

# 1 Stoff- und p,v-T-Daten der Reinstoffe

Die Berechnungsmethoden in der Verfahrenstechnik sind in den letzten Jahren, insbesondere durch die Einführung der Prozesssimulation wie z.B. CHEMCAD, immer leistungsfähiger geworden. Damit haben viele Lehrinhalte nicht immer mithalten können. Daher soll dieses Buch Berechnungsmethoden der Verfahrenstechnik an ausgewählten Beispielen vorstellen.

## 1.1 Wasserdampftafel nach IAPWS-IF97

Die Stoffdaten von Wasser und Wasserdampf sind für viele Anwendungen in der Verfahrenstechnik die wichtigsten Daten überhaupt. Seit vielen Jahren diente dazu das bekannte Tabellenwerk VDI-Wasserdampftafel von Dr. Koch und Prof. Dr. E. Schmidt, 1956, 4. Auflage, Springer Verlag. Die darin verwendeten Berechnungsmethoden wurden oft in programmierbaren Taschenrechnern wie HP41 oder TI99 programmiert und für den täglichen Bedarf angewandt. Sie lassen sich auch heute noch leicht in Excel und VBA verwenden.

In 2000 gab es eine CD unter dem Titel Wasser und Wasserdampf von Wagner, Span und Bonsen der Ruhr-Universität Bochum, Springer Verlag. Darin wurden die Berechnungen nach IAPWS-IF97 durchgeführt. Die Programmiersprache war Fortran. Diese CD wird nicht mehr vertrieben. Auf der Website der Ruhr-Universität Bochum findet man das Angebot von Prof. Dr. Wagner, Dateien für Excel erwerben zu können.

Nachstehend werden mehrere Methoden miteinander in der Excel-Datei Wasser-Dampf2017.xlsm verglichen, und zwar die Methoden von Prof. Dr. Kümmel, FH Lübeck, 2006, IAPS 1984, Prof. Dr. Wagner, Ruhr-Universität Bochum, Wasser und Wasserdampf, IAPS-IF97 und CHEMCAD, American Steam Table.

IAPS steht für International Association for the Properties of Water and Steam. IF97 bedeutet Industrieformulierung für Wasser und Wasserdampf 1997 (vgl. Abb. 1.1).

		Bereichen												
Temperatur [°C]		IAPS-1984 Dichte [kg/m³]	IAPS-1984 Dichte [kg/m³]	IAPS-1984 Sättigung Temperatur [°C]	IAPS-1984 Sättigung Druck [bar]	IAPS-1984 Sättigung Enthalpie [kJ/kg]	IAPS-1984 Sättigung Enthalpie [kJ/kg]	IAPS-1984 Sättigung Enthalpie [kJ/kg]	IAPS-1984 Sättigung Enthalpie [kJ/kg]	IAPS-1984 Sättigung Enthalpie [kJ/kg]	IAPS-1984 Sättigung Enthalpie [kJ/kg]			
		Dichte [kg/m³]	Dichte [kg/m³]	Sättigung Temperatur [°C]	Sättigung Druck [bar]	Sättigung Enthalpie [kJ/kg]	Sättigung Enthalpie [kJ/kg]	Sättigung Enthalpie [kJ/kg]	Sättigung Enthalpie [kJ/kg]	Sättigung Enthalpie [kJ/kg]	Sättigung Enthalpie [kJ/kg]			
1	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
2	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
3	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
4	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
5	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
6	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
7	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
8	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
9	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
10	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
11	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
12	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
13	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
14	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
15	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
16	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
17	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
18	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
19	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
20	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
21	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
22	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			
23	999,9999	9,999999	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02	1,22110E-02			

**Abb. 1.1.** Wasser und Wasserdampf nach IAPS, IF97 und CHEMCAD – hier eine Übersichtdarstellung. Für genaue Darstellung siehe bitte entsprechende Excel-Datei.

Berechnung von Stoffdaten und Phasengleichgewichten mit Excel-VBA, 1. Aufl.  
Shichang Wang und Wolfgang Schmidt.

© 2021 Wiley-VCH GmbH. Published 2020 by Wiley-VCH GmbH.

## 2 | 1 Stoff- und p,v-T-Daten der Reinstoffe

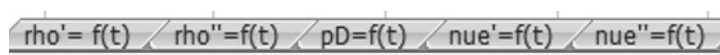
In Spalte A befindet sich die Temperatur in °C. In B-F befinden sich die Berechnungen nach Prof. Kümmel IAPS 1984, in Spalte B befindet sich die Wasserdichte in kg/m³ nach IAPS–1984,

In C die Sattedampfdichte in kg/m³, in D der Sättigungsdampfdruck in Pa, in E die kinematische Viskosität von Wasser in m²/s, in F die kinematische Viskosität des Sattedampfes in m²/s. Diese VBA-Funktionen sind aktiv und können mit der Schaltfläche „Berechnen“ ausgeführt werden.

In G-J befinden sich die Ergebnisse aus der o.g. CD, in G befindet sich die Wasserdichte in kg/m³ nach IF97-DBPT, H die Enthalpie des Wassers in kJ/kg•K nach IF97-HBPT, in I die Entropie des Wassers in kJ/kg.K nach IF97-SBPT, in J die spezifische Wärmekapazität des Wassers in kJ/kg.K nach IF97-CPBPT.

In K befindet sich die Berechnung des Dampfdrucks mit dem Fortran-Programm Dampfdruck aus der o.g. CD, in VBA konvertiert.

Des Weiteren werden in 5 Tabellen Grafiken erstellt, und zwar aus den in den Spalten B-F dargestellten Daten.



In den Spalten P–S werden die Dampfdruckergebnisse von CHEMCAD 6.5 wiedergegeben.

Ein Vergleich der Dampfdruckdaten bei 120 °C aus D13, M13 und nach Koch mit K13 erfolgt in den Zeilen 25–27 (für ausführliche Darstellung siehe bitte entsprechende Excel-Datei).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
25	Vergleich bei 120°C	IAPS 1984		1,984020 bar				120°C	Koch	1,985355 bar		CHEMCAD	1,986650	1,984E+30	1,986E+00 bar
26	IF97 bar	IF97		1,986654 bar					IF97	1,986654 bar		IF 97	1,986654	1,986654	1,986654 bar
27	Differenz %		Differenz	0,001588 %					Differenz	0,005338 %		Differenz	0,000251	0,002553	0,002366 %

In K13 befindet sich der Dampfdruck nach IF97. Die Differenz mit IAPS 1984 beträgt 0,092% (D27), der mit Koch 0,065% (J27) und der mit CHEMCAD erwartungsgemäß 0,0020% (M27). Letzterer ist deshalb so klein, weil in CHEMCAD IF97 verwendet wird. Die Abweichungen von IF97 zu IAPWS 1984 und Koch sind so gering, dass sie in den meisten Fällen für verfahrenstechnische Anwendungen zu vernachlässigen sein dürften.

Die Dampfdruckdaten in CHEMCAD nach DIPPR (N) weichen um 0,0023 % und die nach Antoine (O) um 0,023 % von den IF97-Daten ab. Die DIPPR-Methode bietet in CHEMCAD weitere Stoffeigenschaften für Wasser und Wasserdampf. Damit lässt sich leicht ein Vergleich mit den oben erwähnten Berechnungsmethoden durchführen.

Die Berechnungen in B-F (IAPWS 1984) und in K (CD) werden in VBA durchgeführt. Um zu dieser VBA-Berechnung zu gelangen, muss man Alt + F11 eingeben. Unter Module findet man



Dies sind einzelne Berechnungsfunktionen. Wählt man „Berechnen“ gelangt man zu

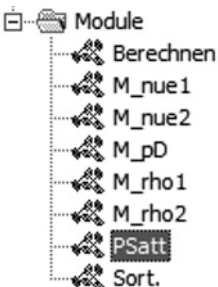
```
Sub Berechnung()
'Knopf "Neu berechnen", Aufrufen der einzelnen Berechnungsmodule
'Ergebnisse werden in die Tabelle und in die Grafik geschrieben

    Dichte_Wasser
    Dichte_Sattdampf
    Dampfdruck
    Viskosität1
    Viskosität2

End Sub
```

Dies ist das Programm, welches ausgeführt wird, wenn man auf „Berechnen“ klickt. Darin werden mehrere Unterprogramme wie z.B. Dampfdruck ausgeführt. Jedes Unterprogramm füllt die Tabelle auf und stellt Daten für die Grafik zur Verfügung.

Am Beispiel Dampfdruck soll dies näher erläutert werden.



In dem nachstehenden Programm Dampfdruck werden die Temperaturen in A gelesen und daraus der Dampfdruck mit der Funktion  $pD(T)$  berechnet. Dies geht im Detail aus den Kommentaren hervor. Die Ergebnisse werden sowohl in die Tabelle nach D als auch in die Grafik geschrieben.

#### 4 | 1 Stoff- und p,v-T-Daten der Reinstoffe

```

Sub Dampfdruck()
'Berechnen des Dampfdrucks und Übertragung in die Grafiktabelle "pD=f(T)"
Columns("A:A").Select
M = Application.Count(Columns("A:A")) 'berechnet die letzte Datenzeile (22)
For i = 2 To M + 1 'i = 2 ...
    Range("A" & i).Select 'wählt i. Zelle in A = aktive Zelle
    a = pD(ActiveCell.Value) 'berechnet a=pD mit der Temperatur in der
    ActiveCell.Offset(0, 3).Activate 'Schreibt Ergebnisse nach D
    ActiveCell.FormulaR1C1 = a
Next i
Sheets("pD=f(t)").Select 'Wählt Tabelle
    With ActiveChart.SeriesCollection(1) 'Öffnet Grafikdat.
        .XValues = Sheets("Tabelle1").Range("A2:A" & M + 1) 'schreibt Tempera
        .Values = Sheets("Tabelle1").Range("D2:D" & M + 1) 'schreibt Dampfdr
    End With
Sheets("Tabelle1").Select 'Wählt Tabelle1
End Sub

Function pD(T) As Double
    Const a1 = -7.85823, a2 = 1.83991, a3 = -11.7811
    Const a4 = 22.6705, a5 = -15.9393, a6 = 1.77516
    Const Tc = 647.14 'K'
    Const rhoc = 322 'kg/m³'
    Const Pc = 22064000 'Pa'
    Dim Tau, Teta, u_b As Double
    T = T + 273.15
    Teta = T / Tc
    u_b = Tc / T
    Tau = 1 - Teta
    pD = Pc * Exp(u_b * (a1 * Tau + (a2 * Tau ^ 1.5) + (a3 * Tau ^ 3) + _
    (a4 * Tau ^ 3.5) + (a5 * Tau ^ 4) + (a6 * Tau ^ 7.5)))
End Function

```

Natürlich kann man die Funktion pD in Excel wie üblich direkt benutzen. Dies befindet sich in D31.

Die in K dargestellten Ergebnisse wurden aus der o.g. CD entnommen und von Fortran in VBA konvertiert.



```

Public Function psattn(ts)
'Berechnen des Wasserdampfdrucks nach IF97
'aus CD Wasser und Wasserdampf 2000 in Fortran
ts = ts + 273.15
a1 = 1167.0521452767
a2 = -724213.16703206
a3 = -17.073846940092
a4 = 12020.82470247
a5 = -3232555.0322333|
a6 = 14.91510861353 * 2
a7 = -4823.2657361591 * 2
a8 = 405113.40542057 * 2
a9 = -0.23855557567849
a0 = 650.17534844798

y = ts + a9 / (ts - a0)
b = a5 + y * (a4 + y * a3)
c = a8 + y * (a7 + y * a6)
ps = c / (Sqr(b * b - ((a1 + y) * y + a2) * c * 2#) - b)
ps = ps * ps
psattn = ps * ps * 10

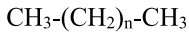
'Genauigkeitsprüfung
'all = a1 + 0.00000000001
End Function

```

Die Funktion psattn kann ebenfalls direkt in Excel verwendet werden, wie in K21 gezeigt. Wenn man Wasser- und Wasserdampfdaten in Excel berechnen will, kann man entweder die in dem 2000 erschienenen o.g. CD-Fortran-Programm nach VBA konvertieren oder die komplette Exceldatei auf den neuesten Stand bei Prof. Wagner (Webseite Ruhr-Universität Bochum) erwerben.

## 1.2 Inkrementenmethode von Joback

Die Joback-Inkrementmethode (siehe Datei „jobackmod, ex-03\_07\_group\_contribution,“) ist eine von vielen Inkrementmethoden, auch Gruppenbeitragsmethoden genannt, deren Ziel darin besteht, Stoffdaten aus der Struktur eines Moleküls auf einfache Weise zu berechnen. Dabei steht im Vordergrund die Erfahrung, dass sich Stoffdaten von Molekülen einfacher homologer Reihen mit guter Näherung linear berechnen lassen. Eine solche homologe Reihe stellen die linearen Alkanen in Bezug auf die CH<sub>2</sub>-Gruppe dar. Die allgemeine Formel der Alkane lautet.



