

# Viskosität dampfförmiger Kältemittel, Kältemittelgemische und Ersatzstoffe

F. Mayinger und H. Nabizadeh

Technische Universität München, Lehrstuhl A für Thermodynamik

## Zusammenfassung

Mittels der Methode der oszillierenden Scheibe wurde die Viskosität der reinen Stoffe R12, R22, R113, R114 und der zukünftig Verwendung findenden umweltfreundlicheren Ersatzstoffe R123, R134a, R142b und R152a im dampfförmigen Zustand bei Temperaturen von 30 bis 200°C (bzw. bis zu beginnenden Dissoziationserscheinungen) und bei Drücken zwischen 1 und 75 bar gemessen. Untersucht wurden auch Gemische aus R12 und R114, aus R22 und R114 und aus R22 und R142b.

Auf der Basis dieser experimentellen Ergebnisse wurden Korrelationen entwickelt, welche die Viskosität der reinen Substanzen und der Gemische gut beschreiben. Für die Viskosität der binären Gemische wurde der Ansatz für die Wechselwirkungviskosität nach Hirschfelder, Curtis und Bird zur Korrelation bei niedrigem Druck herangezogen und für die Erweiterung auf hohe Drücke wird das Gemisch als quasi reine Komponente mit einer mittleren Molmasse behandelt.

Alle untersuchten Kältemittel zeigten ein deutliches Inversionsverhalten, d.h. die Viskositäts-Isothermen steigen nur oberhalb einer bestimmten Temperatur mit zunehmendem Druck an, unterhalb dieser Temperatur fallen sie leicht ab.

## 1. Einleitung

Messungen und Untersuchungen /1/ an herkömmlichen Kältemitteln wie R12, R22, R113 und R114 sowie Gemischen aus diesen Substanzen wurden im Rahmen der Themenstellung des DFG-Schwerpunktprogrammes „thermophysikalische Eigenschaften neuer Arbeitsstoffe der Energie- und Verfahrenstechnik“ auf deren zukünftige und umweltschonendere Ersatzstoffe wie R123, R134a, R142b und R152a ausgedehnt. Weiterhin wurden Gemische aus R12 und R114 aus R22 und R114 und aus R22 und R142b untersucht. Die Viskosität dieser Substanzen im gasförmigen und überkritischen Zustand war bisher aus der Literatur wenig bzw. nicht bekannt. Neuere Messungen an diesen Ersatzstoffen der herkömmlichen Kältemittel stammen z.B. von Takahashi u.a. /2,3/.

Hier sollen aufbauend auf eigenen umfangreichen Messungen Korrelationen vorgestellt werden, die es dem Praktiker in einfacher Weise erlauben, die Viskosität der obengenannten Kältemittel und deren Gemische im dampfförmigen und überkritischen Zustand mit guter Genauigkeit vorherzusagen. Im Detail sind die Meßergebnisse sowie das Meßverfahren in verschiedenen Veröffentlichungen /4-8/ der Autoren dieses Berichtes dargestellt. Bei der Erarbeitung

der Korrelationen wurde auf bekannte Ansätze aus der Literatur zurückgegriffen. Dabei stand das Bemühen im Vordergrund, diese Korrelationen für den Praktiker möglichst einfach zu gestalten, so daß sie selbst für programmierbare einfache Taschenrechner geeignet sind.

## 2. Meßverfahren

Die Messungen wurden in einem Schwingscheiben-Viskosimeter durchgeführt, wie es bereits von Kestin u.a. /9-12/ für Wasserdampf und andere Stoffe angewandt wurde. Beim Schwingscheiben-Viskosimeter liefert das logarithmische Dekrement der Torsionsschwingung einer an einem dünnen Faden aufgehängten Scheibe das Maß für die Viskosität. Die schwingende Scheibe befindet sich wie in Abb. 1 skizziert in der Mitte zwischen zwei festen Scheiben und trägt einen dünnen stabförmigen Ansatz, der das untere Ende des Torsionsdrahtes zentrisch aufnimmt. Die Schwingscheibe und der Torsionsdraht sind in einem Druckautoklaven untergebracht, der aus einem glatten Hohlzylinder und oben und unten walzenförmigen Endstücken besteht. Das Schwingsystem ist oben am Hohlzylinder mit Hilfe eines Justierflansches befestigt und zentriert. Der gesamte Autoklav ist oben und unten mittels zweier Kugeln drehbar gelagert, was auf der einen Seite leichte Beweglichkeit für die zum Einleiten der Oszillation und damit des Meßvorganges notwendige Auslenkung, und andererseits eine feste und bleibende Justierung des gesamten Apparates gewährleistet.

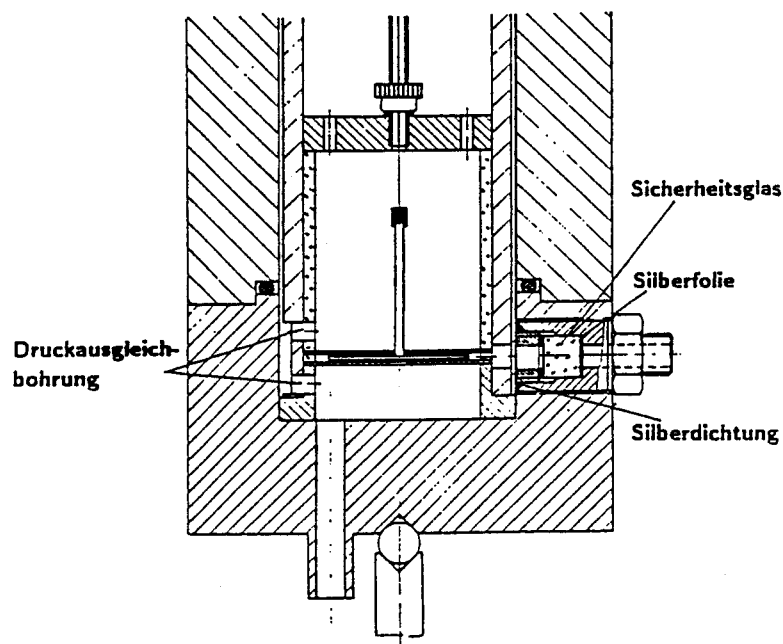


Abbildung 1: Schwingscheiben - Viskosimeter, unterer Teil mit Schwingscheibe

Für die genaue und dosierte Temperierung ist der gesamte Autoklav mit abschnittsweise regelbaren Heizsegmenten umgeben, auf die eine Isolierung nach außen aufgebracht ist. Die Temperierung erfolgt so, daß sich nach oben ein ganz

geringer Temperaturanstieg einstellt, um jede freie Konvektion sicher auszuschließen. Die Messung der Temperatur erfolgt mit mehreren Thermoelementen, die über die Höhe verteilt und im Bereich der Schwingscheibe besonders konzentriert angebracht sind.

