - Wasser(2) mit  $x_1 = 0,186$ ; Probenmenge 2 ml.

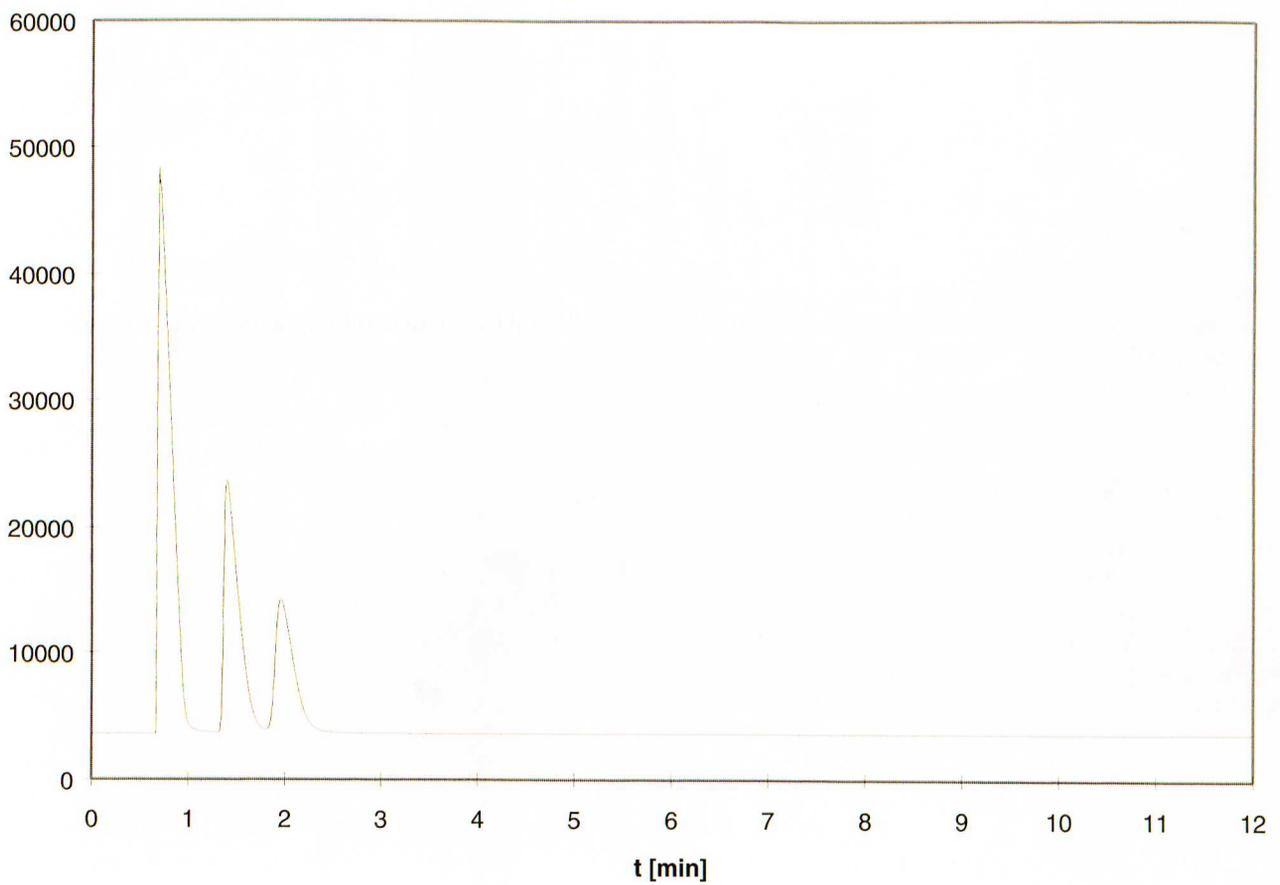


Abb. 8: Gas-Chromatogramm für Aceton(1) - Ethanol(2) - Wasser(3) mit  $x_1 = 0,102$  und  $x_2 = 0,176$ ; Probenmenge 2 ml.



## Zusammenfassung

In diesem Forschungsvorhaben wurde eine ursprünglich für Messungen an reinen Stoffen konzipierte Präzisionsapparatur für Wärmeübergangsmessungen beim Sieden in einem weiten Bereich des Druckes und der Wärmestromdichte aufgebaut und in Betrieb genommen, wie in Teil I beschrieben. Für Messungen an siedenden Stoffgemischen wurde sie durch Einbau von Probenahmeschleusen umgerüstet und dabei durch Einbau eines neuen Kühlkreislaufs und verbesserter Temperaturmesstechnik sowie durch Automatisierung des Betriebes und der Messdatenerfassung qualitativ verbessert, wie in Teil II beschrieben. Teil III dokumentiert die erarbeitete, für das Gemischsieden erforderliche gaschromatographische Analysentechnik.

Für die finanzielle Unterstützung dieses Forschungsvorhabens sind wir dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie zu Dank verpflichtet.

## Autoren

**Prof. Dr.- Ing. Josef Schmadl**

**Dipl. -Ing. Jens-Uwe Gerking**

Technische Fachhochschule Wildau

Technikum für Thermische Verfahrenstechnik, Haus 8

Tel. (0 33 75) 508-110

Fax (0 33 75) 508-238

E-Mail: jschmadl@igw.tfh-wildau.de