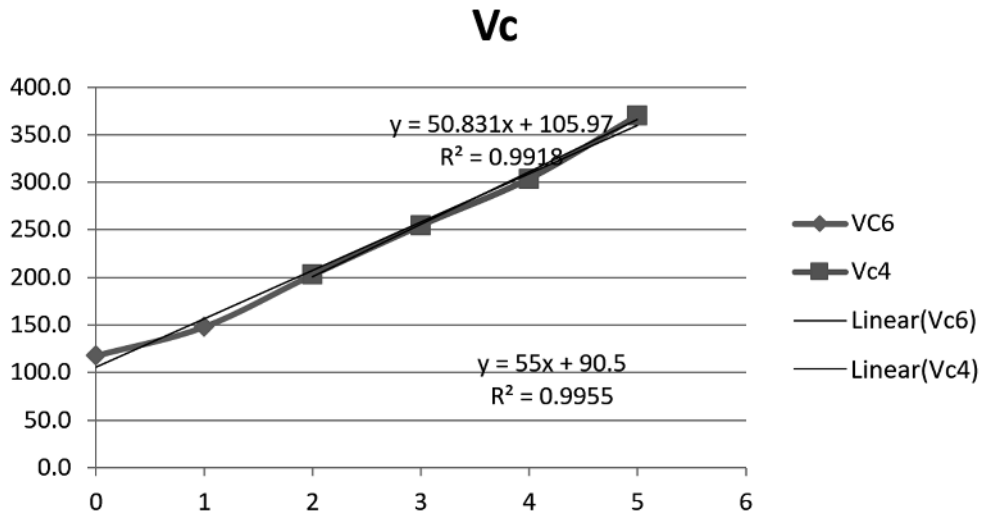
Am Beispiel des kritischen Volumens V<sub>c</sub> der Alkane lässt sich das Joback-Prinzip leicht erklären. Wir entnehmen dem VDI-Wärmeatlas das kritische Volumen von Alkanen und stellen dieses in Abhängigkeit der C-Atome dar. Dazu verwenden wir die Exceldatei jobackmod.xlsm und darin die Tabelle VDI-WA (vgl. Abb. 1.2).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Stoffdaten aus VDI Wärmeatlas											
2												
3	Daten von N-Alkanen											
4					AN	MG	Tb	Tc	pc	Vc	Tm	Tm CHEMCAD
5			Summenfor	Strukturformel	Atomzahl	Molgewicht	Siedepunkt	krit. Temper	krit. Druck	krit. Volume	Schmelztempearatur	
6						g/mol	K	K	bar,a	cm <sup>3</sup> /mol	K	
7	0 Methan	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>		5	16,043	111,5	190,4	45,0	112,0	90,7	90,7
8	1 Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>									
9	2 Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>									
10	3 N-Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>									
11	4 N-Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>									
12	5 N-Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>									

Tabellenausschnitt zur Anschauung. Detaillierte Information siehe entsprechende Excel-Datei.

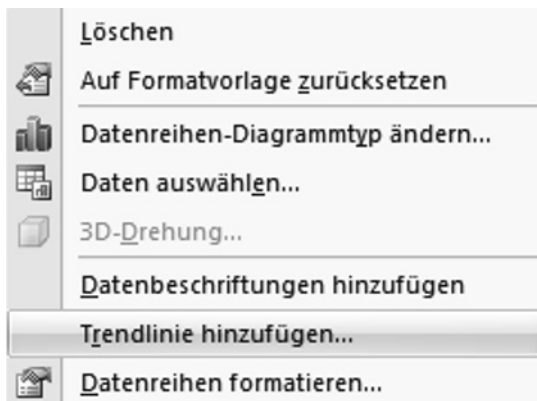
**Abb. 1.2.** Alkane in Tabelle VDI-WA in jobackmod.xlsm

Als Ergebnis erhalten wir die nachstehende Grafik (vgl. Abb. 1.3).

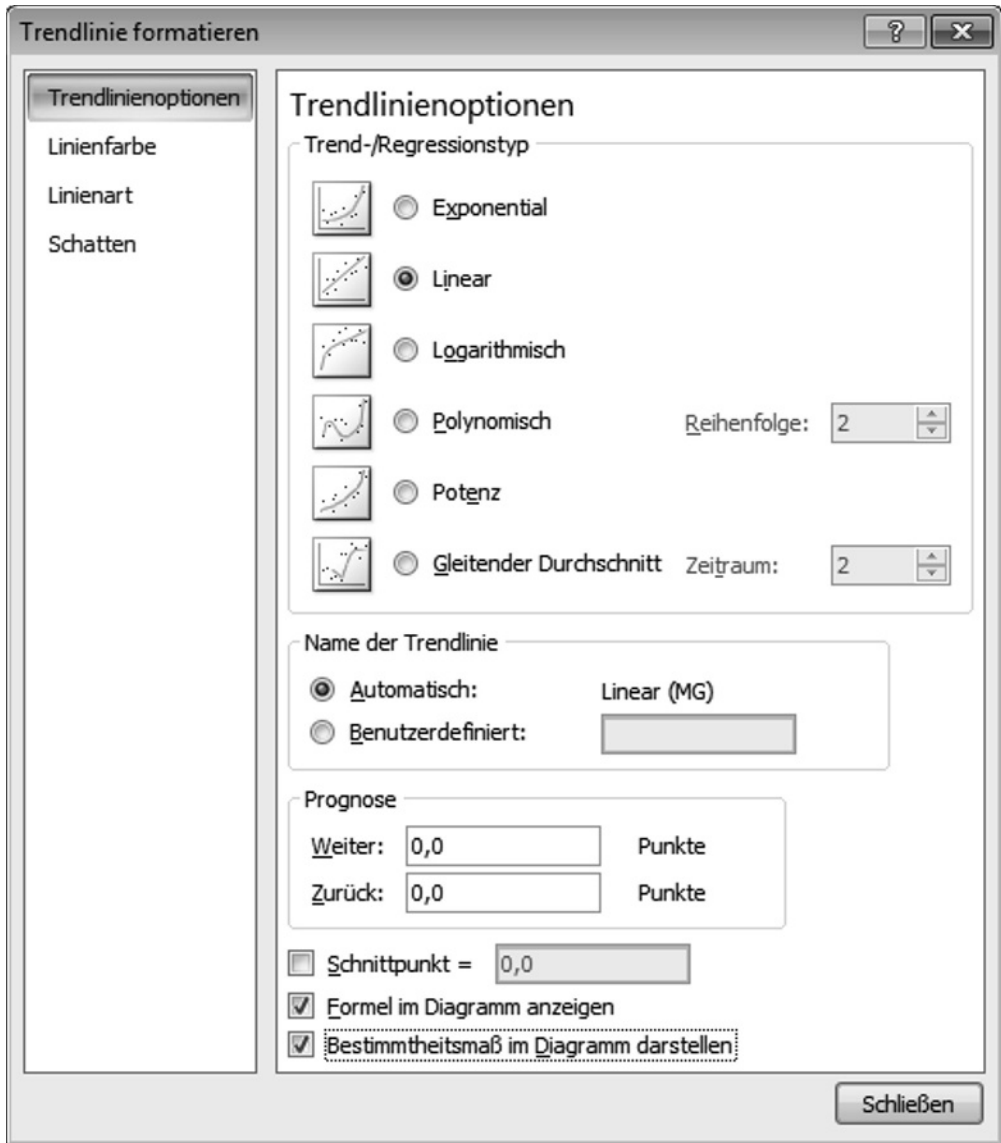


**Abb. 1.3.** Kritisches Volumen von Alkanen als Funktion der C-Atome

Auf der Horizontalen ist die Anzahl der C-Atome und auf der Vertikalen das kritische Volumen V<sub>c</sub> dargestellt. Die Trendlinie ist mit Anklicken der Grafik mit der rechten Maustaste wie folgt auszuwählen (vgl. Abb. 1.4 und Abb. 1.5).

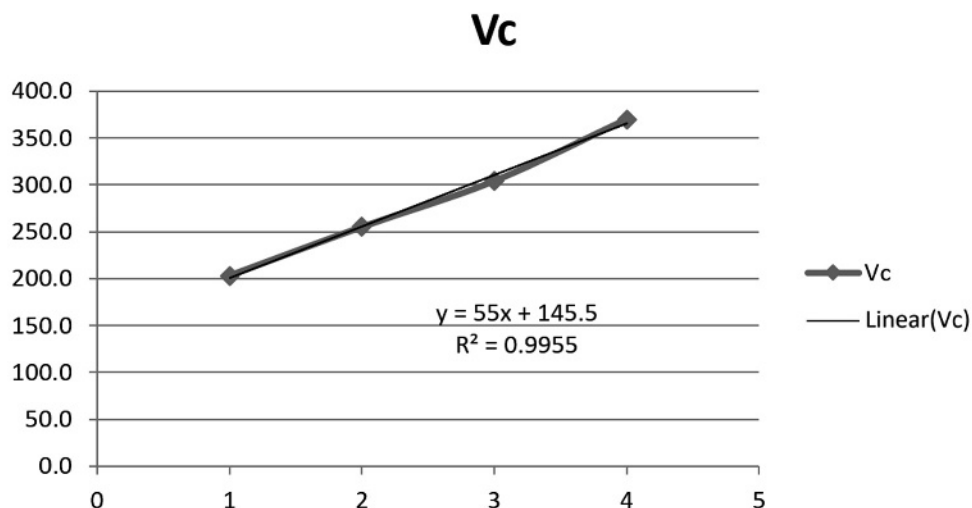


**Abb. 1.4.** Auswahl der Trendlinie



**Abb. 1.5.** Auswahl der Parameter der Trendlinie

Die Kurve VC6 stellt alle 6 Alkane dar, während die Kurve Vc4 nur die 4 Alkane ab Propan darstellt. Letztere ist auffällig linear, während die erstere bei Methan und Ethan Abweichungen zeigt. Die homologe Reihe beginnt mit  $n = 1$  (Anzahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppen) erst bei Propan. Daher betrachten wir nur diese Alkane und stellen das kritischen Volumen  $V_c$  ab Propan in Abhängigkeit von  $n$ , also der Anzahl  $\text{CH}_2$ -Gruppen, dar und erhalten die nachstehende Grafik (vgl. Abb. 1.6).



**Abb. 1.6.** Kritisches Volumen  $V_c$  als Funktion von  $n$  in  $(CH_2)_n$  in Tabelle VDI-WA in joback-mod.xlsm

Die Abhängigkeit des kritischen Volumens  $V_c$  von  $n$  ist nahezu linear, was durch das Bestimmtheitsmaß = 0,9955 ausgedrückt wird. Die Funktionsgleichung lautet daher

$$V_c = 145,5 + 55n. \quad (1.1)$$

Wie man der Joback-Tabelle entnehmen kann, lautet die original Joback-Funktion zur Berechnung des kritischen Volumens  $V_c$ , bezogen nur auf die  $CH_2$ -Gruppen

$$V_c = 17,5 + 56n. \quad (1.2)$$

Zählt man die Joback-Daten beider  $CH_3$ -Gruppen eines Alkans mit 2 mal 65 dem Wert 17,5 hinzu, erhält man für die Formel der Alkane  $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$

$$V_c = 147,5 + 56n. \quad (1.3)$$

Damit erhalten wir nahezu exakt die obige Joback-Gleichung. Umgekehrt hätte man auch aus der o.g. Funktionsgleichung

$$V_c = 145,5 + 55n \quad (1.4)$$

den Wert 145,5 um 17,5 verringert und daraus 128 erhalten und dieses Ergebnis beiden  $CH_3$ -Gruppen zuordnen können. Damit hätte man pro  $CH_3$ -Gruppe den Inkrementwert 64 erhalten. Joback verwendet den  $CH_3$ -Inkrementwert 65.

Dieses Beispiel zeigt das Grundprinzip der Joback-Methode. Diese Vorgehensweise lässt sich auf alle Inkrementgruppen anwenden.

Würde man nun statt der Alkane eine andere homologe Reihe wie z.B.  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$  betrachten, ergäben sich andere  $\text{CH}_2$ -Inkrementwerte. Die nachstehende Tabelle zeigt das kritische Volumen von aliphatischen Alkoholen (vgl. Abb. 1.7).

68	Alkohole	kritisches Volumen				
69					(CH <sub>2</sub> )n	V <sub>c</sub>
70						cm <sup>3</sup> /mol
71	1 Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> OH	1	167,1	
72	2 n-Propanol		CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	2	219	
73	3 n-Butanol		CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	3	275	
74	4 n-Pentanol		CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	4	326	

Abb. 1.7. Daten der Alkohole in Tabelle VDI-WA in jobackmod.xlsm

Daraus erhalten wir die folgende Grafik (vgl. Abb. 1.8).

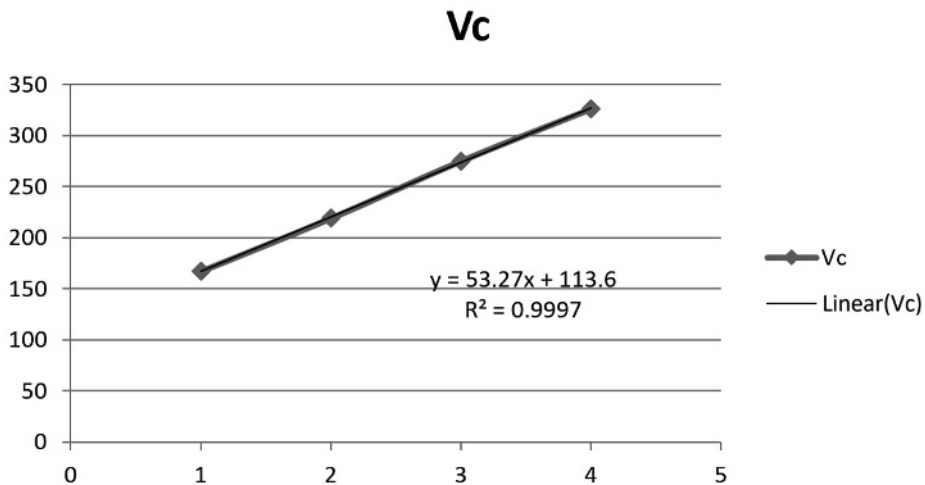


Abb. 1.8. Kritisches Volumen  $V_c$  bei Alkoholen in Tabelle VDI-WA in jobackmod.xlsm

Die Regressionsfunktion (Trendlinie) lautet

$$V_c = 113,6 + 53,27n \quad (1.5)$$

Das Bestimmtheitsmaß beträgt 0,9997, ist also sehr hoch.