Eine vertikale Verlagerung der Schwingscheibe infolge thermischer Ausdehnung des Torsionsdrahtes der aus einer Platin-Iridium-Legierung (Pt-Ir, 90/10) besteht, wird durch die Kombination von Distanzrohren verhindert, deren Materialien und Längen so gewählt wurden, daß der obere Aufhängungspunkt des Torsionsdrahtes um das gleiche Maß nach oben verschoben wird, wie sich der Draht selbst temperaturbedingt ausdehnt. Zentrales Konstruktionselement ist dabei ein Titanrohr. Eine optische Präzisionsmessung belegte, daß die axiale Verschiebung der schwingenden Scheibe unterhalb  $0,00045 \text{ mm/K}$  lag. Der Abstand zwischen den festen Scheiben, der bei der Kalibrierung und Auswertung eine maßgebende Rolle spielt, ist durch einen Glasring gegeben, der auf Toleranzen von wenigen Mikrometern geschliffen und optisch poliert ist. Die Auslenkung der Scheibe und damit das logarithmische Dekrement werden durch das seitlich im unteren Endstück angebrachte Fenster über eine Präzisionsoptik genau gemessen.

Die oszillierende Bewegung einer Scheibe in einem viskosen Fluid wurde vielfach und schon früh theoretisch behandelt. Ginge man von einer idealen Strömung über die Scheibe aus und vernachlässigt man die Störungen, so wäre nach Maxwell /13/ die Schwingscheibenviskosimetrie ein absolutes Meßverfahren, wenn man nur das Trägheitsmoment der schwingenden Scheibe kennt, das sich leicht berechnen oder im Vakuum messen läßt. Aufbauend auf den Arbeiten von Maxwell haben Kestin und Mitarbeiter /9,10/ eine exakte Lösung der Gleichungen zur Berechnung des logarithmischen Dekrements der schwingenden Scheibe für den Fall entwickelt, daß eine unendlich ausgedehnte Scheibe zwischen unendlich ausgedehnten Platten also ohne Randeinflüsse schwingt.

Für eine Scheibe endlichen Durchmessers müssen aber Randeinflüsse berücksichtigt werden, die nur von den geometrischen Daten des Systems abhängig sind. Absolutmessungen der Viskosität sind aber auch unter Anwendung dieser theoretischen Korrekturen nur so lange möglich, als die Grenzschichtdicke der Strömung an der schwingenden Scheibe sehr groß gegenüber der Spaltweite zwischen festen Scheiben und schwingender Scheibe ist. Für hohe Drücke und damit große Dichte des zu messenden Fluids läßt sich diese Bedingung nicht einhalten und es muß deshalb auf ein von Kestin u.a. /11,14/ erarbeitetes Kalibrierverfahren zurückgegriffen werden, wobei als Kalibrierfluid ein Stoff herangezogen wird, dessen Viskosität sehr gut bekannt ist und dessen Grenzschichtdicken bei den in einem weiten Temperatur - und Druckbereich durchgeführten Kalibriermessungen möglichst nahe an denen der zu untersuchenden Substanzen liegt. Für die hier vorgestellten Untersuchungen diente Stickstoff als Kalibrier-substanz und Einzelheiten der Kalibrierarbeiten und der dazu nötigen theoretischen Überlegungen können in /4-8/ nachgelesen werden. Die Kalibrierung reduziert die Auswertung des logarithmischen Dekrements zur Berechnung der Viskosität auf die Anwendung eines Korrekturfaktors, der eine Funktion der

Grenzschichtdicke ist, die wiederum aus der Dichte der zu messenden Substanz und der Schwingungsdauer der Scheibe im Vakuum berechnet werden kann. Damit ist die Schwingscheiben - Viskosimetrie ein relatives Verfahren, jedoch - wie die Messungen zeigten - mit sehr guter Reproduzierbarkeit.

### 3. Viskosität reiner Substanzen bei atmosphärischem Druck

In der Literatur ist es üblich, die Viskosität von Gasen und Dämpfen als Summe aus sogenannter Null - Viskosität und Exzeß - Viskosität darzustellen. Unter Null - Viskosität versteht man dabei die ausschließlich temperaturabhängigen Viskositätswerte, die der Stoff bei niedrigem Druck - meist atmosphärischem Druck - aufweist. Exzeß - Viskosität ist die Viskositätserhöhung oder -erniedrigung, die der Stoff längs einer Isotherme bei Drucksteigerung erfährt. Bei diesem Vorgehen kommt der genauen Bestimmung der Null - Viskosität große Bedeutung zu. Deshalb werden hier zunächst die Viskositätsdaten bei atmosphärischem Druck sowohl für reine Stoffe als auch für Gemische diskutiert. Abb. 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei atmosphärischem Druck für die untersuchten Kältemittel.

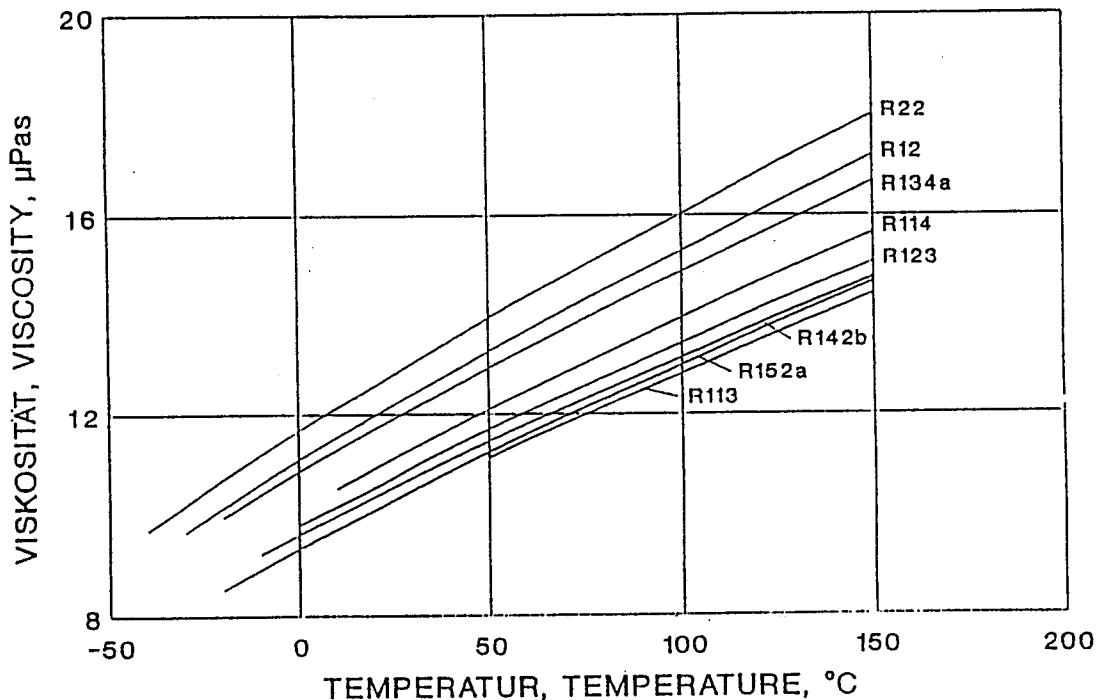


Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit verschiedener Kältemittel bei atmosphärischem Druck

Sie und damit die Viskosität der dampfförmigen Kältemittel bei atmosphärischem Druck läßt sich mit guter Genauigkeit nach der kinetischen Gastheorie unter Zuhilfenahme der Chapman - Enskog - Gleichung

$$\eta_0 = \frac{5}{16} \cdot \frac{(M \cdot \frac{k}{\pi \cdot N_0} \cdot T)^{1/2}}{\sigma^2 \cdot \Omega_\eta(T^*)} \quad (1)$$

berechnen. In dieser Gleichung bedeuten  
 $k = 1,38066 \cdot 10^{-23}$  [J/K] die Boltzman-Konstante,  
 $M$  die Molmasse,  
 $N_0 = 6,02204 \cdot 10^{23}$  [1/mol] die Avogadro-Zahl,  
 $\Omega_\eta(T^*)$  das Kollisionsintegral,  
 $T^* = kT/\varepsilon$  die reduzierte Temperatur sowie  
 $\sigma$  und  $\varepsilon$  stoffabhängige charakteristische Potentialparameter mit den Einheiten  
 Länge und Energie.

