

Druckabhängige Untersuchungen der Verdampfung von Flüssigkeiten mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC)

Dr. Ekkehard Füglein und Dr. Stefan Schmörlzer

Einleitung

Mit Hilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) ist sowohl die Bestimmung von Phasenumwandlungstemperaturen, als auch die Quantifizierung der Umwandlungsenthalpien möglich. Normalerweise werden die Proben in einem Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel und unter Atmosphärendruck in einem konstanten Spülgasstrom analysiert.

Mit modifizierten Apparaturen, bei denen die Messzelle in einem Autoklaven untergebracht ist (einer sogenannten Druck-DSC), sind darüberhinaus auch Untersuchungen in einem erweiterten Druckbereich zwischen 5 kPa und 15 MPa möglich [1]. In der vorliegenden Arbeit werden Flüssigkeiten hinsichtlich des Verdampfungsverhaltens in diesem Druckbereich analysiert.

Da das Verdampfen von Flüssigkeiten vor Erreichen der Siedetemperatur sowie das Flüssig-Gas-Gleichgewicht während des Siedens kritische Parameter sind, die die Reaktion und die spätere Auswertung negativ beeinflussen können, kamen für diese Untersuchungen spezielle Tiegel zum Einsatz. Gute Erfahrungen wurden mit einem verpressbaren Aluminium-

tiegel gemacht, dessen Deckel ein kleines definiertes Loch mit einem Durchmesser von 50 µm aufweist.

Die Antoine-Gleichung in der nachfolgenden Formel beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Sättigungsdampfdruck einer reinen Substanz und der Temperatur:

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C + T}$$

Dabei bezeichnet P den Druck in bar, T die Temperatur in K und die Variablen A, B und C sind stoffspezifische Parameter. Diese können jedoch nicht den gesamten Verlauf der Siedepunktkurve einer Substanz beschreiben. Für den Bereich zwischen Tripelpunkt und kritischem Punkt existieren daher mehrere Parametersätze.

Die nachfolgende Tabelle fasst für die hier untersuchten Flüssigkeiten Wasser, Cyclohexan, Essigsäureethylester und Isopropanol den Gültigkeitsbereich der verwendeten Literaturdaten zusammen:

Substanz	Temperaturbereich [K]	Temperaturbereich [°C]	A	B	C
H ₂ O	313 ... 385	40 ... 112	6,1680	1397,2	-48,097
C ₆ H ₁₂	323 ... 523	50 ... 250	4,1398	1316,5	-35,581
C ₄ H ₈ O ₂	288 ... 348	15 ... 75	4,2280	1245,7	-55,189
C ₃ H ₈ O	395 ... 508	122 ... 235	4,5779	1221,4	-87,474

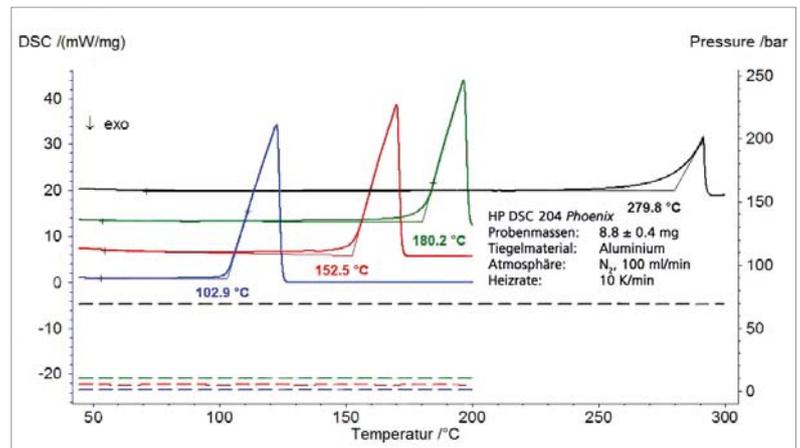
Tab. 1. Temperaturbereich und Koeffizienten der Antoine-Gleichung [3, 4, 5]

APPLICATION NOTE Druckabhängige Untersuchungen der Verdampfung von Flüssigkeiten mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC)