Hier ist der CH<sub>2</sub>-Inkrementwert = 53,27, d.h. geringer als bei den Alkanen mit 55. Der Inkrementwert für die beiden Endgruppen CH<sub>3</sub> + OH ergibt sich analog zur vorherigen Berechnung zu

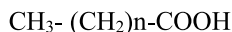
$$113,6 - 17,5 = 96,1 \quad (1.6)$$

Davon wird der oben berechnete CH<sub>3</sub>-Inkrementwert 64 abgezogen

$$96,1 - 64 = 32,1 \quad (1.7)$$

und wir erhalten den Inkrementwert der OH-Gruppe. Joback rechnet mit dem OH-Inkrementwert 28.

Dass bei aliphatischen Alkoholen der CH<sub>2</sub>-Inkrementwert 53,27 statt wie bei den Alkanen 55 beträgt, lässt sich auf den Einfluss der OH-Gruppe zurückführen, welche eine CH<sub>3</sub>-Gruppe ersetzt. Ebenso könnten wir nun die homologe CH<sub>2</sub>-Reihe bei aliphatischen Carbonsäuren betrachten.



Die COOH-Gruppe besteht aus den Inkrementen >C=O und –OH.

Diese Betrachtung könnte nahezu beliebig fortgesetzt werden und wir erhielten CH<sub>2</sub>-Inkrementwerte für diverse homologe Molekülreihen, also Alkane, aliphatische Alkohole, aliphatische Carbonsäuren usw. Damit würde in Bezug auf die CH<sub>2</sub>-Gruppe eine erheblich höhere Genauigkeit erzielt werden als dies mit dem konstanten CH<sub>2</sub>-Inkrementwert von 56 möglich ist.

Natürlich gilt diese Betrachtung nicht nur für die CH<sub>2</sub>-Gruppe, sondern für alle Gruppen. Im Prinzip ist der Inkrementwert einer Gruppe in zweiter Näherung von seiner Nachbargruppe abhängig. Damit ergeben sich binäre und höhere kombinierte Inkrementgruppen. Der Rechenaufwand wird dadurch erhöht und die manuelle Benutzung erschwert. Ohne Programm wäre dieser Aufwand kaum realisierbar, außerdem fehlen z.Z. noch die Daten dazu.

Die Joback-Methode gilt als eine der besten linearen Inkrementnäherungsmethoden zur Berechnung des Siedepunktes T<sub>b</sub>, des Schmelzpunktes T<sub>m</sub>, der kritischen Temperatur T<sub>c</sub>, dem kritischen Druck P<sub>c</sub>, dem kritischen Volumen V<sub>c</sub>, der Standardbildungsenthalpie H<sub>f</sub>, der Gibbs'schen Bildungsenergie G<sub>f</sub>, der spezifischen Wärmekapazität des idealen Gases C<sub>p</sub>, der Verdampfungsenthalpie H<sub>v</sub>, der Schmelzenthalpie H<sub>m</sub> sowie der Flüssigviskosität η.

Die Anwendung der Joback-Methode lässt sich in Excel relativ einfach gestalten (vgl. Abb. 1.9). Dazu wurde die Excel-Datei jobackmod.xlsm erstellt, in der die öffentlichen Daten aus Wikipedia eingefügt und aufgearbeitet wurden.

## 12 | 1 Stoff- und p,v-T-Daten der Reinstoffe

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S		
1	Joback Tabelle aus <a href="https://de.wikipedia.org/wiki/Joback-Methode">https://de.wikipedia.org/wiki/Joback-Methode</a> entnommen																				
2	Beispiel Aceton																				
3		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
4	Gruppe	N	Z	MU	T <sub>1</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	H <sub>1</sub>	G <sub>1</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	H <sub>16</sub>	ne	nh		
5		Kritischer Punkt						Phasenübergangs- temperaturen		Bildungs- Std. Enthalpie		Gibbs		spez. Wärmekapazität Ideales Gas		Schmelz- enthalpien		Verdampfungs- enthalpien		Dynamische Fließviskosität	
6		Nicht-ringhaltige Gruppe																			
7	-CH <sub>3</sub>	2	4	15,00	0,0143	-0,0012	65,0000	23,5000	-5,1000	-76,4500	-43,9000	19,5000	-0,0000E+00	1,5300E-04	-9,6700E-08	0,9380	2,3730	148,2900	-1,7190		
8	-CH <sub>2</sub> -			16,00	0,0168	0,0000	68,0000	33,8000	-11,5700	-59,6400	-8,4300	0,8000	-8,0000E-03	6,6600E-06	-1,8000E-08	1,8800	2,2260	94,1600	-0,1990		
9	-CH-																1,8910	322,1500	1,1870		
10	-C<-																0,8360	473,6600	2,3070		
11	-CH2																1,7240	495,0100	-1,5390		
12	-CH-																2,2010	82,2800	-0,2420		
13	-C<-																2,1380	82,2800	-0,2420		
14	-C<-																2,6610	82,2800	-0,2440		
15	-CH																1,1550	82,2800	-0,2450		
16	-C<-																3,3070	82,2800	-0,2460		
17	Summen	2	8,000														4,7460	1096,5800	-3,4380		
18																					
19		Ring-haltige Gruppe																			
20	-CH <sub>2</sub> -(Ring)		3	14,00	0,0100	0,0025	48,0000	27,1500	7,7500	-26,8000	-9,6800	-6,0300	8,54E-02	-8,00E-06	-1,8000E-08	0,4900	2,3980	107,5100	-0,7980		
21	-CH-(Ring)		2	15,00	0,0122	0,0004	58,0000	21,7800	19,8800	8,6700	40,9900	-20,5000	1,62E-01	-1,60E-04	6,2400E-08	1,9400	1,9420	494,2900	1,2510		
22	-C<-(Ring)		1	16,00	0,0042	0,0061	27,0000	21,3200	60,1500	79,7200	87,8800	-90,9000	1,62E-01	-1,60E-04	6,9000E-07	1,3730	0,6440	394,3000	1,2510		
23	-C<-(Ring)		2	17,00	0,0062	0,0011	43,0000	26,7900	8,1900	2,0900	11,8000	-2,1400	5,74E-02	-1,60E-06	-1,3900E-08	1,1010	2,6440	299,6100	-0,7020		
24	-C<-(Ring)		1	18,00	0,0143	0,0008	32,0000	31,0100	37,0000	46,4300	54,0500	-6,2500	5,74E-02	-1,64E-06	6,7500E-08	2,3940	3,0550	245,7600	0,9120		
25	Summen	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
26																					
27		Halogen Jobackgruppe																			
28	-F		1	19,00	0,0111	-0,0057	27,0000	-0,0300	-15,7800	-251,9200	-247,1900	26,5000	-9,13E-02	1,91E-04	-1,0300E-07	1,3980	-0,6700	625,4500	-1,6320		
29	-Cl		1	35,50	0,0105	-0,0049	58,0000	38,1300	13,5500	-71,5500	-64,3100	33,3000	-9,63E-02	1,87E-04	9,9000E-08	2,5150	4,5320	625,4500	-1,6140		
30	-Br		1	80,00	0,0133	0,0057	71,0000	66,8600	43,4300	-29,4800	-38,0600	28,6000	1,36E-04	-7,45E-08	-7,4500E-08	3,6030	6,5820	738,9100	-0,0380		
31	-I		1	192,20	0,0068	-0,0034	97,0000	93,8400	21,0600	5,7400	32,1000		1,26E-04	-6,87E-08	-6,8700E-08	2,7240	9,5000	609,5500	-0,2240		
32	Summen	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
33																					
34		Sauerstoff Jobackgruppe																			
35	-OH (Alkohole)		2	17,00	0,0741	0,0112	28,0000	92,8800	44,4500	-208,0400	-189,2000	25,7000	1,26E-04	-6,87E-08	-9,8800E-08	2,4060	16,8260	2173,7200	-0,0570		
36	-OH (Phenol)		2	17,00	0,0240	0,0184	25,0000	76,3400	82,8300	-221,6500	-197,3700	-2,8100	-1,16E-04	4,94E-08	4,9400E-08	4,4900	32,4990	3018,1700	-7,3140		
37	-O- (Nicht-ring)		1	16,00	0,0168	0,0015	18,0000	22,4200	22,2300	-152,2200	-105,0000	25,5000	1,11E-04	-5,45E-08	-5,4500E-08	1,1880	2,4100	122,0500	-0,3660		
38	-O- (Ring)		1	16,00	0,0098	0,0048	13,0000	31,2200	23,0500	-138,1600	-98,2200	12,2000	-1,28E-02	6,03E-05	3,8500E-08	5,8790	4,6820	440,2400	-0,9330		
39	-C=O (Nicht-ring)		1	28,00	0,0380	0,0031	62,0000	76,5000	61,2000	-133,2200	-120,5000	6,4500	6,70E-02	-3,57E-05	2,8500E-09	4,1890	8,9720	340,3500	-0,9330		
40	-C=O (Ring)		2	28,00	0,0284	0,0028	35,0000	94,9700	75,9700	-164,5000	-126,1700	30,4000	8,29E-02	2,86E-04	1,3100E-07	1,1890	6,6450	340,3500	-0,3510		
41	-C(=O)- (Aldehyd)		3	29,00	0,0379	0,0030	82,0000	72,2400	36,9000	-162,0300	-143,4800	30,9000	-3,38E-02	1,60E-04	-9,8500E-08	1,1970	9,2910	340,3500	-1,7130		
42	-COOH (Säure)		4	57,00	0,0791	0,0077	89,0000	169,0900	155,5000	-426,7200	-387,8700	24,1000	4,27E-01	8,04E-05	6,8700E-08	11,0510	19,5370	1317,2300	-2,5780		
43	-COO- (Ester)		3	44,00	0,0481	0,0005	82,0000	81,1000	53,6000	-337,9200	-301,9500	24,5000	4,02E-02	4,02E-05	-4,5200E-08	6,9590	9,6310	483,8800	-0,9660		
44	-O (andere oben)		1	16,00	0,0143	0,0101	36,0000	10,5000	2,0800	-247,8100	-250,8300	6,8200	1,98E-02	1,17E-05	1,7800E-08	3,6240	5,9050	675,2400	-1,1400		
45	Summen	2	2,00	28,0000	0,0380	0,0031	82,0000	76,5000	61,2000	-133,2200	-120,5000	6,4500	6,7000E-02	-3,5700E-05	2,8500E-09	4,1890	8,9720	340,3500	-0,9330		
46																					
47		Stickstoff Jobackgruppe																			
48	-NH <sub>2</sub>		3	16,00	0,0243	0,0109	38,0000	72,2300	66,8900	-22,0200	14,0700	26,9000	-4,12E-02	1,64E-04	-9,7600E-08	1,1150	10,7880	107,5100	-0,7980		
49	-NH (Nicht-ring)		2	15,00	0,0239	0,0077	35,0000	50,1700	52,8600	52,4700	89,3900	-1,2100	7,62E-02	-4,85E-06	1,0500E-08	5,9990	6,4360	308,5200	-0,7990		
50	-NH (Ring)		2	15,00	0,0130	0,0114	29,0000	52,8200	103,5100	31,6500	75,6300	11,8000	-2,30E-02	1,07E-04	-4,2000E-08	7,4900	6,9300	109,5100	-0,3000		
51	-N (Nicht-ring)		1	14,00	0,0169	0,0074	9,0000	11,7400	48,8400	123,8400	163,1800	-31,1000	2,27E-01	-8,20E-04	1,4800E-07	4,7030	1,8960	110,5300	-0,8010		
52	-N (Nicht-ring)		1	14,00	0,0255	-0,0099	9,0000	74,6000	40,1400	29,6300	163,1600	-31,1000	0,03	0,03	1,4000E-07	4,7030	3,9350	111,5300	-0,8020		
53	-N (Ring)		1	14,00	0,0083	0,0076	34,0000	57,5500	68,4000	93,7000	119,6600	5,6900	-4,12E-02	1,23E-04	-8,0000E-08	3,6490	6,5260	112,5300	-0,0010		
54	-NH <sub>2</sub>		2	15,00	0,0015	0,0015	34,0000	83,0800	68,9100	99,7000	119,6600	5,6900	-4,12E-02	1,23E-04	-8,0000E-08	3,6490	6,5260	112,5300	-0,0010		
55	-CN		2	26,00	0,0496	-0,0021	91,0000	125,6600	59,8900	88,4300	89,2200	36,5000	-7,34E-02	1,84E-04	-1,0300E-07	2,4140	12,8510	154,5300	-0,8050		
56	-NO <sub>2</sub>		3	46,00	0,0437	0,0064	91,0000	152,5400	127,2400	-46,5700	-16,8300	25,9000	-3,74E-02	1,27E-04	-8,8800E-08	9,6790	36,7880	115,5300	-0,8060		
57	Summen	0	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000	0,0000	0,0000	0,00		

Tabellenausschnitt zur Anschauung Detaillierte Information siehe entsprechende Excel-Datei.

Abb. 1.9. Tabelle „Daten“ in jobackmod.xlsm, auszugsweise

Am Beispiel Aceton ist dort die Berechnung in der Tabelle „Daten“ ausgeführt. Aceton besteht aus 3 Gruppen 2 x CH<sub>3</sub> und >C=O.