Die Parameter  $\sigma$  und  $\varepsilon$  bzw.  $\varepsilon/k$  lassen sich für jeden Stoff – unabhängig von  
 Temperatur und Druck – aus den experimentell ermittelten Viskositätswerten  
 bestimmen. Für das Kollisionsintegral  $\Omega_\eta(T^*)$  haben Kestin und Wakeham /15/  
 den empirischen Exponentialansatz

$$\Omega_\eta = \exp[0.45667 - 0.53955(\ln T^*) + 0.187265(\ln T^*)^2 - 0.03629(\ln T^*)^3 + 0.00241(\ln T^*)^4] \quad (2)$$

angegeben. Die in dieser Arbeit aus den Messungen ermittelten Wert der Po-  
 tentialparameter  $\sigma$  und  $\varepsilon/k$  sind für die untersuchten Stoffe in Tabelle 1 zusam-  
 mengestellt.

Tabelle 1: Optimale Werte der Parameter  $\varepsilon/k$  und  $\sigma$  ermittelt durch die Vis-  
 kositätsmessungen

Stoff	$\varepsilon/k$ [ K ]	$\sigma$ [ nm ]
Substance		
R12	274.32	0.5231
R22	285.70	0.4652
R113	317.12	0.6156
R114	286.78	0.5902
R123	275.16	0.5909
R134a	277.74	0.5067
R142b	278.20	0.5362
R152a	322.18	0.4695
	$\varepsilon_{12}/k$ [ K ]	$\sigma_{12}$ [ nm ]
R12/R114	292.90	0.5547 *
R22/R114	298.24	0.5135 *
R22/R142b (25Gw%R22)	281.92	0.4961 **
R22/R142b (50Gw%R22)	281.92	0.5081 **
R22/R142b (75Gw%R22)	281.92	0.5178 **

\* gültig für alle Konzentrationen

\*\*  $\sigma_{12} = f(y) = 0.4841 + 0.04371 \cdot y_{R_{12}}$

Einen Vergleich der so berechneten Daten mit den gemessenen Werten und damit ein Maß für die Wiedergabegenauigkeit des Berechnungsverfahrens vermittelt Abb. 3. Man erkennt daraus, daß die maximale Abweichung bei 0,5 % liegt. Die mittlere Abweichung ergibt sich zu 0,3 % für die reinen Substanzen.

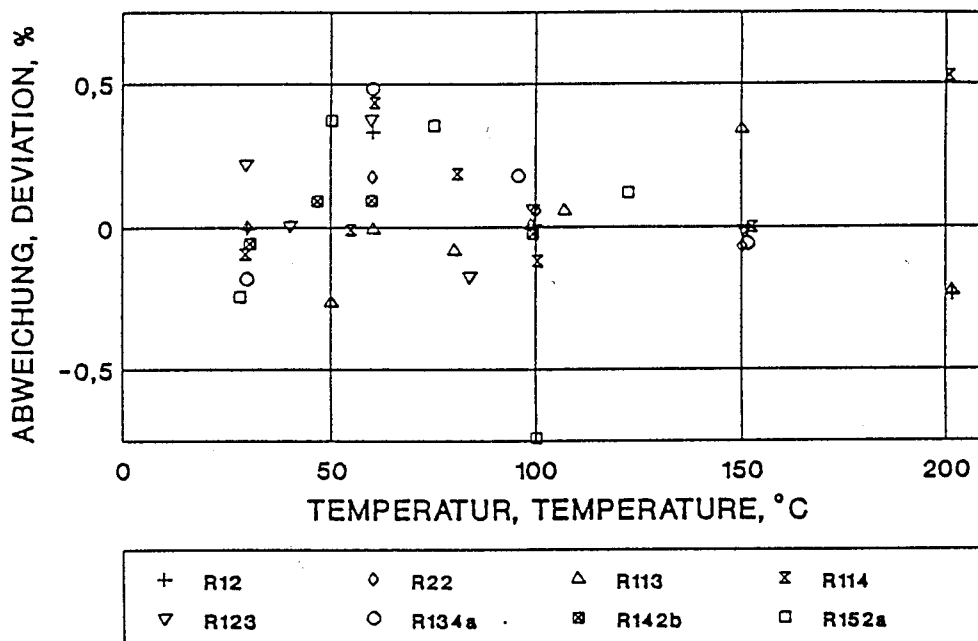


Abbildung 3: Vergleich zwischen der berechneten und der gemessenen Viskosität von Kältemitteln bei atmosphärischem Druck

Für die Berechnung der Viskosität der Kältemittelgemische im dampfförmigen Zustand bei atmosphärischem Druck wurde von dem Wechselwirkungsansatz nach Hirschfelder, Curtis und Bird /16/ ausgegangen, welche die Wechselwirkungsviskosität  $\eta_{12}$  für ein Gemisch aus den Komponenten 1 und 2 in Form der Gleichung

$$\eta_{12} = \frac{26.696 \cdot 10^{-2} \cdot \left( \frac{2M_1 M_2 T}{M_1 + M_2} \right)^{1/2}}{\sigma_{12}^2 \cdot \Omega_{\eta_{12}}(T_{12}^*)} \quad (3)$$

beschreiben. Darin bedeuten:

$T$  die absolute Temperatur,

$M_1, M_2$  die Molmassen der Komponenten 1 und 2,

$T_{12}^* = kT/\varepsilon_{12}$  eine reduzierte Temperatur und

$\sigma_{12}, \eta_{12}$  die Potentialparameter des Gemisches.