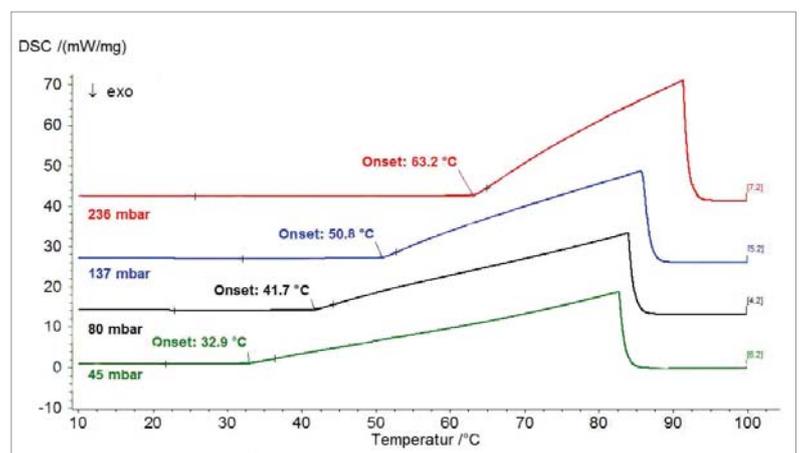
Ergebnisse

Wasser

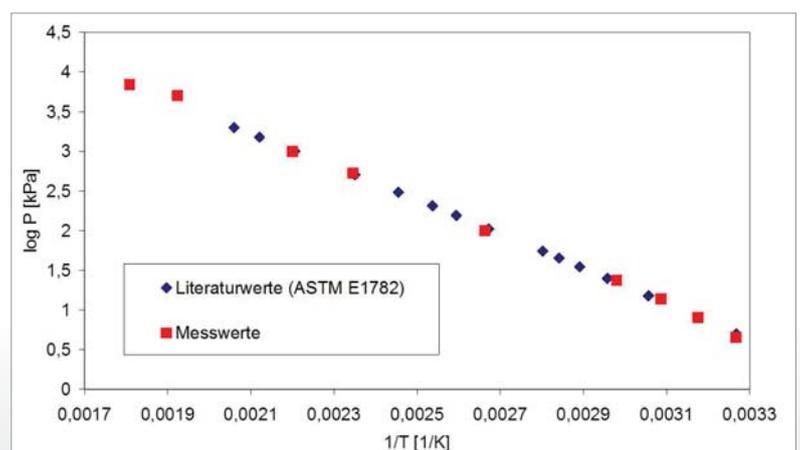
Die Resultate der Untersuchung von destilliertem Wasser sind für den Druckbereich oberhalb Atmosphärendruck (gestrichelte Linien) in Abbildung 1 und für den Druckbereich zwischen 45 mbar und 236 mbar in Abbildung 2 dargestellt. Abbildung 3 zeigt die gute Übereinstimmung der Literaturdaten, entnommen aus ASTM E1782 [2], mit allen ermittelten Messwerten.