In der Tabelle „Daten“ befindet sich in A8 die -CH<sub>3</sub>-Gruppe. In B8 wird eine 2 eingetragen, da die CH<sub>3</sub>-Gruppe im Aceton zweimal vorkommt. Damit werden die Inkremente der CH<sub>3</sub>-Gruppe zweifach berechnet. Die Inkremente befinden sich ab Spalte E.



	A	B	C	D	E	F	G
1	Joback Tabelle aus <a href="https://de.wikipedia.org/wiki/Joback-Methode">https://de.wikipedia.org/wiki/Joback-Methode</a> entnommen						
2							
3							
4	Gruppe	N	Z	MG	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	V <sub>c</sub>
5					Kritischer Punkt		
6							
7							
8	-CH <sub>3</sub>	2	4	15,00	0,0141	-0,0012	65,0000
9	-CH <sub>2</sub> -		3	16,00	0,0189	0,0000	56,0000
10	>CH-		2	17,00	0,0164	0,0020	41,0000

**Abb. 1.10.** Auswahl der CH<sub>3</sub>-Inkrementgruppe der Nicht-Ring-Joback-Gruppe in joback-mod.xlsm

In E8 (Abb. 1.10) steht z.B. der Inkrementwert für die kritische Temperatur T<sub>c</sub> = 0,0141. Die zweite Gruppe des Acetons, die >C=O-Gruppe wird in A40 mit 1 eingetragen. Die dort aufgeführten Gruppen gehören zur Sauerstoffgruppe. In B40 wird eine 1 eingegeben, da diese Gruppe nur einmal im Aceton vorkommt.

Die >C=O-Inkrementgruppe in der Sauerstoff-Jobackgruppe.

	A	B	C	D	E
37	-OH (Phenol)		2	17,00	0,0240
38	-O- (Nichtring)		1	16,00	0,0168
39	-O- (Ring)		1	16,00	0,0098
40	>C=O (Nichtring)	1	2	28,00	0,0380
41	>C=O (Ring)		2	28,00	0,0284
42	O=CH- (Aldehyd)		3	29,00	0,0379
43	-COOH (Säure)		4	57,00	0,0791
44	-COO- (Ester)		3	44,00	0,0481
45	=O (andere oben)		1	16,00	0,0143
46	Summen	1	2,00	28,0000	0,0380

**Abb. 1.11.** Auswahl der >C=O-Inkrementgruppe der Sauerstoff-Jobackgruppe in joback-mod.xlsm

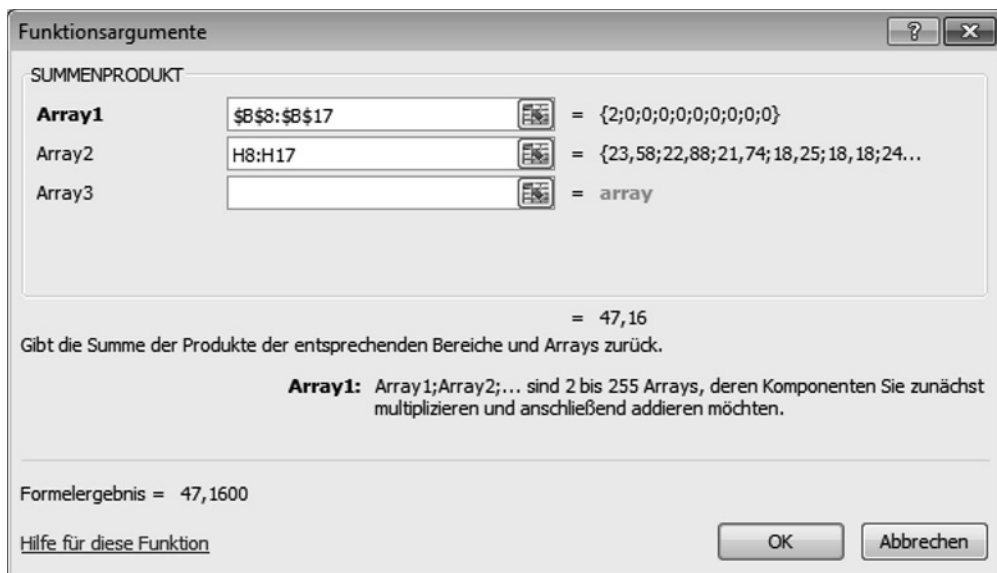
In B18 und B46 (Abb. 1.11) werden die Summen der ausgewählten Gruppen gebildet, sodass in B65 die Gesamtsumme aller gewählten Gruppen berechnet wird. Dieser Wert dient der Kontrolle.

In Zeile 18 sowie in Zeile 46 werden die Summenprodukte für Aceton aus den Inkrementzahlen (B8) und den Inkrementdaten gebildet. In allen Zeilen, die in Spalte A mit Summen gekennzeichnet sind, werden diese Summenprodukte gebildet.

Klickt man z.B. auf H18, erscheint im Funktionsfeld wie z.B. die Inkremente der Gruppe  $T_b$  (Siedetemperatur) berechnet und aufsummiert werden.

 **=SUMMENPRODUKT(\$B\$8:\$B\$17;H8:H17)**

Angeklickt erhalten wir das Fenster nach Abb. 1.12:



**Abb. 1.13.** Eingabe der Summenproduktfunktion für den Siedepunkt  $T_b$

Das Array1 ist \$B\$8:\$B\$17. Dies ist der Bereich, in welchem die Anzahl der Gruppen eingegeben wird. Array2 ist H8:H17. Dies ist der Bereich, in welchem die Daten für die Siedetemperatur  $T_b$  zu finden sind. Die Rechenoperation lautet  $B8:B17 * H8:H17 = \Sigma G_i$ . D.h.  $B8 * H8 + B9 * H9$  usw. Diese Summe wird zunächst in den Zeilen 18, 26, 33, 46, 58 und 64 für jede Joback-Gruppe, z.B. Nicht-Ring-Joback-Gruppe, gebildet, und daraus entsteht die Gesamtsumme in Zeile 65. Dieser Wert wird dann in der jeweils gültigen Joback-Funktion verwertet und ergibt den entsprechenden Stoffwert z.B. für die kritische Tempertaur  $T_b$ .

Die Formel für den Siedepunkt  $T_b$  lautet wie folgt:

$$T_b = 198,2 + \sum G_i \quad (1.8)$$

Im Fall Aceton lauten die Gruppenbeiträge für -die  $\text{CH}_3$ -Gruppe 23,5 (mal 2) und für die  $>\text{C}=\text{O}$ -Gruppe 76,75, zusammen 123,91. In die obige Formel eingegeben erhalten wir  $T_b = 322,11\text{K} = 48,96\text{ }^\circ\text{C}$ . Der Siedepunkt von Aceton beträgt  $56,0\text{ }^\circ\text{C}$ . Der mit Joback berechnete Siedepunkt liegt also 13% zu niedrig. Da der Siedepunkt für die Berechnung der kritischen Temperatur und diese für weitere Berechnungen verwendet wird, sollte der Siedepunkt möglichst durch einen Literaturwert ersetzt werden, wann immer es möglich ist.

Mit der Wahl der Inkrementgruppen in der Spalte B kann man jedes beliebige Molekül darstellen und die Joback-Stoffdaten berechnen. Die Berechnung ist in allen Details nachvollziehbar. Komfortabler ist jedoch die Bedienung in der Tabelle Berechnung. Auch dazu dient das Beispiel Aceton (vgl. Abb. 1.14).

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
1	Berechnung mit der Joback-Methode																		
2																			
3	In der Tabelle 'Daten' befindet sich eine Datensammlung und ein Beispiel zur Berechnung der Joback-Methode																		
4	In der Tabelle 'Formeln' befinden sich die in Wikipedia angegebenen Formeln																		
5																			
6																			
7	Formel	CH3-CO-CH3	Temperatur [K]	300															
8	Spalten-Nr. in Tabelle Daten	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	3	4	
9	Lfd. Nr.	Gruppen	$T_c$	$P_c$	$V_c$	$T_b$	$T_m$	$P_b$	$G_c$	$C_{p, \text{liq. Gas}}$	$C_{p, \text{liq}}$	$C_{p, \text{cr}}$	$C_{p, \text{cl}}$	$H_{\text{liq}}$	$H_c$	$\eta_{\text{liq}}$	$\eta_{\text{cl}}$	MW [g/mol]	$\Delta H_{\text{f}} [\text{kJ/mol}]$
10	1	-CH3	0,0141	-0,0012	65	23,58	-5,1	76,45	-43,84	15,5	-0,00080	0,000150	-0,676-08	0,908	2,373	548,29	-1,719	4	15
11	2	>C=O (Nicht-ring)															-0,35	2	28
12	3	-CH3															-1,719	4	15
13	4	0															0	0	0
14	5	0															0	0	0
15	6	0															0	0	0
16	7	0															0	0	0
17	8	0															0	0	0
18	9	0															0	0	0
19	10	0															0	0	0
20																			
21	Ergebnisse		0,0602	0,0007	192	171,91	51	256,12	-203,42	40,46	0,00084	0,0002703	-1,905-07	4,006	13,718	1436,93	-3,788	10	58
22			500,56	11,27	209,50	312,11	173,50	217,83	-164,64	26,38				5,13	29,02	5,079-06			

Tabellenausschnitt zur Anschauung Detaillierte Information  
siehe entsprechende Excel-Datei.

**Abb. 1.14.** Auswahl der Aceton-Inkremete und Joback-Berechnung

In A–C werden die Inkrementgruppen  $\text{CH}_3$  und  $>\text{C}=\text{O}$  für Aceton ausgewählt. Dazu existiert ein Menü. Es können maximal 10 Inkremete ausgewählt werden. Die Tabelle ist unter Beachtung der Excel-Regeln erweiterbar auf beliebig viele Inkremete (vgl. Abb. 1.15).

	A	B	C	D	E
9	Lfd. Nr.	Gruppen		$T_c$	$P_c$
10	1	-CH3		0,0141	-0,0012
11	2	>C=O (Nicht-ring)		0,038	0,0031
12	3	-CH3		0,0141	-0,0012
13	4	0		0	0

**Abb. 1.15.** Auswahl der Joback-Inkremete

Klickt man auf B10, öffnet sich ein Auswahlfenster (vgl. Abb. 1.16 und Abb. 1.17).

	A	B
9	Lfd. Nr.	Gruppen
10	1	-CH3

**Abb. 1.16.** Auswahl des  $\text{CH}_3$ -Inkremets

	A	B
9	Lfd. Nr.	Gruppen
10	1	-CH3
11	2	-CH3
12	3	-CH2-
13	4	>CH-
14	5	=CH2
15	6	=CH-
		=C<
		=C=

Abb. 1.17. Liste der Inkremente

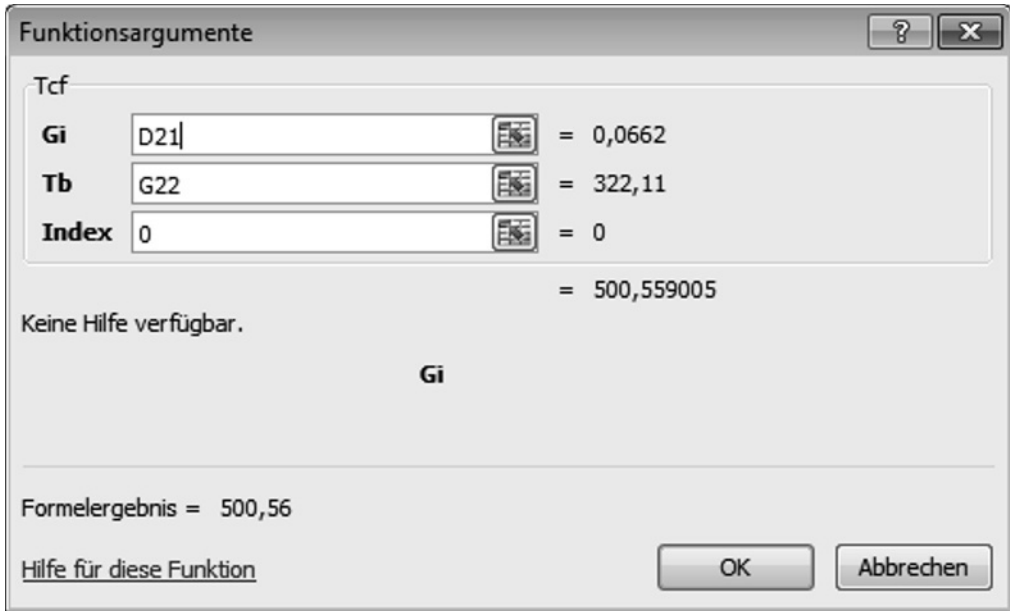
Aus dieser Liste kann man nun das gewünschte Inkrement anklicken. Danach trägt man in der Spalte C daneben die Anzahl der gewählten Inkremente ein. In D8 gibt man die Temperatur in Kelvin zur Berechnung von  $C_p$  und der Flüssigviskosität  $\eta$  eine. Die Berechnung der Joback-Stoffdaten erfolgt dann in der Zeile Ergebnisse. Je nach gewähltem Inkrement werden die Joback-Daten automatisch aus der Tabelle Daten gelesen.

In diesem Beispiel wurden die Inkremente von Aceton gewählt, also 2 \* CH<sub>3</sub> und 1 \* >C=0. Die Ergebnisse sind natürlich identisch mit denen in der Tabelle Daten. Zum Vergleich: Die kritische Temperatur in D22 ist identisch mit dem Ergebnis in der Tabelle Daten, nämlich 500,56 K. In der Zeile  $\Sigma G_i$  werden die Summen gebildet, also  $\Sigma G_i$ , und in der Zeile Ergebnisse werden die Stoffdaten aus  $\Sigma G_i$  berechnet. Die Berechnung erfolgt durch VBA-Funktionen.