Das Gemisch wird in diesem Ansatz als quasi reine Komponente der mittleren Molmasse  $2M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$  behandelt, deren Potentialverlauf durch die Wechselwirkungsparameter  $\sigma_{12}$  und  $\varepsilon_{12}$  charakterisiert ist. Das Kollisionsintegral  $\Omega_{\eta_{12}}$  des Gemisches kann wie bei reinen Stoffen mit Gleichung 2 berechnet werden. Es bleibt dann noch die Bestimmung der charakteristischen Potentialparameter  $\sigma_{12}$  und  $\varepsilon_{12}$ . Hierzu wurden umfangreiche Messungen mit Gemischen aus R12 und R114, aus R22 und R114 sowie aus R22 und R142b im gesamten Konzentrationsbereich durchgeführt. Aus diesen experimentellen Daten /4-8/

wurden diese Parameter nach Methode der kleinsten Fehlerquadrate wie in Tabelle 1 dargestellt, bestimmt. Es zeigte sich, daß für die Gemische aus R12 und R114 sowie aus R22 und R114 diese Potentialparameter von der Konzentration unabhängig sind. Für das Gemisch aus den polaren Stoffen R22 und R142b ergab sich für den Potentialparameter  $\sigma_{12}$  eine leichte Funktion der Konzentration. Kennt man nun die Wechselwirkungsviskosität  $\eta_{12}$  durch Anwendung der Gl.3, so kann man die Viskosität  $\eta_m$  des Gemisches in Abhängigkeit der Konzentration in folgender einfacher Gleichung darstellen.

$$\frac{1}{\eta_m} = \frac{X_\eta + Y_\eta}{1 + Z_\eta} \quad (4)$$

Die in dieser Gleichung enthaltenen Gemischparameter  $X_\eta$ ,  $Y_\eta$  und  $Z_\eta$  sind wie folgt definiert:

$$X_\eta = \frac{y_1^2}{\eta_1} + \frac{2y_1y_2}{\eta_{12}} + \frac{y_2^2}{\eta_2} \quad (5)$$

$$Y_\eta = \frac{3}{5} A_{12}^* \left[ \frac{y_1^2}{\eta_1} \left( \frac{M_1}{M_2} \right) + \frac{2y_1y_2}{\eta_{12}} \cdot \left( \frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1M_2} \right) \left( \frac{\eta_{12}^2}{\eta_1\eta_2} \right) + \frac{y_2^2}{\eta_2} \left( \frac{M_2}{M_1} \right) \right] \quad (6)$$

$$Z_\eta = \frac{3}{5} A_{12}^* \cdot \left[ y_1^2 \left( \frac{M_1}{M_2} \right) + 2y_1y_2 \left( \frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1M_2} \right) \left( \frac{\eta_{12}}{\eta_1} + \frac{\eta_{12}}{\eta_2} - 1 \right) + y_2^2 \left( \frac{M_2}{M_1} \right) \right] \quad (7)$$

In den Gleichungen 5 bis 7 bedeuten  $y_1$  und  $y_2$  die Molenbrüche und  $\eta_1$  sowie  $\eta_2$  die Viskosität der Komponenten 1 und 2. Der Koeffizient  $A_{12}^*$  ist eine Funktion der reduzierten Temperatur und wird aus dem Verhältnis der Kollisionsintegrale für die Viskosität  $\Omega_\eta$  und für die Diffusion  $\Omega_D$  zu

$$A_{12}^* = \frac{\Omega_\eta(T^*)}{\Omega_D(T^*)} \quad (8)$$

berechnet. Für das Kollisionsintegral der Viskosität kann man Gl.2 wie bei reinen Stoffen heranziehen und das der Diffusion läßt sich nach Kestin /15/ mit der Gleichung

$$\Omega_D(T^*) = \exp [0.347 - 0.444(\ln T^*) + 0.093(\ln T^*)^2 - 0.010(\ln T^*)^3] \quad (9)$$

berechnen.

Beispielhaft sind in Abb. 4 für das Gemisch aus R22 und R114 die Viskosität bei atmosphärischem Druck über der Temperatur mit der Konzentration als Parameter aufgetragen. Den Vergleich aller gemessener Mischwerte mit den Vorhersagen nach den Gleichungen 3 bis 9 zeigt Abb. 5. Sie demonstriert deutlich mit einer maximalen Abweichung von 0,9 % und einer mittleren Abweichung unterhalb von 0,5 % die Brauchbarkeit der verwendeten Meßmethode.