1 Siedeverhalten von Wasser (1 bar (blau), 5 bar (rot), 10 bar (grün) und 70 bar (schwarz))



2 Siedeverhalten von Wasser (45 mbar (grün), 80 mbar (schwarz), 137 mbar (blau), 236 mbar (rot))

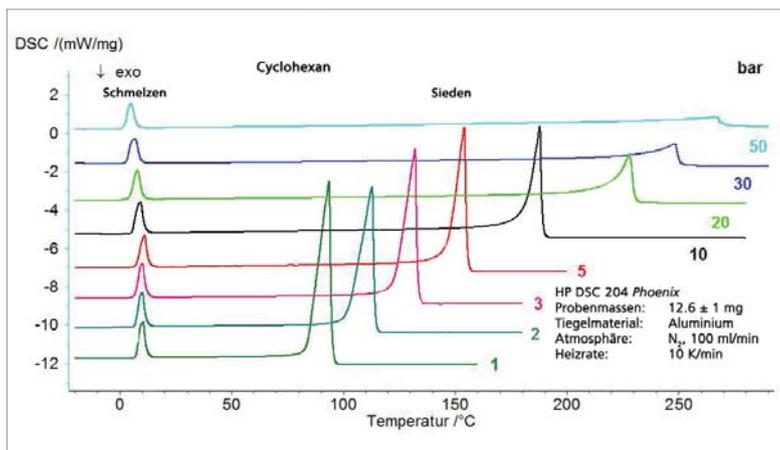


3 Siedepunktkurve von Wasser entsprechend der Antoine-Gleichung [2]

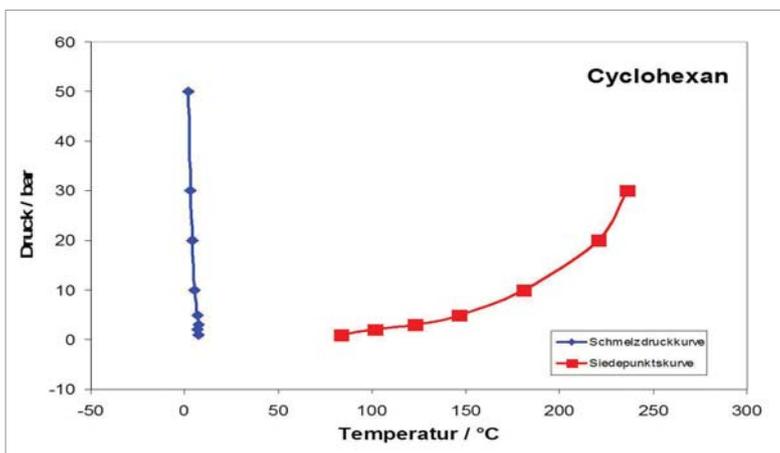
APPLICATIONNOTE Druckabhängige Untersuchungen der Verdampfung von Flüssigkeiten mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC)

Cyclohexan

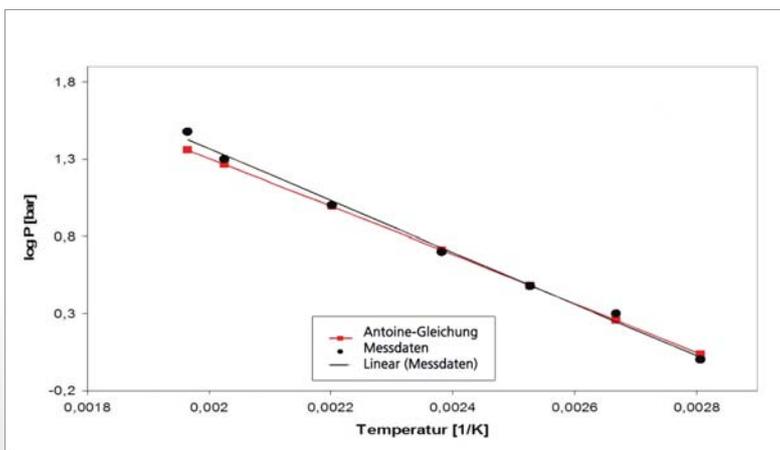
Für Cyclohexan schließen die Ergebnisse im Temperaturbereich zwischen -20 °C und 300 °C (Abb. 4) neben dem Sieden auch das Schmelzen ein. Daraus ergibt sich der Ausschnitt des Phasendiagramms für Cyclohexan, der in Abbildung 6 dargestellt ist. Abbildung 5 zeigt den Vergleich mit den Literaturdaten [3].