Klickt man z.B. auf D22, erscheint

D22		$f_x$	=Tcf(D21;G22;0)	
	A	B	C	D
21		$\Sigma G_i$		0,0662
22		Ergebnisse		500,56

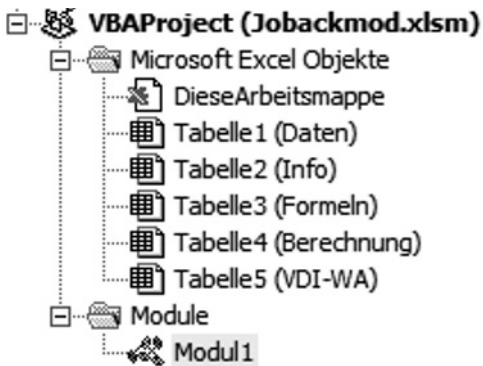
Das bedeutet, dass die VBA-Funktion Tcf die Werte aus D14 und G15 liest. Klickt man nun auf fx, erscheint (Abb. 1.18):



**Abb. 1.18.** Parameter der kritischen Temperatur  $T_c$

Der Index legt die Berechnungsart fest und ist hier 0. Näheres geht aus der VBA-Funktion hervor.

Öffnen wir den VBA-Editor (Alt + F11), finden wir folgende Funktionen (Abb. 1.19):



**Abb. 1.19.** VBA-Projekt in VBA-Editor-Fenster

Klickt man Modul1 an erhält man sämtliche Funktionen der Joback-Berechnungen (vgl. Abb. 1.20).

```

Public Function Tbf(Gi, Index)
'Normalsiedepunkt
'Index = 1 Tb in Cel, sonst in K
Tk = 273.15
Tb = 198.2 + Gi
If Index = 1 Then Tb = Tb + Tk
Tbf = Tb
End Function

Public Function Tmf(Gi, Index)
'Schmelzpunkt
'Index = 1, Tm in Cel, sonst in K
Tk = 273.15
Tm = 122.5 + Gi
If Index = 1 Then Tm = Tm + Tk
Tmf = Tm
End Function

Public Function Tcf(Gi, Tb, Index)
'krit. Temperatur
'Index = 1, Tm in Cel, sonst in K
Tk = 273.15
Tc = Tb * (0.584 + 0.965 * Gi - (Gi * Gi)) ^ -1
If Index = 1 Then Tc = Tc + Tk
Tcf = Tc
End Function

```

**Abb. 1.20.** VBA-Funktion für  $T_b$ ,  $T_m$  und  $T_c$

Wir betrachten die Funktion Tcf zur Berechnung der kritischen Temperatur näher. Die Funktion Tcf liest die Daten Gi, Tb (Siedepunkt) und den Index, die in der Klammer stehen. In der Zeile

$T_k = 273.15$

wird die Konstante  $T_k$  erstellt. Danach wird in der Zeile

$T_c = T_b * (0.584 + 0.965 * G_i - (G_i * G_i)) ^ -1$

die Berechnung gemäß der unten stehenden Joback-Formel durchgeführt.  $T_c$  wird in K ausgegeben. Danach wird der Index abgefragt mit

$\text{If Index} = 1 \text{ Then } T_c = T_c + T_k$

Ist der Index = 0, wird diese Zeile nicht ausgeführt und  $T_c$  wird in K berechnet. Ist der Index = 1, wird  $T_c$  in °C umgerechnet. In der letzten Zeile

$$T_{cf} = T_c$$

wird  $T_c$  an die Funktion Tcf übergeben.

In dieser Funktion wird der Siedepunkt  $T_b$  benötigt und in der Funktion Tbf berechnet.

```
Public Function Tbf(Gi, Index)
'Normalsiedepunkt
'Index = 1 Tb in Cel, sonst in K
Tk = 273.15
Tb = 198.2 + Gi
If Index = 1 Then Tb = Tb + Tk
Tbf = Tb
End Function
```

Auch hier erfolgt die Berechnung der Konstanten  $T_k$ . Die eigentliche Gleichung lautet

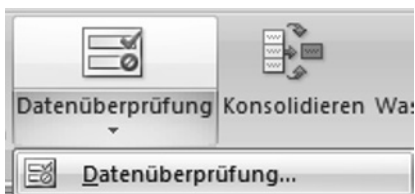
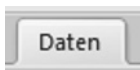
$$T_b = 198.2 + G_i$$

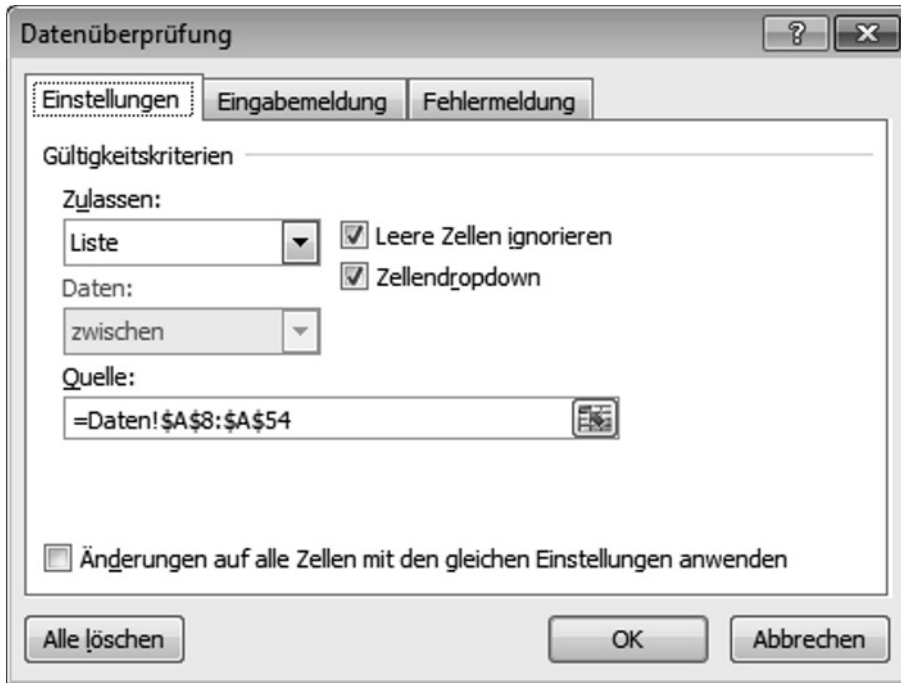
Ebenso wie in der Funktion Tcf erfolgen hier die Abfrage der Variablen „Index“ und die Umrechnung von K in °C.

Alle anderen VBA-Funktionen sind ähnlich aufgebaut, sodass auf die detaillierte Beschreibung verzichtet werden kann.

Die Auswahl der Inkremente funktioniert mithilfe der Excel-Funktion wie folgt: B11 anklicken, Daten, Datenüberprüfung, Datenüberprüfung, Liste (vgl. Abb. 1.21).

	A	B
11	1	-CH3
12	2	>C=O (Nicht-ring)





**Abb. 1.21.** Entstehung des Auswahlmenüs

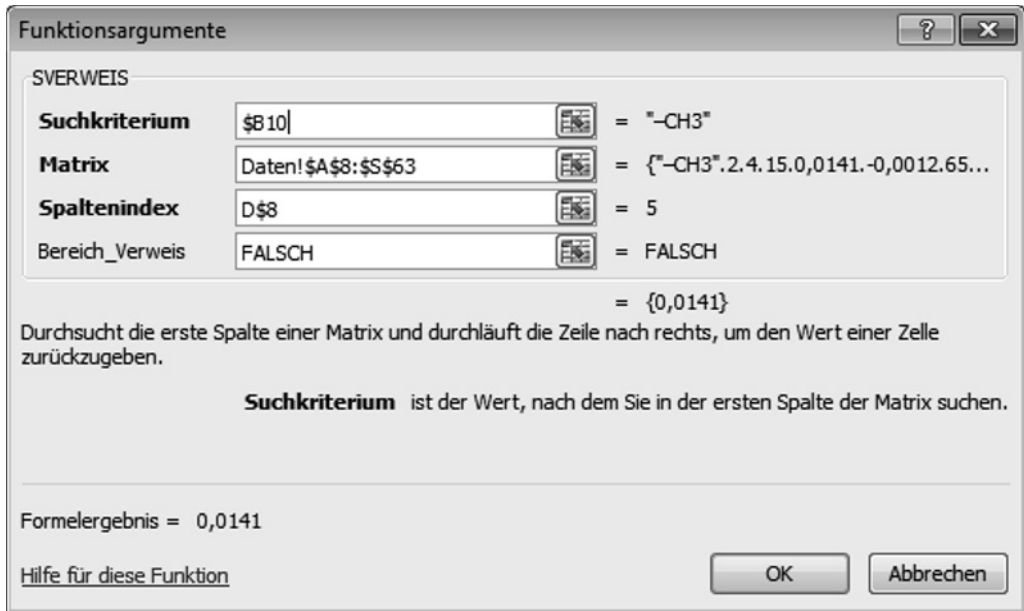
Unter Quelle befindet sich der Datenbereich, der angezeigt werden soll. Die Verwertung zur Darstellung der Joback-Daten lässt sich am Beispiel der Zelle D11 erläutern. Klickt man D11 an, erscheint in der Funktionszeile

D10		fx =SVERWEIS(\$B10;Daten!\$A\$8:\$S\$63;D\$8;FALSCH)				
	A	B	C	D	E	F
9	Lfd. Nr.	Gruppen		$T_c$	$P_c$	$V_c$
10	1	-CH <sub>3</sub>	2	0,0141	-0,0012	65

Das bedeutet, dass aus der Tabelle Daten im Bereich A8:S63 in der ersten Spalte der Inhalt von B11 gesucht wird (-CH<sub>3</sub>) und in der derselben Zeile der Wert von D9 gelesen wird.



Klickt man auf fx, erscheint (Abb. 1.22):



**Abb. 1.22.** Argumente für die Verweis-Funktion

Die Verweis-Funktion ist eine von vielen, die in Excel mit den Tabellen datenmäßig verknüpft werden können (vgl. Abb. 1.23).

In diesem Beispiel werden nur zwei Inkremente gewählt. Das lässt sich aber leicht auf drei Inkremente erweitern, indem in Zeile 13 eine neue Zeile eingefügt wird. Das geschieht durch Anklicken von der 13 oder A13 mit der rechten Maustaste, Zeilen einfügen. Dann kopiert man den Inhalt der Zeile 12 in die Zeile 13. Damit steht sofort eine neue Inkrementauswahl zur Verfügung. Nun ist die Berechnung erweitert. Klickt man auf D21, findet man wieder die Funktion Summenprodukt.

D21		fx =SUMMENPRODUKT(\$C\$10:\$C20;D10:D20)				
	A	B	C	D	E	
9	Lfd. Nr.	Gruppen		T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	
10	1	-CH <sub>3</sub>	2	0,0141	-0,0012	
11	2	>C=O (Nichtring)	1	0,038	0,0031	
12	3	-CH <sub>3</sub>	0	0,0141	-0,0012	
13	4	0	0	0	0	
14	5	0	0	0	0	
15	6	0	0	0	0	
16	7	0	0	0	0	
17	8	0	0	0	0	
18	9	0	0	0	0	
19	10	0	0	0	0	
20						
21		ΣGi		0,0662	0,0007	
22		Ergebnisse		500,56	11,27	

Abb. 1.23. Summenprodukt

Hier wird  $C10 \cdot D10 + C11 \cdot D11$  gebildet. Damit eine weitere Zeile berücksichtigt werden kann, muss das Summenprodukt entsprechend erweitert werden. Das geschieht am besten wie folgt: Klickt man auf fx, erscheint (Abb. 1.24):

Funktionsargumente

SUMMENPRODUKT

Array1

\$C\$10:\$C20

= {2; 1; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; " }

Array2

D10:D20

= {0,0141; 0,038; 0,0141; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0... }

Array3

= array

= 0,0662

Gibt die Summe der Produkte der entsprechenden Bereiche und Arrays zurück.

**Array1:** Array1; Array2; ... sind 2 bis 255 Arrays, deren Komponenten Sie zunächst multiplizieren und anschließend addieren möchten.

Formelergebnis = 0,0662

Hilfe für diese Funktion

OK

Abbrechen

Abb. 1.24. Summenprodukt [C]\*[D]

Man ändert sowohl im Array 1 als auch im Array 2 jeweils die 12 in 13. Dann zieht man diese Zelle bis zur Spalte T.

Die in Joback verwendeten Formeln werden nachstehend aufgelistet.