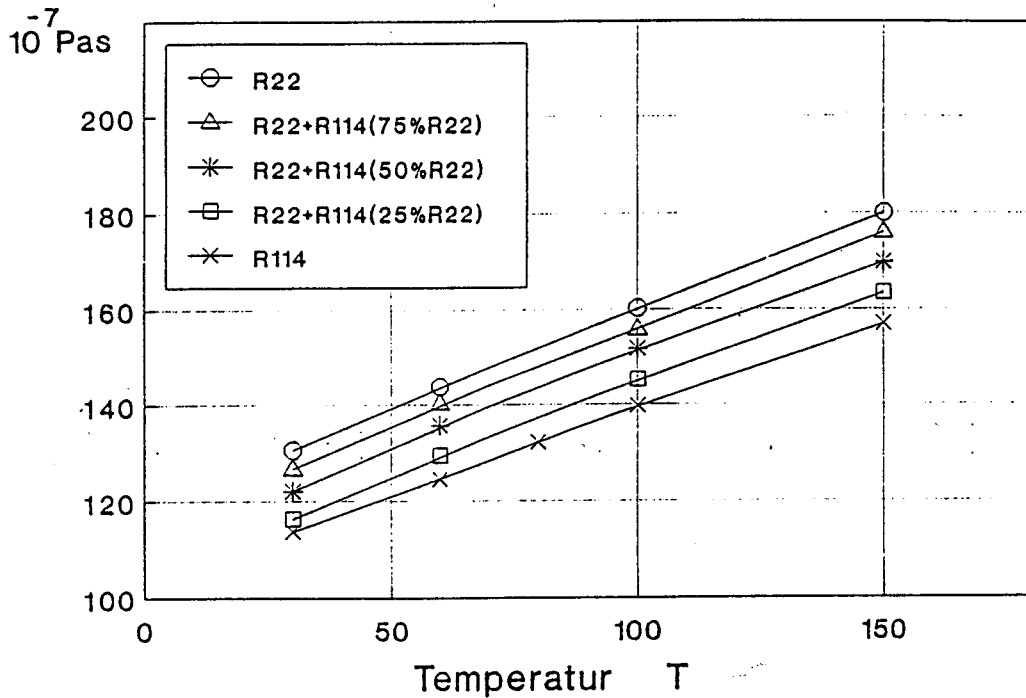


Abbildung 4: Viskosität des Gemisches aus R22 und R114 bei atmosphärischem Druck

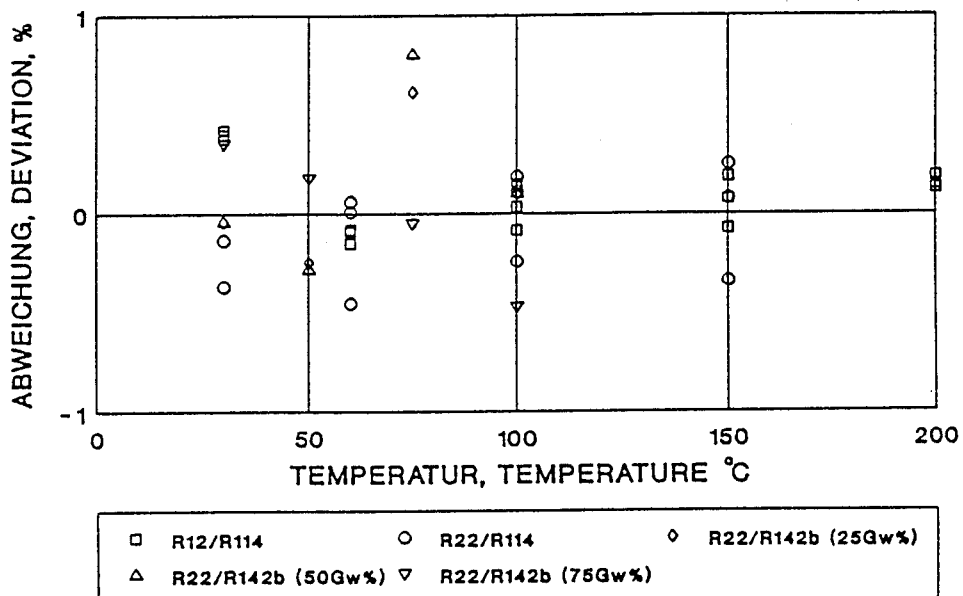


Abbildung 5: Vergleich zwischen der berechneten und gemessenen Viskosität von Kältemittelgemischen bei atmosphärischem Druck

#### 4. Viskosität der Kältemittel bei höheren Drücken

Aufgrund der kinetischen Gastheorie ist zu erwarten, daß die Viskosität von Gasen und Dämpfen mit steigendem Druck zunimmt. Dies ist auch für viele Stoffe hinreichend meßtechnisch erwiesen. Negative Druckkoeffizienten wurden zum ersten Mal von Moszynski /17/ bei Viskositätsmessungen mit Wasserdampf in



der Nähe der Sättigungslinie beobachtet. Die Messungen von Moszynski wurden später von Kestin und Wang /12/ bei Wasserdampf für Temperaturen zwischen 10 und 270°C bestätigt. Die eigenen Messungen an den Kältemitteln zeigten, daß auch bei diesen Substanzen ein solches Inversionsverhalten zu beobachten ist. Dies sei an Hand von Abb. 6 demonstriert, in der die dynamische Viskosität von R142b über dem Druck mit der Temperatur als Parameter aufgetragen ist. Bei Temperaturen oberhalb 50°C nimmt die Viskosität mit steigendem Druck wie man aus der Abbildung erkennt deutlich zu. Für die Isotherme 47°C wurde ein horizontaler Verlauf der Viskosität über dem Druck gemessen und bei Temperaturen darunter, also z.B. bei der dort eingetragenen Isotherme für 30°C, fällt die Viskosität mit steigendem Druck deutlich ab. Ein solches Inversionsverhalten wurde für die reinen Substanzen R113, R123, R114, R142b und R152a beobachtet. Die jeweiligen Inversionsisothermen sind in Abb. 7 dargestellt. Für die Stoffe R12 und R22 liegen die Inversionsisothermen unterhalb des von den Experimenten abgedeckten Meßbereichs.

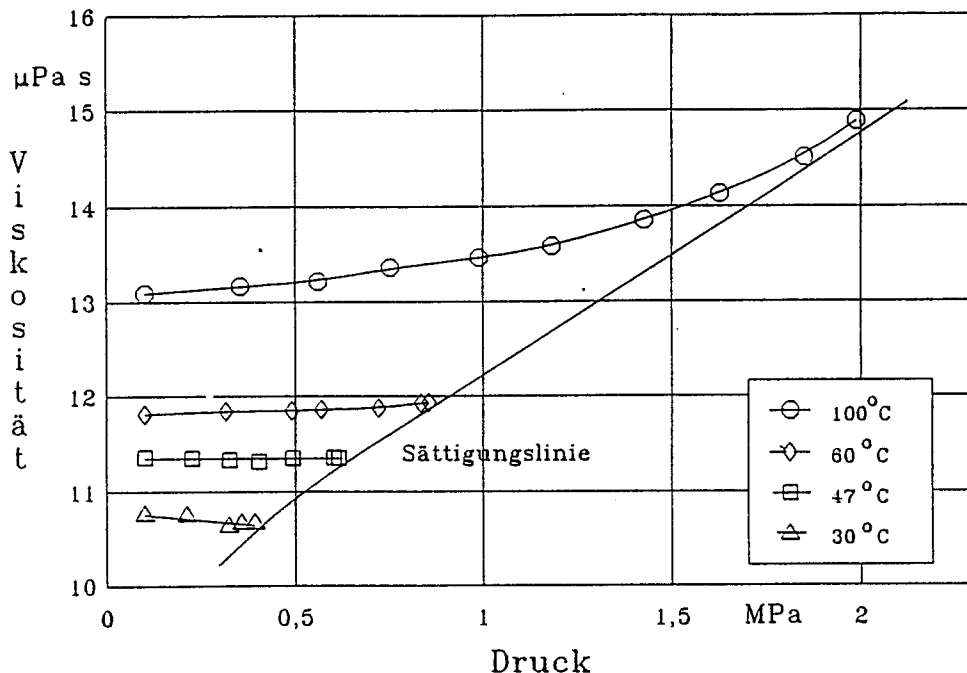


Abbildung 6: Druckabhängigkeit der Viskosität von dampfförmigem R142b

Der absolute Wert der Inversionstemperatur  $T_{inv}$  kann für jeden Stoff als einfaches Verhältnis zur kritischen Temperatur  $T_c$  dargestellt werden.

$$\frac{T_{inv}}{T_c} = 0,78 = T_r \quad (10)$$

Dieses Verhältnis wird in den folgenden Ausführungen auch reduzierte Temperatur  $T_r$  genannt. Wendet man Gl.10 auf die Stoffe R12, R22 und R134a, so sind die Inversionsisothermen bei 27,15 und 18°C zu erwarten. Kältemittelgemische weisen ebenfalls ein Inversionsverhalten auf. Wegen der Unsicherheit der genauen kritischen Daten und der Dampfdruckwerte konnten dort aber die Inversionsisothermen nicht genau genug korreliert werden.