4 Siedeverhalten von Cyclohexan (1 bis 50 bar)



5 Ausschnitt aus dem Phasendiagramm von Cyclohexan

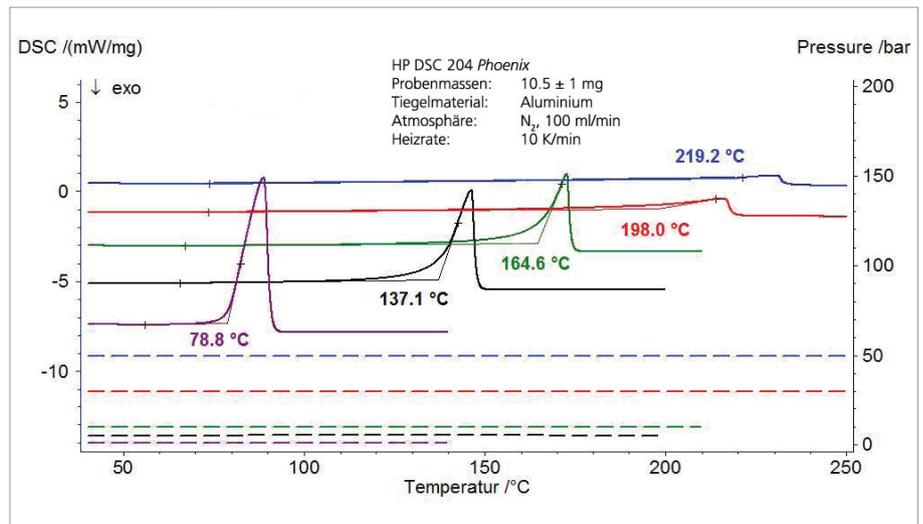


6 Siedepunktkurve von Cyclohexan entsprechend der Antoine-Gleichung [3]

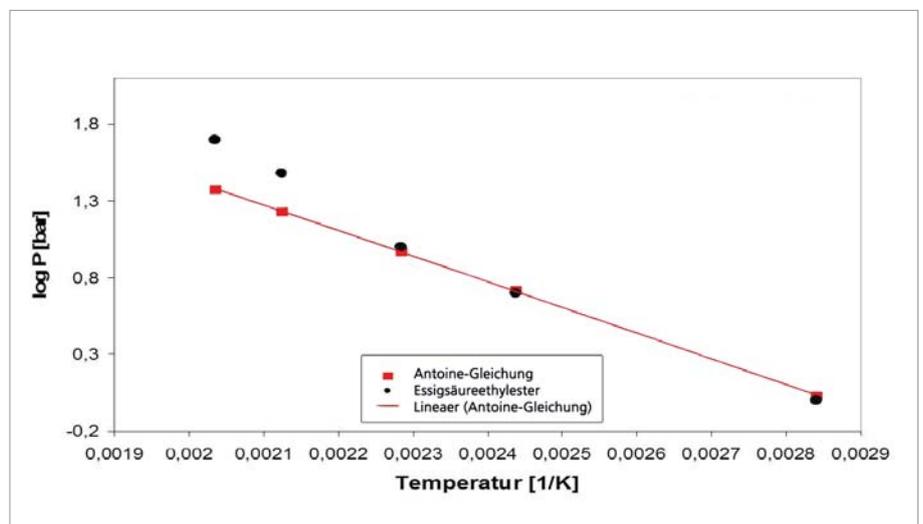
APPLICATIONNOTE Druckabhängige Untersuchungen der Verdampfung von Flüssigkeiten mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC)

Essigsäureethylester

Die Ergebnisse für Essigsäureethylester sind in den Abbildungen 7 und 8 gezeigt. Die Literaturwerte sind hier jedoch extrapolierte Werte, da sich der Gültigkeitsbereich der Antoine-Gleichung aus [4] auf das Intervall zwischen 15 °C und 75 °C (288 K bis 348 K, entspricht reziproken Temperaturwerten von 0,00347 bis 0,00287) beschränkt.