Siedetemperatur  $T_b$

$$T_b = 198,2 + \Sigma G_i \quad (1.9)$$

Schmelztemperatur  $T_m$

$$T_m = 122,5 + \Sigma G_i \quad (1.10)$$

Kritischer Druck  $P_c$

$$P_c = [0,113 + 0,0032N_A - \Sigma G_i]^{-2} \quad (1.11)$$

Kritische Temperatur  $T_c$

$$T_c = T_b[0,584 + 0,965\Sigma G_i - (\Sigma G_i)^2]^{-1} \quad (1.12)$$

Kritisches Volumen  $V_c$

$$V_c = 17,5 + \Sigma G_i \quad (1.13)$$

Standardbildungsenthalpie  $H_f$

$$H_f = 68,29 + \Sigma G_i \quad (1.14)$$

Gibbs'sche Standardbildungsenergie  $G_f$

$$G_f = 53,88 + \Sigma G_i \quad (1.15)$$

Spezifische Wärmekapazität des idealen Gases  $C_p$

$$\begin{aligned} C_p = & \Sigma a_i - 37,93 + [\Sigma b_i + 0,210]T \\ & + [\Sigma c_i - 3,91 * 10^{-4}]T^2 \\ & + [\Sigma d_i + 2,06 * 10^{-7}]T^3 \end{aligned} \quad (1.16)$$

Standardverdampfungsenthalpie  $\Delta H_v$

$$\Delta H_v = 15,30 + \Sigma G_i \quad (1.17)$$

Standardschmelzenthalpie  $\Delta H_m$

$$\Delta H_m = -0,88 + \Sigma G_i \quad (1.18)$$

Dynamische Viskosität der Flüssigkeit  $\eta_L$

$$\eta_L = M e^{\left( \frac{[\Sigma \eta_{A-597,82}]}{T} + \Sigma \eta_b - 11,202 \right)} \quad (1.19)$$

Darin ist M das Molgewicht, e die e-Funktion.

Neben den hier aufgeführten Stoffdaten der Joback-Methode lassen sich in CHEMCAD weitere Stoffdaten wie Azentrischer Faktor  $\omega$ , Liquid Volume Constant, Specific Gravity, Solubility Parameter, Watson Factor mit der Joback-Methode berechnen. Eine entsprechende Dokumentation ist bei [www.chemstations.com](http://www.chemstations.com) erhältlich.

Die Stärke der Joback-Methode besteht in der einfachen und der sehr flexiblen Verwendung. Ihre Schwäche ist die, dass die genaue Molekülstruktur und damit Wechselwirkungen der gewählten Gruppen mit Nachbargruppen nicht berücksichtigt werden. Dies ist allerdings die Schwäche vieler Inkrementmethoden, was offensichtlich zwei Gründe hat. Einerseits besagen die Inkremente ohnehin nichts über Wechselwirkungen untereinander, andererseits auch nichts über ihre Position in einem Molekül. Wie bereits dargestellt, bestehen z.B. zwischen einem CH<sub>3</sub>-Inkrement und dem OH-Inkrement andere Wechselwirkungen als zwischen dem CH<sub>3</sub>- und dem CH<sub>2</sub>-Inkrement. Während für viele einfache Moleküle die Molekülstruktur aus den Inkrementen eindeutig hervorgeht, ist das bei größeren Molekülen nicht der Fall, z.B. bei Isomeren. So stellt 2 CH<sub>3</sub>- eindeutig Ethylen dar. Aber 4 CH<sub>3</sub>-, 2 CH<sub>2</sub>- und 2 CH- ergeben 3 Isomere, nämlich 2,3-, 2,4- und 2,5-Dimethylhexan (DMH). Deren Siedepunkt würde mit Joback für alle 3 Isomere T<sub>b</sub> = 551,52 K ergeben (Ex\_xls), (ifp15). Tatsächlich betragen die Siedetemperaturen für 2,3-DMH T<sub>b</sub> = 563,5 K, für 2,4-DMH T<sub>b</sub> = 553,6 K und für 2,5-DMH T<sub>b</sub> = 550 K.

Bei diesem Molekül kann man annehmen, dass Wechselwirkungen kaum die Ursache für die unterschiedlichen Siedetemperaturen sein können, sondern eher die Positionen. Warum das so ist, ist wenig erforscht. Wir können also nur empirisch vorgehen und die speziellen Positionen herausfinden und ihnen Joback-Werte zuordnen.

In der Literatur sind neben der Joback-Methode auch weitere Methoden ausführlich beschrieben.

Die Verbesserung der Joback-Methode durch Einführung von Wechselwirkungsparametern wird in der Exceldatei ex\_03\_07\_Group\_Contribution.xls (Abb. 1.25) sowohl bei der Berechnung der Siedetemperatur T<sub>b</sub> als auch der kritischen Temperatur T<sub>c</sub> dargestellt.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
10													
11													
12													
13	First-order	Group	Tb1	Tc1	2,3 dimethylhexane			2,4 dimethylhexane			2,5 dimethylhexane		
14	1	CH3	0,8491	1,7506	N	N.Tb1	N.Tc1	N	N.Tb1	N.Tc1	N	N.Tb1	N.Tc1
15	2	CH2	0,7141	1,3327	4	3,3964	7,0024	4	3,3964	7,0024	4	3,3964	7,0024
16	3	CH	0,2925	0,596	2	1,4282	2,6654	2	1,4282	2,6654	2	1,4282	2,6654
17	15	aCH	0,8365	2,1995	2	0,596	1,102	2	0,596	1,102	2	0,596	1,102
18	16	aC fused aromatic	1,7324	4,1995	2			2			2		
19	17	aC fused non arom.	1,7324	4,1995	2			2			2		
20	18	aC except as above	1,5468	4,1995	2			2			2		
21	21	aC-CH2	1,4925	2,1995	2			2			2		
22	29	OH	2,567	5,1995	2			2			2		
23	37	aC-CO	3,465	9,1995	2			2			2		
24	53	aC-O	1,8522	3,1995	2			2			2		
25	62	aC-NH2	3,8298	10,2195	2			2			2		
26	63	aC-NH	2,923	8,4081	2			2			2		
27	100	NHCONH	8,9406	21,1995	2			2			2		
28	168	CH2 cyclic	0,8234	1,8815	2			2			2		
29	169	CH cyclyc	0,5946	1,102	2			2			2		
30						5,4096	10,8598		5,4096	10,8598		5,4096	10,8598
31													
32	Second-order	Group	Tb2	Tc2	N	N.Tb1	N.Tc1	N	N.Tb1	N.Tc1	N	N.Tb1	N.Tc1
33	1	(CH3)2CH	-0,0035	-0,0471	1	-0,0035	-0,0471	1	-0,0035	-0,0471	2	-0,007	-0,0942
34	2	(CH3)3C	0,0072	-0,1778		0	0		0	0		0	0
35	3	CH(CH3)CH(CH3)	0,316	0,5602	1	0,316	0,5602		0	0		0	0
36	77	CHcyc-CH2	-0,0148	0,3816		0	0		0	0		0	0
37	106	AROMRINGSs1s4	0,1007	0,0803		0	0		0	0		0	0
38						0,3125	0,5131		-0,0035	-0,0471		-0,007	-0,0942
39													
40	Calculated 1st-order					375,69	551,52		375,69	551,52		375,69	551,52
41	Calculated 2nd-order					388,19	562,20		375,55	550,52		375,40	549,51
42	Database (DIPPR)					388,76	563,5		382,58	553,5		382,26	550
43													
44	Deviation 1 st-order (%)					3,36%	2,13%		1,80%	0,36%		1,72%	0,28%
45	Deviation 2 nd-order (%)					0,15%	0,23%		1,84%	0,54%		1,79%	0,09%

Tabellenausschnitt zur Anschauung Detaillierte Information siehe entsprechende Excel-Datei.

**Abb. 1.25.** Erweiterte Joback-Berechnung 2. Grades für Isomere

Während man für  $T_b$  dem 2,3-DMH ein  $(CH_3)_2CH$ - mit dem Korrekturwert  $-0,0035$  und ein  $CH(CH_3)CH(CH_3)$ -Inkrement mit dem Korrekturwert  $0,316$  zuordnet, wird dem 2,4-DMH ein  $(CH_3)_2CH$ - und dem 2,5-DMH 2  $(CH_3)_2CH$ -Inkremente zugeordnet (vgl. Abb. 1.26).

	Second-order	Group	Tb2	Tc2	N	N.Tb1	N.Tc1
33	1	(CH3)2CH	-0,0035	-0,0471	1	-0,0035	-0,0471
34	2	(CH3)3C	0,0072	-0,1778		0	0
35	3	CH(CH3)CH(CH3)	0,316	0,5602	1	0,316	0,5602
36	77	CHcyc-CH2	-0,0148	0,3816		0	0
37	106	AROMRINGSs1s4	0,1007	0,0803		0	0
38						0,3125	0,5131

**Abb. 1.26.** Inkremente der 2. Ordnung

Der Summenwert  $\Sigma G_i$  für  $T_b$  beträgt  $5,4096$  (F30). Die vollständige, korrigierte Berechnung von  $\Sigma G_i$  erfolgt durch

$$\Sigma G_i = 5,4096 - 0,0035 + 0,316 \quad (1.20)$$

Damit erhält man aus der Joback-Gani-Gleichung

$$T_b = T_{b0} * \ln(\Sigma G_i) \quad (1.21)$$

Mit  $T_{b0} = 222,543$  (C8) erhalten wir  $T_b = 375,69$  K (F40) nach Joback, d.h. unkorrigiert und  $388,19$  K (F41) korrigiert. Nach DIPPR beträgt der Siedepunkt  $388,76$  (F42). Die Abweichung beträgt nur noch  $0,15\%$  (F45). Leider fallen die Verbesserungen für die beiden anderen Isomere

trotz Verwendung der Korrekturwerte bei Weitem nicht so gut aus (E30:M45). Auch die Berechnung der Siedepunkte für die beiden weiteren Moleküle 2,3,4-Trimethylpentane und n-Propylcyclohexan nach Joback-Gani ergeben sich trotz Verwendung der Korrekturen 2. Ordnung keine nennenswerten Verbesserungen im Vergleich zu den Joback-Ergebnissen (N30:S45).

Die Joback-Gani-Methode unterscheidet sich in Bezug auf den Siedepunkt etwas von der Joback-Methode. Die Gleichung zur Berechnung der Siedetemperatur lautet nach Joback-Gani

$$T_b = T_{b0} * \ln \left( \sum G_i \right) \quad (1.22)$$

Darin ist  $T_{b0} = 222,543 \text{ K}$ .

Für die kritische Temperatur gilt eine ähnliche Gleichung wie bei Joback.

$$T_k = T_{k0} * \ln \left( \sum G_i \right) \quad (1.23)$$

Natürlich sind dann die Inkrementdaten anders.

In der Tabelle „Second-order molecules“ werden die 3 Isomeren von Dimethylhexan betrachtet. In der Zeile 30 und 40 haben alle zunächst dieselben Grunddaten. In den Zeilen 32 bis 37 werden die Strukturen der Isomeren betrachtet und deren Joback-Konstanten verwendet. Diese werden in F41:G41 der zuvor gewonnenen Summe zuaddiert.

$$T_b = T_{b0} * \ln \left( \sum G_{1,i} + \sum G_{2,i} \right) \quad (1.24)$$

$$T_k = T_{k0} * \ln \left( \sum G_{1,i} + \sum G_{2,i} \right) \quad (1.25)$$

Wie man in den Zeilen 44 und 45 erkennen kann, wird die Genauigkeit durch diese Methode deutlich verbessert. Hier das Beispiel 2,3-dimethylhexan.

	3,36%	2,13%
	0,15%	0,23%

Was die Korrekturen bedeuten, geht aus der Grafik in der Excel-Datei hervor, die zwischen T und AE zu finden ist.

Eine weitere Verbesserung sind Strukturbeschreibungen der 3. Ordnung. Im Beispiel der Tabelle „Third-order molecules“ der Exceldatei Ex\_03\_07\_Group\_Contribution.xls werden die Siede-

und kritischen Temperaturen einiger substituierter Aromaten berechnet. Die Methode ist identisch mit der der 2. Ordnung, d.h. die Parameter der 3. Ordnung in den Zeilen 41–44 werden den zuvor gebildeten Summen zuaddiert, sodass die Formeln lauten

$$T_b = T_{b0} * \ln \left( \sum G_{1,i} + \sum G_{2,i} + \sum G_{3,i} \right) \quad (1.26)$$

und

$$T_k = T_{k0} * \ln \left( \sum G_{1,i} + \sum G_{2,i} + \sum G_{3,i} \right) \quad (1.27)$$

Die Genauigkeiten werden dadurch aber nur z.T. gegenüber der der 1. bzw. 2. Ordnung verbessert.

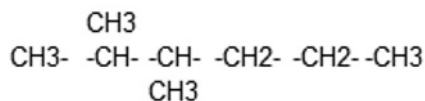
1 Ordnung	2,00%	0,66%		0,50%	2,98%		3,89%	1,13%
2 Ordnung	1,77%	0,60%		0,50%	2,98%		3,89%	1,13%
3 Ordnung	0,51%	0,00%		0,27%	2,95%		1,93%	0,28%

Bei der Betrachtung dieser Liste fällt auf, dass die Methode der 2. Ordnung nicht immer eine Verbesserung gegenüber der Methode der 1. Ordnung liefert. Aber auch bei der Methode 3. Ordnung verbleiben Abweichungen.

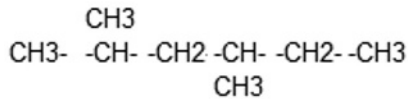
Wechselwirkungen zwischen den Molekülen gleicher Art sind nicht selten, werden bei der Joback-Methode aber nicht berücksichtigt. Selbst die Methoden zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten wie etwa NRTL, Uniquac, Unifac etc. betrachten Wechselwirkungen nur zwischen ungleichen Molekülen. Mit der Lennard-Jones-Methode können Wechselwirkungen zwischen jeder Art von Molekülen berechnet werden.