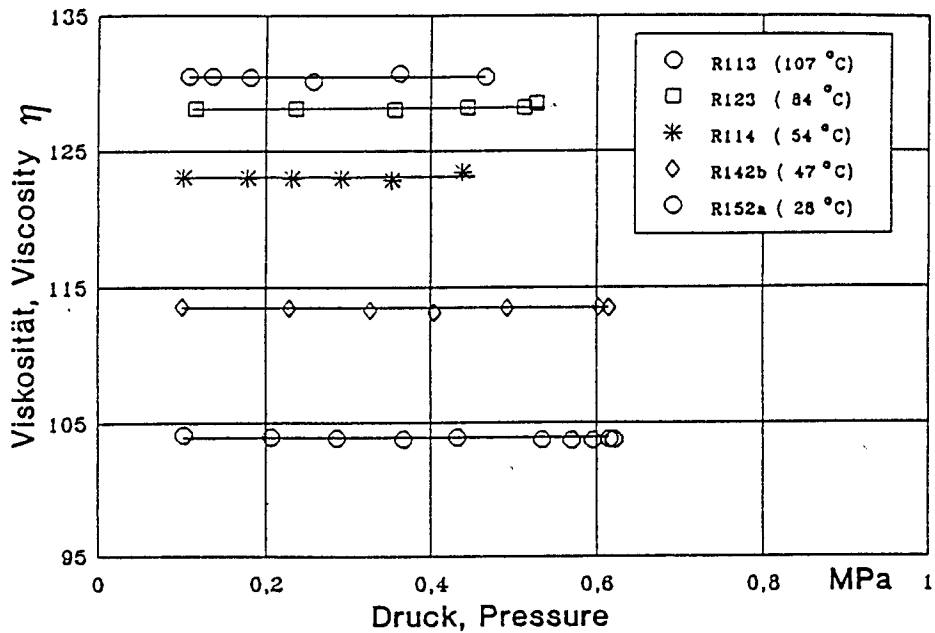


Abbildung 7: Inversionsisothermen für die Viskosität dampfförmiger Kältemittel

Die Druckabhängigkeit der Viskosität von Kältemitteln ist in der Literatur vergleichsweise wesentlich weniger gut theoretisch beschrieben als deren Temperaturabhängigkeit bei niedrigem Druck. Man ist hier deshalb auf empirisch entwickelte Beziehungen angewiesen. In der Literatur wird, wie bereits erwähnt, die Druckabhängigkeit der Viskosität mit Hilfe der Exzeß - Viskosität beschrieben.

$$\Delta\eta(p, T) = \eta(p, T) - \eta(p_0, T) \quad (11)$$

Dieses Vorgehen erwies sich auch wie die eigenen Messungen zeigten für Kältemittel und deren Gemische als zweckmäßig.

Sorgfältige Vergleiche und Optimierungsrechnungen basierend auf den umfangreichen eigenen Meßdaten brachten den Hinweis auf eine Normierung dieser Exzeß - Viskosität mit Hilfe des aus der Literatur bekannten Viskositätsparameters  $\xi$  und des kritischen Realfaktors  $z_k$ .

$$\Delta\eta^* = \Delta\eta \cdot \xi \cdot z_k \quad (12)$$

In dieser normierten Exzeß - Viskosität  $\Delta\eta^*$  berechnet sich der Viskositätsparameter mit Hilfe der kritischen Temperatur  $T_c$  der allgemeinen Gaskonstante  $R$  der Avogadro-Zahl  $N_0$ , der Molmasse und dem kritischen Druck  $P_c$ .

$$\xi = \frac{T_c^{1/6} R^{1/6} N_0^{1/3}}{M^{1/2} P_c^{2/3}} \quad (13)$$

Der kritische Realfaktor  $z_k$  hat die aus der Thermodynamik bekannte Definition mit den kritischen Werten für Druck, Temperatur und spezifischem Volumen.

$$z_k = \frac{P_c V_c}{R T_c} \quad (14)$$

Die Optimierungsrechnungen zeigten schließlich auch, daß es zweckmäßig ist, eine wie folgt definierte normierte Dichte einzuführen

$$\rho_{r0} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_k} \quad (15)$$

deren Bezugswerte die wahre Dichte  $\rho_0$  des Stoffes bei 0,1 MPa und die kritische Dichte  $\rho_k$  sind.

Trägt man die so normierte Exzeß - Viskosität über der in Gl.15 definierten normierten Dichte auf, so beobachtet man für die meisten reinen Stoffe, wie auch für die Gemische - wie die Abbildungen 8 und 9 zeigen -, eine sehr gute Korrespondenz im Zustandsverhalten. Leichte Abweichungen zeigt nur das stark polare Kältemittel R152a, dessen Werte der normierten Exzeß - Viskosität - siehe Abb. 8 - etwas nach unten tendieren. Die Abbildungen 8 und 9 verdeutlichen, daß man die normierte Exzeß - Viskosität der nichtpolaren und schwachpolaren Kältemittel und deren Gemische mit guter Näherung in einer einheitlichen Gleichung als Funktion der normierten Dichte beschreiben kann. Dies gilt aber zunächst nur für Temperaturen oberhalb der vorher diskutierten Inversionstemperatur. In den Bereich nahe und unterhalb der Inversionstemperatur reicht die normierte Dichte für die Beschreibung der normierten Exzeß - Viskosität alleine nicht aus, und es muß ein zusätzlicher Temperatureinfluß, der für die verschiedenen Stoffe unterschiedlich ist, berücksichtigt werden.

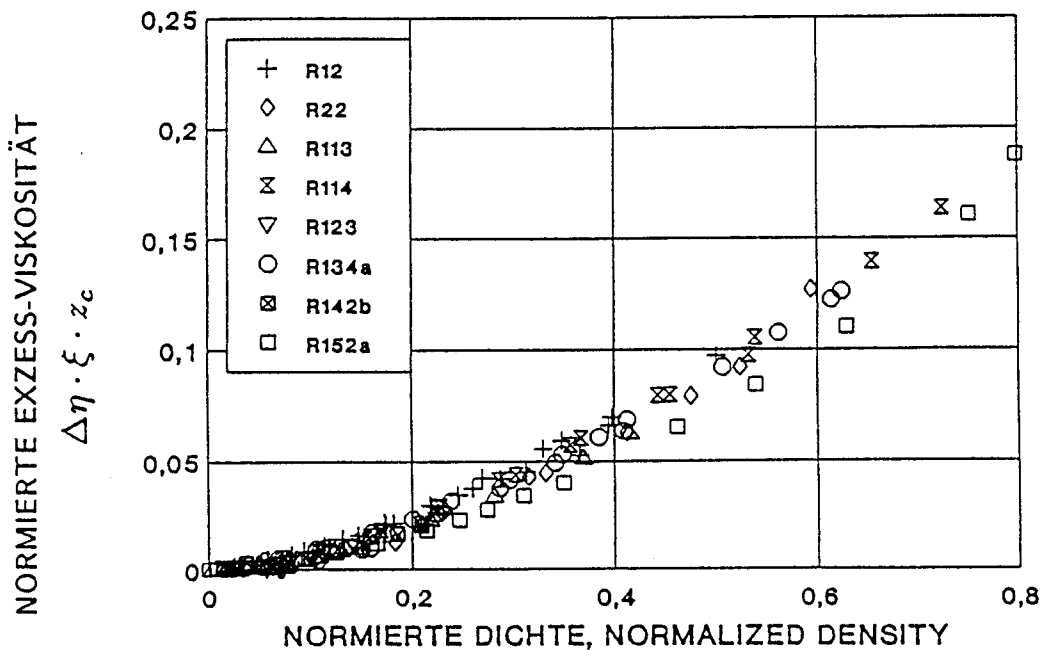


Abbildung 8: Normierte Exzeß - Viskosität von Kältemitteln aufgetragen über der normierten Dichte