7 Siedeverhalten von Essigsäureethylester (Druckkurven: gestrichelte Linien)

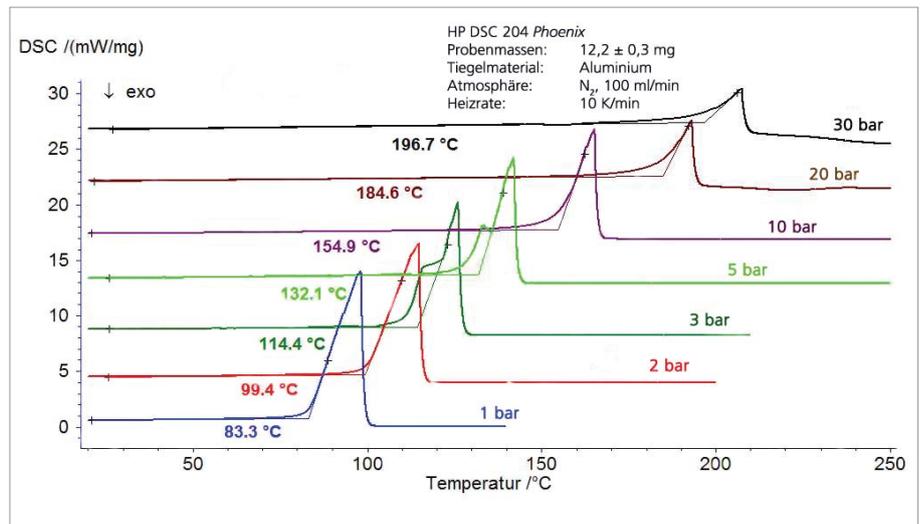


8 Siedepunktskurve von Essigsäureethylester entsprechend der Antoine-Gleichung [4]

APPLICATIONNOTE Druckabhängige Untersuchungen der Verdampfung von Flüssigkeiten mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC)

Isopropanol

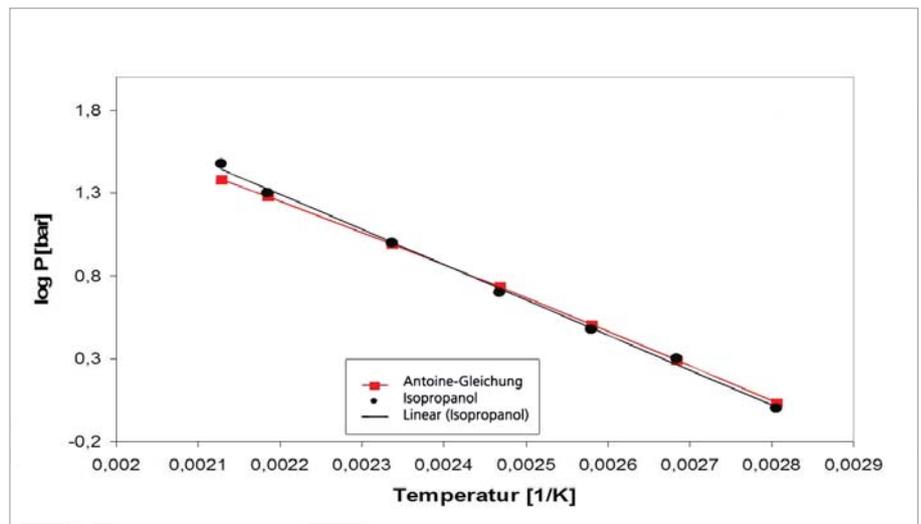
Die Abbildungen 9 und 10 zeigen die Messergebnisse und den Literaturvergleich [5] für Isopropanol.



9 Siedeverhalten von Isopropanol

Zusammenfassung

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) verbunden mit der Möglichkeit der Variation des Drucks innerhalb der Messzelle erlaubt die Untersuchung der Druckabhängigkeit von Phasenumwandlungen. Für den Übergang flüssig-gasförmig entsprechen die Ergebnisse der untersuchten Substanzen Wasser, Cyclohexan, Essigsäureethylester und Isopropanol sehr gut den Literaturdaten.



10 Siedepunktskurve von Isopropanol entsprechend der Antoine-Gleichung [5]

Literatur

- [1] E. Füglein, D. Walter, „Dehydration of lanthanum hydroxide as a function of pressure“. Proceedings of the 1st Czech-Hungarian-Polish-Slovakian Thermoanalytical Conference 2007, Sopron, Hungary, 139.
 [2] American Society for Testing and Materials, ASTM E1782–98.
 [3] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
 W. J. Kerns, R. G. Anthony, P. T. Eubank, Volumetric Properties of Cyclohexane Vapor, AIChE Symp. Ser., 1974, 70, 140, 14-21.
 [4] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

- J. Polak, I. Merti, Saturated Vapour Pressure of Methyl Acetate, Ethyl Acetate, n-Propyl Acetate, Methyl Propionate, and Ethyl Propionate, Collect. Czech. Chem. Commun., 1965, 30, 3526-3528.
 [5] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
 D. Ambrose, R. Townsend, Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds. Part 9. The Critical Properties and Vapour Pressures, above Five Atmospheres, of Six Aliphatic Alcohols, J. Chem. Soc., 1963, 3614-3625.