Die Elliot-Unifac-Methode enthält neben den bekannten Joback-Gruppen sogenannte Doppelgruppen. Diese wurden der Unifac-Methode zur Berechnung von Wechselwirkungsparametern entliehen. Allerdings werden alle 4 Isomeren, also 2,2-, 2,3-, 2,4- und 2,5-Dimethylhexan mit den gleichen Unifac-Inkrementen beschrieben, nämlich Unifac Sub-Group 1 (CH<sub>3</sub>) \*4, Unifac Sub-Group 2 (CH<sub>2</sub>) \* 2, Unifac Sub-Group 3 (CH) \*2. Somit ergeben sich auch für alle dieselben Joback-Unifac-Daten und wir erhalten für den Siedepunkt  $T_b = 383,658$  K. Dieser Wert ist aber besser als der Joback-Wert mit 375,69 K wie der Vergleich mit der Tabelle Second-order-molecules in der Exceldatei Ex\_03\_07\_Group\_Contribution zeigt. Eine genauere Strukturanalyse lässt auch Unifac nicht zu.

Das 2,3- Dimethylhexan hat die Struktur



Die beiden seitlichen CH<sub>3</sub>-Gruppen befinden sich am 2. und 3. C-Atom, von links gezählt. Es fällt auf, dass sowohl beide CH<sub>3</sub>-Gruppen als auch die CH-Gruppen nebeneinander liegen. Beim 2,4-Dimethylhexan



befinden sich die beiden seitlichen CH<sub>3</sub>-Gruppen am 2. und 4. C-Atom, von links gezählt. Deren Abstand ist damit größer als der Abstand bei 2,3-Dimethylhexan. Auch befindet sich zwischen den beiden CH-Gruppen jetzt eine CH<sub>2</sub>-Gruppe. Es ist das Ziel weiterer Bemühungen, diese Strukturunterschiede so zu definieren, dass sich daraus bessere Ergebnisse erhalten lassen.

In der o.g. CHEMCAD-Dokumentation befindet sich eine umfangreiche Beschreibung der Cavett, API, Lee-Kesler, Joback- und der Elliot-Unifac-Methode, sowie Daten für die beiden letztgenannte Methoden. Im neuen VDI-Heat-Atlas ist u.a. die Joback- sowie die Second-Order-Constantinou-/Gani-Methode beschrieben.

### 1.3 DIPPR-Datenbank

Die DIPPR-Gesellschaft „Design Institute for Physical Property Research“ hat es sich zum Ziel gesetzt, Stoffdatenfunktionen und deren Parameter von Reinstoffen als Datenbank zu speichern und auf dem Markt anzubieten.

Die Verwendung der DIPPR-Datenbank soll am Beispiel Ethanol in der Prozesssimulationssoftware CHEMCAD 6.5 dargestellt werden. Alle Screenshots sind der Software CHEMCAD entnommen.

In diesem Screenshot (Abb. 1.27) sind die kritischen Daten, d.h. T<sub>c</sub> und P<sub>c</sub> sowie der azentrische Faktor ω und die spezifische Dichte, d.h. die auf Wasser bezogene Dichte bei 60 F = 16,666 °C sowie die Parameter der spezifischen Wärmekapazität Cp für das ideale Gas aufgeführt.

Die Gleichung für die spezifische Wärmekapazität Cp lautet:

$$Cp = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT^5 \quad (1.28)$$



**- Minimum Required Data -**

Ethanol                      Component ID: 134

Molecular weight: 46.069

Critical T: 240.77                      C

Critical P: 61.48                      bar

Acentric factor: 0.6452

SG at 60 F: 0.796303

Polynomial Ideal Gas Heat Capacity (cal/mol-K)

Coefficient: A: 6.72181

Coefficient: B: 0.0170661

Coefficient: C: 7.53981e-005

Coefficient: D: -1.2437e-007

Coefficient: E: 7.62077e-011

Coefficient: F: -1.69187e-014

Help                      Cancel                      OK

**Abb. 1.27.** Minimum Required Data

Bei näherer Betrachtung der Parameter A bis F fällt auf, dass diese in der genannten Reihenfolge in etwa um den Faktor 1/1000 kleiner werden. Wäre dem nicht so, bestünde die Gefahr einer wellenförmigen Funktion. Dies ist bekanntlich der typische Nachteil der ansonsten einfachen Polynomfunktion. So einfach ein Polynom auch ist, es gibt keinen physikalischen Zusammenhang, der einer Polynomfunktion entspricht. Daher ist ein Polynom zur Beschreibung einer physikalischen Größe nicht geeignet. Die Aussage, mit einem Polynom könne man jeden beliebigen Funktionsverlauf darstellen, stimmt eben nur sehr begrenzt.

Mit diesen minimalen Daten lassen sich notfalls fehlende Stoffdaten durch Korrelationen abschätzen. Natürlich kann man damit nicht die Genauigkeit gemessener Daten ersetzen.

**- Basic Data -**

Component ID: 134

Ethanol

Molecular weight	46.069	
Critical T	240.77	C
Critical P	61.48	bar
Critical V	0.167	m <sup>3</sup> /kmol
Acentric factor	0.6452	
Normal boiling point	78.29	C
Melting point	-114.1	C
Heat of Fusion	107.036	kJ/kg
Solubility parameter	26130	(J/m <sup>3</sup> ) <sup>0.5</sup>
Dipole moment	5.64e-030	C.m
Radius of Gyration	2.259e-010	m

Enter either ideal gas or solid data

	Ideal Gas		Solid	
Heat of formation	-5099.96	kJ/kg		kJ/kg
Gibbs of formation	-3643.45	kJ/kg		kJ/kg

Buttons: Help, Cancel, OK

Abb. 1.28. Basic Data

In einem weiteren Screenshot (Abb. 1.28) findet man die Basic-Daten. Darin sind weitere temperaturunabhängige Stoffdaten enthalten. Zu finden ist das Molgewicht [kg/kmol], die kritischen Daten  $T_c$  [C],  $P_c$  [bar] und  $V_c$  [m<sup>3</sup>/kmol], der acentric Faktor  $\omega$ , der Siedepunkt [°C] (normal boiling point), der Schmelzpunkt [°C] (melting point), Schmelzenthalpie [kJ/kg] (heat of fusion), Solubility-Parameter [(J/m<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>], Dipolmoment [Cm], Streuradius [m] (Radius of Gyration).

Weiterhin findet man die Standardbildungsenthalpie [kJ/kg] (heat of formation) und die Gibbs-Enthalpie of formation [kJ/kg]. Der Zusammenhang beider Enthalpien geht aus der Gleichung hervor.

$$G = H - TS \quad (1.29)$$

In diesem Fall sind nur die Daten für die Gasform im idealen Zustand bekannt.

**Ethanol** Component ID: 134

**Liquid Density**  
(kmol/m<sup>3</sup>)

Equation No.

Low T (K)  Low value   
 High T (K)  High value

Coefficients:

A	<input type="text" value="1.648"/>
B	<input type="text" value="0.27627"/>
C	<input type="text" value="513.92"/>
D	<input type="text" value="0.2331"/>
E	<input type="text"/>

**Solid Density**  
(kmol/m<sup>3</sup>)

Equation No.

Low T (K)  Low value   
 High T (K)  High value

Coefficients:

A	<input type="text" value="22.9"/>
B	<input type="text"/>
C	<input type="text"/>
D	<input type="text"/>
E	<input type="text"/>

**Abb. 1.29.** Dichte nach DIPPR

Für die Dichte der Flüssigkeiten (Abb. 1.29) gilt die DIPPR-Formel Nr. 105. Diese lautet

$$Y = \frac{A}{B \left( 1 + \left( 1 - \frac{T}{C} \right)^D \right)} \quad (1.30)$$

Diese Funktion benötigt nur die Parameter A bis D. Diese 4 Parameter liegen für Ethanol vor. Der untere Gültigkeitswert bei  $T_u = 159,05$  K beträgt  $19,4128 \text{ kmol/m}^3$ , bei  $T_0 = 513,92$  K beträgt er hingegen  $5,96518 \text{ kmol/m}^3$ .

Für die Feststoffdichte gilt die DIPPR-Formel Nr. 100. Diese lautet

$$Y = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 \quad (1.31)$$

In dieser Funktion genügt im Minimalfall sogar nur 1 Parameter. Und tatsächlich liegt auch nur ein einziger Parameter, nämlich  $22,9 \text{ kmol/m}^3$ , für Ethanol vor. D.h. die Dichte von festem Ethanol ist also nur mit  $22,9 \text{ kmol/m}^3$  in der Datenbank enthalten. Vermutlich liegen keine weiteren Messungen vor.

Im nächsten Screenshot geht es um den Dampfdruck und die Verdampfungsenthalpie (Abb. 1.30).

**Ethanol** Component ID: 134

---

**Vapor Pressure**  
(Pascals)

Equation No.

Low T (K)  Low value

High T (K)  High value

Coefficients:

A	74.475
B	-7164.3
C	-7.327
D	3.134e-006
E	2

---

**Heat of Vaporization**  
(J/kmol)

Equation No.

Low T (K)  Low value

High T (K)  High value

Coefficients:

A	5.69e+007
B	0.3359
C	
D	
E	

**Abb. 1.30.** Dampfdruck (101) und Verdampfungsenthalpie (106) nach DIPPR

Der Dampfdruck wird nach der DIPPR-Funktion 102 berechnet. Diese lautet

$$Y = e^{\left[A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E\right]} \quad (1.32)$$

Die Funktion entspricht der Clausius-Clapeyron-Formel und einer empirischen Erweiterung mit den Parametern C, D und E.

Die Verdampfungsenthalpie wird nach der DIPPR-Funktion 106 berechnet. Diese lautet

$$Y = A \cdot (1 - T_r)^{(B + C \cdot T_r + D \cdot T_r^2 + E \cdot T_r^3)} \quad (1.33)$$

Die spezifischen Wärmekapazitäten  $C_p$  werden nach den DIPPR-Funktionen 107, und 100 berechnet (Abb. 1.31).

**Library Heat Capacity Data -**

Ethanol Component ID: 134

---

**Ideal Gas Heat Capacity**  
(J/kmol·K)

Equation No.

Low T (K)  Low value   
 High T (K)  High value

Coefficients:

A	49200
B	145770
C	1662.8
D	93900
E	744.7

---

**Liquid Heat Capacity**  
(J/kmol·K)

Equation No.

Low T (K)  Low value   
 High T (K)  High value

Coefficients:

A	102640
B	-139.63
C	-0.030341
D	0.0020386
E	

---

**Solid Heat Capacity**  
(J/kmol·K)

Equation No.

Low T (K)  Low value   
 High T (K)  High value

Coefficients:

A	-13500
B	1175.5
C	-8.043
D	0.0237
E	

**Abb. 1.31.** Spezifische Wärmekapazitäten fest (107), flüssig (100) und gasförmig (100)

Die DIPPR-Funktion 107 lautet

$$Y = A + B \left[ \frac{(C/T)}{\sinh(C/T)} \right]^2 + D \left[ \frac{(E/T)}{\cosh(E/T)} \right]^2. \quad (1.34)$$

Früher verwandte man für  $C_p$  nur die Polynomfunktion. Diese versagte jedoch u.a. bei Wasserstoff und Helium, da die spezifische Wärmekapazität ( $C_p$ -Wert) über einen weiten Temperaturbereich nahezu konstant bleibt. Die Funktion 107 kann diese Eigenschaft erheblich besser darstellen.

Die Funktionen 100 lauten wie oben bereits genannt

$$Y = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 \quad (1.35)$$

Auch hier ist bei den Polynomansätzen (DIPPR-Formel 100) zu beobachten, dass die Koeffizienten jeweils etwa um den Faktor 1000 kleiner werden, um die Gefahr der Polynomwelligkeit zu vermeiden.

The screenshot shows a software window titled "- Library Viscosity Data -". It contains two main sections for "Ethanol" (Component ID: 134).

**Vapor Viscosity (Pascal-sec):**

- Equation No.: 102
- Low T (K): 200, Low value: 6.02939e-006
- High T (K): 1000, High value: 2.65053e-005
- Coefficients: A: 1.0613e-007, B: 0.8066, C: 52.7, D: (empty), E: (empty)

**Liquid Viscosity (Pascal-sec):**

- Equation No.: 101
- Low T (K): 200, Low value: 0.0131475
- High T (K): 440, High value: 0.000141597
- Coefficients: A: 7.875, B: 781.98, C: -3.0418, D: (empty), E: (empty)

Buttons at the bottom: Help, Cancel, OK.

**Abb. 1.32.** DIPPR-Funktion für Gasviskosität (102) und Flüssigviskosität (101)

Im Screenshot (Abb. 1.32) kann die Gasviskosität aus der DIPPR-Funktion 102 berechnet werden

$$Y = \frac{A \cdot T^B}{\left(1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}\right)} \quad (1.36)$$

Die Funktion 101 für die Flüssigviskosität lautet

$$Y = e^{\left[A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E\right]} \quad (1.37)$$

Sie ist damit identisch mit der Funktion für den Dampfdruck.

Im nächsten Screenshot (Abb. 1.33) finden wir die DIPPR-Funktionen für die Gas- und Flüssigwärmeleitfähigkeit sowie die Oberflächenspannung.

The screenshot shows a software window titled "- Library TC and ST Data -". It contains three sections for Ethanol (Component ID: 134):

- Vapor Thermal Conductivity (W/m-K):** Equation No. 102. Low T (K) is 293.15, High T (K) is 1000. Low value is 0.014747, High value is 0.134173. Coefficients: A = -0.010109, B = 0.6475, C = -7332, D = -268000, E = (empty).
- Liquid Thermal Conductivity (W/m-K):** Equation No. 100. Low T (K) is 159.05, High T (K) is 353.15. Low value is 0.204811, High value is 0.153568. Coefficients: A = 0.2468, B = -0.000264, C = (empty), D = (empty), E = (empty).
- Surface Tension (N/m):** Equation No. 100. Low T (K) is 273.15, High T (K) is 503.15. Low value is 0.0241005, High value is 0.000838164. Coefficients: A = 0.03764, B = -2.157e-005, C = -1.025e-007, D = (empty), E = (empty).