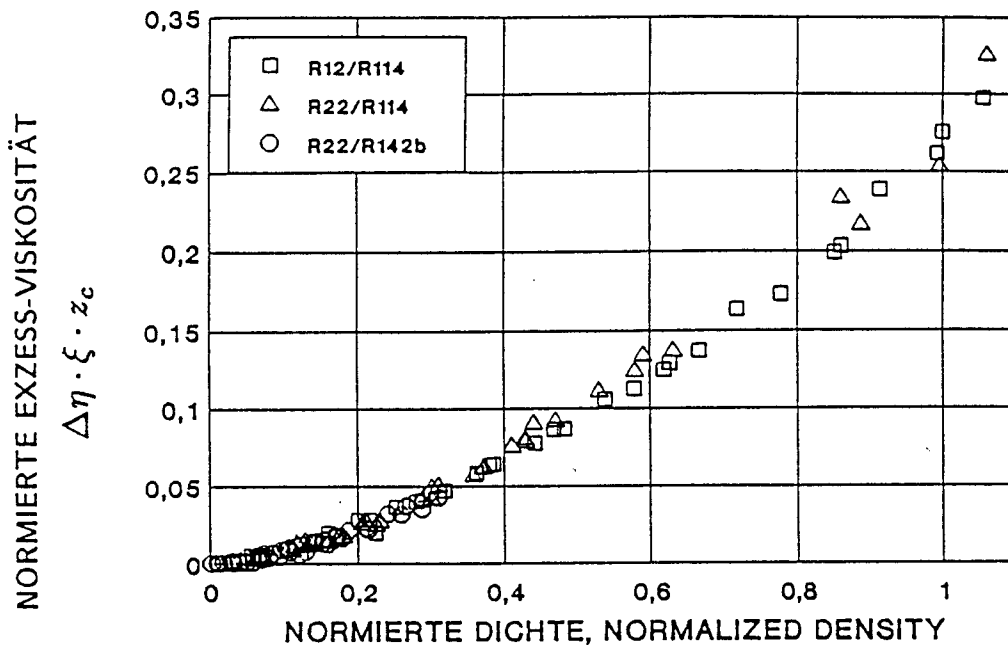


Abbildung 9: Normierte Exzeß - Viskosität von Kältemittelgemischen aufgetragen über der normierten Dichte

Aufbauend auf den eigenen experimentellen Werten wurde für die normierte Exzeß - Viskosität eine empirische in der Praxis einfach zu handhabende Gleichung entwickelt, welche das druckabhängige Stoffverhalten gut wieder gibt. Dabei wurde von den Voraussetzungen ausgegangen, daß

- das Viskositätsverhalten der Stoffe mit Ausnahme des sehr stark polaren Kältemittels R152a im gasförmigen Zustand dem Korrespondenzprinzip gehorcht und
- die reduzierte Inversionstemperatur bei 78 % der kritischen Temperatur liegt.

Mit diesen Überlegungen und unter Heranziehung der eigenen Meßergebnisse wird für die Berechnung der Exzeß - Viskosität sowohl der reinen Stoffe als auch deren Gemische die Gleichung

$$[\Delta\eta \cdot \xi \cdot z_k] \cdot F = T_r^{-2.2} [\ln(1.65 + \rho_{r0}^{0.8})]^{1.6} [e^{(1-0.78/T_r) \cdot \rho_{r0}} - 1] \quad (16)$$

vorgeschlagen. Der Korrekturfaktor  $F$  soll das abweichende Verhalten des polaren Kältemittels R152a beschreiben und er berechnet sich dafür zu

$$F = 5.152 - 4.322 \cdot \rho_0 \quad (17)$$

für alle anderen untersuchten reinen Stoffe und deren Gemische kann

$$F = 1$$

gesetzt werden.

In Tabelle 2 sind für die untersuchten Stoffe und deren Gemische Werte für die Molmasse, die kritischen Daten von Temperatur, Druck und Dichte, den kritischen Realfaktor und den Viskositätsparameter  $\xi$ , so wie sie bei der Entwicklung der Gleichungen verwendet wurden, zusammengestellt.

Tabelle 2: Physikalische Kenndaten und Faktor  $\xi$

Stoff	M [kg/kmol]	$T_k$ [ K ]	$p_k$ [Mpa]	$\rho_k$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$z_k$	$\xi * 10^{-3}$ [Pas] <sup>-1</sup>
R12	120.92	385.15	4.129	568.00	0.2745	36.226
R22	86.50	369.33	4.990	513.60	0.2736	37.488
R113	187.39	487.30	3.410	576.40	0.2736	34.381
R114	170.94	418.78	3.252	581.80	0.2753	36.227
R123	152.90	456.94	3.674	550.00	0.2689	35.816
R134a	102.00	374.10	4.056	515.00	0.2597	39.721
R142b	100.50	410.20	4.124	435.05	0.2793	40.189
R152a	66.05	386.44	4.520	368.00	0.2524	46.173
R12/R114 (25%R12)	154.51	407.74	3.489	578.19	0.2750	36.201
R12/R114 (50%R12)	141.85	399.21	3.696	574.80	0.2748	36.226
R12/R114 (75%R12)	130.63	391.68	3.912	571.41	0.2746	36.235
R22/R114 (25%R22)	137.07	400.52	4.175	560.50	0.3066	33.995
R22/R114 (50%R22)	114.61	386.52	4.620	550.00	0.2995	34.545
R22/R114 (75%R22)	98.52	376.16	4.930	545.00	0.2849	35.520
R22/R142b (25%R22)	96.58	399.98	4.365	456.95	0.2774	39.306
R22/R142b (50%R22)	93.17	388.19	4.559	474.19	0.2775	38.682
R22/R142b (75%R22)	89.60	378.44	4.753	491.40	0.2754	38.205

Die Abbildungen 10 und 11 schließlich vermitteln einen Eindruck von der Wiedergabegenauigkeit des hier beschriebenen Rechenverfahrens. Sowohl für die reinen Stoffe (Abb.10) als auch für die Gemische (Abb.11) liegen die maximalen Abweichungen unterhalb 4 % und die meisten Meßdaten gruppieren sich innerhalb der Ungenauigkeitsschranke von  $\pm 2$  %. Die dargestellten Gleichungen geben auch die Viskositätswerte unmittelbar auf der Sättigungslinie mit guter Genauigkeit wieder.

Bei den Messungen war der Temperaturbereich nach oben durch beginnende Dissoziationserscheinungen des untersuchten Stoffes begrenzt. Bei allen Experimenten wurde sorgfältig darauf geachtet, daß keine Dissoziation auftrat. Hierfür

wurden in einem speziellen Autoklaven Versuche durchgeführt, der dem jeweiligen Kältemittel die gleichen Metalloberflächen – Edelstahl, Platin – Iridium-Legierung, Titan, Quartz und Silber – wie in der Viskositäts – Apparatur anbot.