Buttons for Help, Cancel, and OK are at the bottom.

**Abb. 1.33.** Gaswärmeleitfähigkeit, Flüssigwärmeleitfähigkeit, Oberflächenspannung

Die DIPPR-Funktion für die Gaswärmeleitfähigkeit hat die Nr. 102 und lautet

$$Y = \frac{A \cdot T^B}{\left(1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}\right)} \quad (1.38)$$

Die DIPPR-Funktionen für die Flüssigwärmeleitfähigkeit sowie die Oberflächenspannung haben die Nr. 101 und lauten

$$Y = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 \quad (1.39)$$

Dies sind die DIPPR-Funktionen wie sie in CHEMCAD zum Einsatz kommen.

Der Prozess zur Gewinnung dieser Funktionen und Parameter bei DIPPR ist komplex und aufwendig. Es beginnt mit einer Datenrecherche in diversen englischsprachigen Publikationen. Die gewonnenen Messdaten werden mithilfe von statistischen Methoden verglichen und geprüft und daraus durch Regression die Parameter ermittelt. DIPPR führt selber keine Messungen durch. Wenn man den Zugang zur DIPPR-Datenbank erwirbt, erhält man genaue Informationen über die Datenquellen.

#### 1.4 DWSIM – Freewaresoftware zur Prozesssimulation (dwflash)

Mit dem Freeware-Tool DWSIM, welches von Daniel, einem brasilianischen Ingenieur der Mineralöltechnik erstellt und von diversen Mitarbeitern weltweit unterstützt wird, stehen umfangreiche Excel-Funktionen zur Verfügung. Diese werden allerdings über ein spezielles Verfahren direkt nach Excel geladen. Man findet sie unter PVFFLASH.

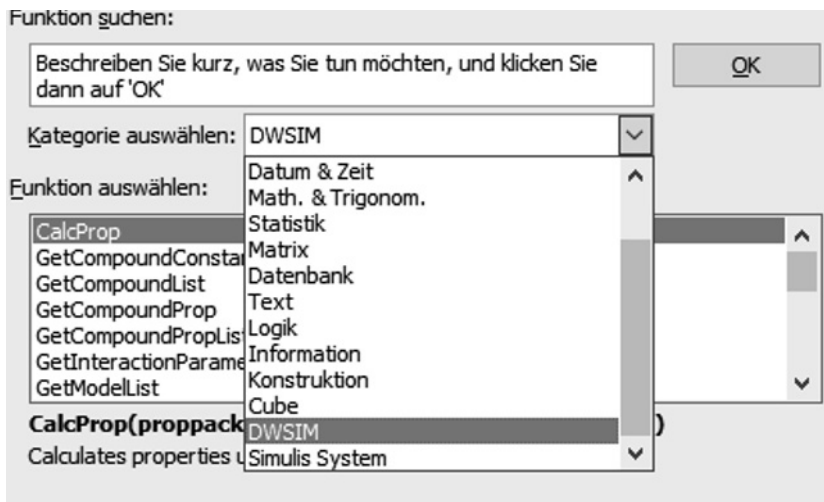


Abb. 1.34. Funktion einfügen

Beim Auswählen der Excelfunktion unter Abb. 1.34 ist zunächst die Kategorie DWSIM zu wählen. Dann werden alle DWSIM-Funktionen angezeigt. In dieser Excelberechnung wird die o.g. Funktion PVFFLASH (Abb. 1.35) benötigt.



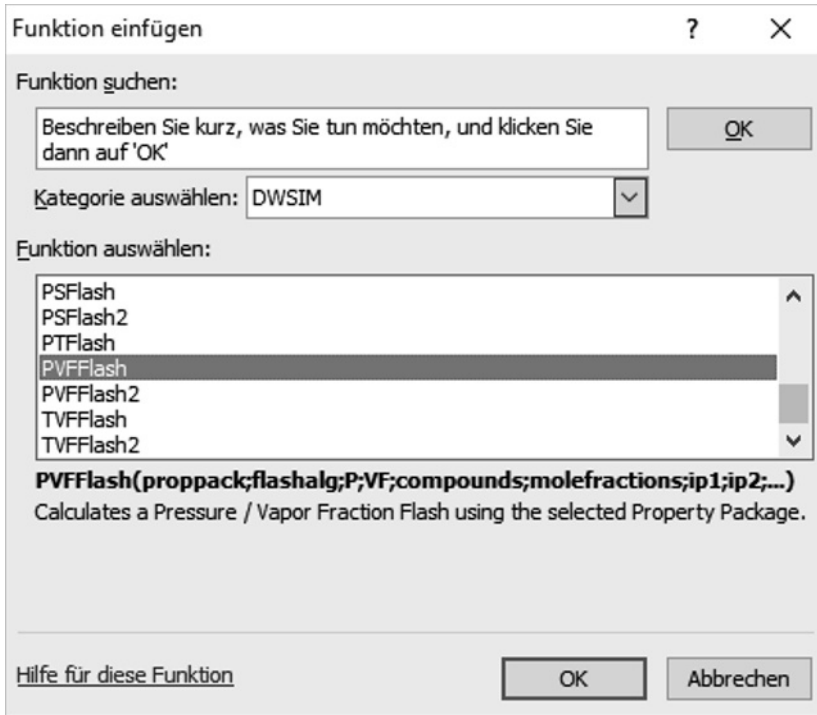


Abb. 1.35. Auswahl PVFFlash

In D8:F11 findet man (Abb. 1.36)

Vapor	Liquid	Liquid2
0	1	0
0,54080309	0,2	0
0,45919691	0,8	0

Abb. 1.36. Zellen D8 bis F11

mit der Funktion (Abb. 1.37)

**$f_x$**  {=PVFFlash(C3;2;D6;B5;A10:A11;B10:B11)}

Abb. 1.37. Funktion PVFFlash

in E10:F11. Die geschweifte Klammer ist nötig, da das Ergebnis dieser Funktion eine Tabelle (Matrix) ist. Wie in der runden Klammer selbst zu sehen und allgemein bekannt ist, braucht diese Funktion wie jede andere auch Parameter (vgl. Abb. 1.38).

**Funktionsargumente**

PVFlash

Proppack: C3 = "UNIFAC"

Flashalg: 2 = 2

P: D6 = 101400

VF: B5 = 0

Compounds: A10:A11 = {"Ethanol"; "Water"}

Calculates a Pressure / Vapor Fraction Flash using the selected Property Package.

**Proppack** The name of the Property Package to use.

Formelergebnis = Vapor

[Hilfe für diese Funktion](#)

OK Abbrechen

**Abb. 1.38.** Funktionsargumente der Funktion PVFlash

Mit Proppack wählt man das thermodynamische Modell, hier in C3. Dort befindet sich die Menüauswahl (Abb. 1.39).

	A	B	C
1	<b>PV-Flash</b>		
2			
3	<b>PropertyPackage</b>	UNIFAC	

**Abb. 1.39.** Auswahl thermodynamisches Modell

Der Flashalgorithmus ist hier 2, P ist der Druck, der befindet sich in D6, VF der Verdampfungsgrad ist 0. Die Stoffe Ethanol und Wasser (Compounds) befinden sich in A10:11 (Abb. 1.40).

10	Ethanol
11	Water

**Abb. 1.40.** Komponenten Ethanol und Wasser

Die nächste Eingabe findet man durch Scrollen (vgl. Abb. 1.41).

**Funktionsargumente** ? X

PVFlash

VF	35	=	0
Compounds	A10:A11	=	{\"Ethanol\";\"Water\"}
Molefractions	B10:B11	=	{0,2;0,8}
Ip1		=	
Ip2		=	

= {\"Vapor\";\"Liquid\";\"Liquid2\";0.1.0;0,52}

Calculates a Pressure / Vapor Fraction Flash using the selected Property Package.

**Flashalg** Flash Algorithm (0 or 2 = Nested Loops VLE, 1 = Inside-Out VLE, 3 = Inside-Out VLE, 4 = Gibbs VLE, 5 = Gibbs VLE, 6 = Nested-Loops VLE, 7 = Nested-Loops SLE, 8 = Nested-Loops

Formelergebnis = Vapor

[Hilfe für diese Funktion](#) OK Abbrechen

Abb. 1.41. Weitere Funktionsargumente

Molefraction, also der Molbruch, ist die Zusammensetzung des Gemisches und befindet sich in B10:B11, d.h. 20 mol% Ethanol und 80 mol% Wasser (vgl. Abb. 1.42).

0,2
0,8

Abb. 1.42. Zusammensetzung des Gemisches

Als Ergebnis erhält man in D10:D11 (Abb. 1.43)

0,54080309
0,45919691

Abb. 1.43. Ergebnis

In der Dampfphase befinden sich also 54 mol% Ethanol und 46 mol% Wasser im Phasengleichgewicht mit der o.g. Flüssigzusammensetzung bei dem o.g. Druck.

Diese Einzelberechnung kann auch als Tabelle durchgeführt werden, wie in I7:J27 zu sehen (vgl. Abb. 1.44).

X Water	Y Water
	0,54080309
0	0
0,05	0,36046969
0,1	0,46312637
0,15	0,51100245
0,2	0,54080309
0,25	0,56370575
0,3	0,5840555
0,35	0,60379468
0,4	0,62387329
0,45	0,64478835
0,5	0,66681805
0,55	0,69013453
0,6	0,71485474
0,65	0,74112205
0,7	0,76907007
0,75	0,79890894
0,8	0,83096622
0,85	0,86577725
0,9	0,90425018
0,95	0,94799104
1	1

Abb. 1.44. Einzelberechnungen

Die Grafik dazu (Abb. 1.45)

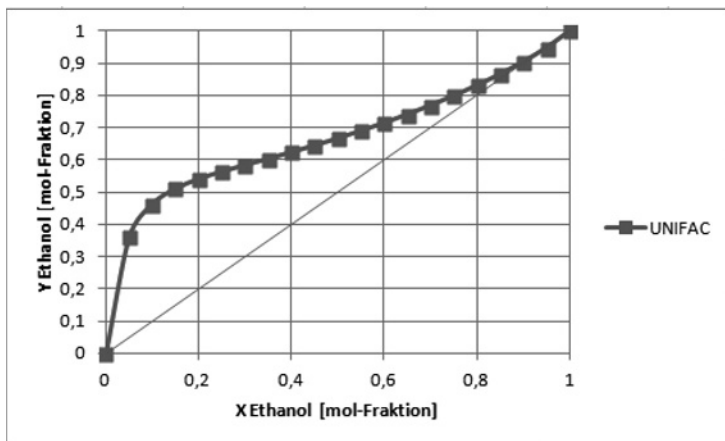


Abb. 1.45. Phasengleichgewicht Ethanol und Wasser mit DWSIM Flash

Die Stoffe Ethanol und Wasser lassen sich leicht gegen andere Stoffe austauschen. Entweder schreibt man einfach einen anderen Stoffnamen in A10:A11 oder wählt den Stoff aus einer DWSIM-Stofftabelle in der Tabelle Daten aus (vgl. Abb. 1.47). Die in DWSIM gespeicherten Stoffe sind in Spalte B aufgeführt, hier ein Ausschnitt. Die Funktion dazu lautet (Abb. 1.46):

 `=GetCompoundList("NRTL")`

**Abb. 1.46.** Aufruf vorhandener Komponenten

Liste der Komponenten
Air
Argon
Bromine
Carbon tetrachloride
Carbon monoxide
Carbon dioxide
Carbon disulfide
Phosgene
Trichloroacetyl chloride
Hydrogen chloride
Chlorine
Hydrogen iodide
Hydrogen
Water
Hydrogen sulfide

**Abb. 1.47.** Ausschnitt aus Liste der Komponenten

In Spalte A befindet sich eine Liste der thermodynamischen Modelle in DWSIM (Abb. 1.49). Die Funktion dazu lautet (Abb. 1.48):


 `=GetPropPackList()`

**Abb. 1.48.** Aufruf vorhandener thermodynamischer Modelle

12	Liste verfügbarer PropertyPackages
13	FPROPS
14	PC-SAFT
15	Peng-Robinson (PR)
16	Peng-Robinson-Stryjek-Vera 2 (PRSV2-M)
17	Peng-Robinson-Stryjek-Vera 2 (PRSV2-VL)
18	Soave-Redlich-Kwong (SRK)
19	Peng-Robinson / Lee-Kesler (PR/LK)
20	UNIFAC
21	UNIFAC-LL
22	Modified UNIFAC (Dortmund)
23	NRTL
24	UNIQUAC
25	Chao-Seader
26	Grayson-Streed
27	Lee-Kesler-Plöcker
28	Raoult's Law
29	COSMO-SAC (JCOSMO)
30	IAPWS-IF97 Steam Tables
31	CoolProp

**Abb. 1.49.** Ausschnitt aus Liste der verfügbaren thermodynamischen Modelle

Von D bis H findet man Stoffdaten von Ethanol und Wasser. Die Funktion dazu lautet wie in (Abb. 1.50):

 {=GetCompoundConstants(E10)}

**Abb. 1.50.** Aufruf der Stoffdaten von Ethanol und Wasser

in Spalten D und G. Hier ein Ausschnitt zu Spalte D und E. In E10 muss der Stoffname stehen.

Weitere Informationen zu den DWSIM-Funktionen sind durch die Betreiber der Internetseiten zu erfahren.