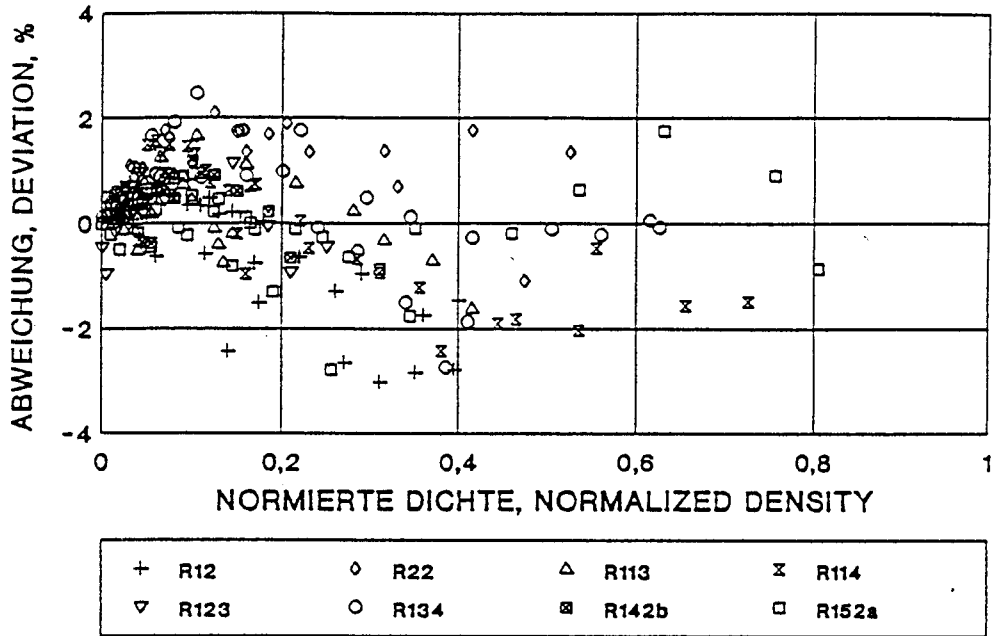


Abbildung 10: Vergleich zwischen der berechneten und der gemessenen Viskosität von Kältemitteln bei höheren Drücken

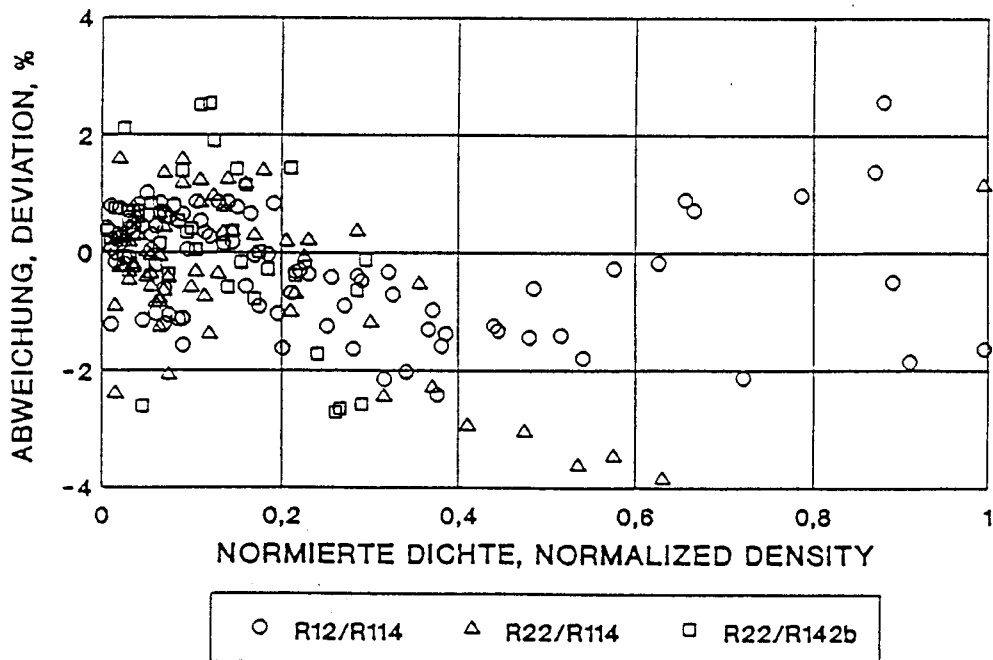


Abbildung 11: Vergleich zwischen der berechneten und gemessenen Viskosität von Kältemittelgemischen bei höheren Drücken

Die Viskositätsmessungen waren auf weniger als  $\pm 0,5$  % reproduzierbar. Die größte Ungenauigkeit für die Absolutwerte ergibt sich aus der Eichung mit Stickstoff und der daraus resultierenden Zuordnung für die jeweilige Grenzschichtdicke, die wiederum den Korrekturfaktor bei der Umrechnungen vom logarithmischen Dekrement in die Viskosität bestimmt. Diese Ungenauigkeit ist bei kleinen Drücken sehr gering – kleiner als 1 % – und kann bei den höchsten untersuchten Drücken auf 3 % zunehmen. Die maximale Unsicherheit der Meßdaten dürfte bei hohen Drücken bei  $\pm 4$  % liegen, sie reduziert sich bei Umgebungsdruck auf  $\pm 1$  %. Die temperaturabhängige Rückstellkraft des Torsionsfadens und das Trägheitsmoment der oszillierenden Scheibe wurden im Vakuum sehr genau vermessen.

## Literatur

- /1/ Nabizadeh, H., Mayinger, F., DKV – Tagungsbericht, 16. Jahrgang (1989), Vol.2, Hannover, 411–425.
- /2/ Takahashi, M., Yokoyama, C., Takahashi, S., J.Chem.Eng.Data 32 (1987), 98–103.
- /3/ Takahashi, S., Hongo, M., Yokoyama, C., J.Chem.Eng.Japan 21, Nr.6 (1988), 632–638.
- /4/ Nabizadeh, H., Mayinger, F., International Institut of Refrigeration (IRR) (1990), Commission B1 Meeting, March 5–7, Herzlia, Israel.
- /5/ Nabizadeh, H., Mayinger, F., AIChE – Spring National Meeting (1990), March 18–22, Orlando, U.S.A.
- /6/ Nabizadeh, H., Mayinger, F., 12th European Conference on Thermophysical Properties (1990), September 24–28, Vienna, Austria.
- /7/ Nabizadeh, H., Mayinger, F., 11th Symposium on Thermophysical Properties (1991), September 24–28, Vienna, Austria.
- /8/ Nabizadeh, H., Mayinger, F., 11th Symposium on Thermophysical Properties (1991), June 23–27, Boulder, U.S.A.
- /9/ Kestin, J., Person, L.N., Brown University Report AF 891/1 (1954).
- /10/ Kestin, J., Newell, G.F., ZAMP 8 (1957), 433–465.
- /11/ Kestin, J., Leidenfrost, W., Liu, C.W., ZAMP 10 (1959), 558.
- /12/ Kestin, J., Wang, H.E., Physika 26 (1960), 575.
- /13/ Maxwell, J.D., Phil.Trans.Toy.Soc.London (1866), 156, 249.
- /14/ Kestin, J., Whitelaw, J.H., Physika 29 (1963), 335.
- /15/ Kestin, J., Ro, S.T., Wakeham, W., Physika 58 (1972), 165–211.
- /16/ Hirschfelder, J.B., Curtiss, C.F., Bird, R.B., The Molecular Theory of Gases and Liquids (1966), John Wiley and Sons, Inc., New York.
- /17/ Moszynski, J.R., PhD. Thesis (1958), London.