



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

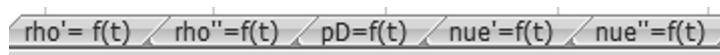
In Spalte A befindet sich die Temperatur in °C. In B-F befinden sich die Berechnungen nach Prof. Kümmel IAPS 1984, in Spalte B befindet sich die Wasserdichte in kg/m<sup>3</sup> nach IAPS–1984,

In C die Sattdampfdichte in kg/m<sup>3</sup>, in D der Sättigungsdampfdruck in Pa, in E die kinematische Viskosität von Wasser in m<sup>2</sup>/s, in F die kinematische Viskosität des Sattdampfes in m<sup>2</sup>/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/m<sup>3</sup> 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 bar	120°C	IAPS 1984	1,984035 bar				120°C	Koch	1,985356 bar	CHEMCAD	1,986050	1,984E+00	1,989E+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	0,091588 %					Differenz	0,065338 %	Differenz	0,000201	0,002353	0,023358 %	

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  
    ActiveCell.FormulaR1C1 = a 'Schreibt Ergebnisse nach D  
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

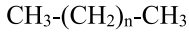
'Genauigkeitsprüfung
'all = a1 + 0.0000000001
End Function

```

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.



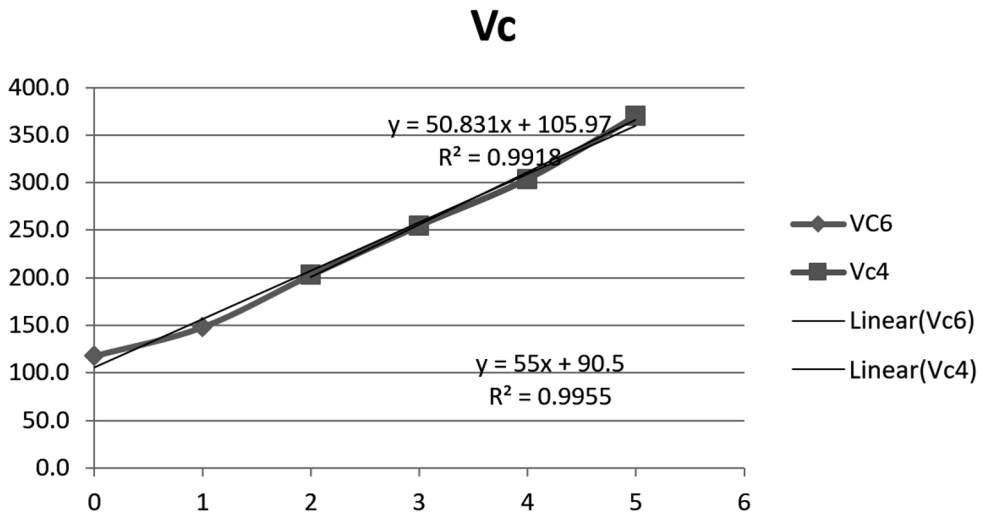
Am Beispiel des kritischen Volumens V<sub>c</sub> der Alkane lässt sich das Joback-Prinzip leicht erklären. Wir entnehmen dem VDI-Wärmeatlas das kritische Volumen von Alkanen und stellen dieses in Abhängigkeit der C-Atome dar. Dazu verwenden wir die Exceldatei jobackmod.xlsm und darin die Tabelle VDI-WA (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			Summenformel	Strukturformel	Atomzahl	Molgewicht	Siedepunkt	krit. Temper.	krit. Druck	krit. Volume	Schmelztemperatur	
6						g/mol	K	K	bar,a	cm <sup>3</sup> /mol	K	
7	0 Methan	CH4	CH4									
8	1 Ethan	C2H6	CH3-CH3									
9	2 Propan	C3H8	CH3-CH2-CH3									
10	3 N-Butan	C4H10	CH3-CH2-CH2-CH3									
11	4 N-Pentan	C5H12	CH3-CH2-CH2-CH2-CH3									
12	5 N-Hexan	C6H14	CH3-CH2-CH2-CH2-CH2-CH3									

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

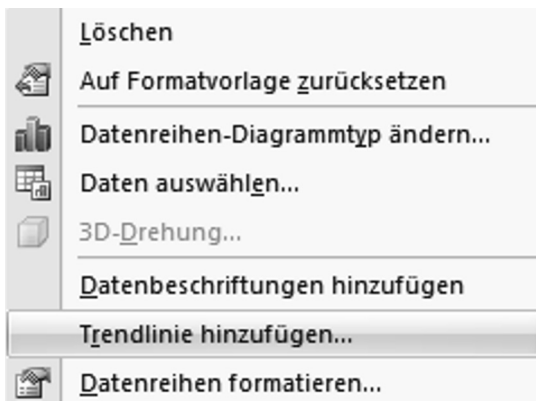
Abb. 1.2. Alkane in Tabelle VDI-WA in jobackmod.xlsm

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

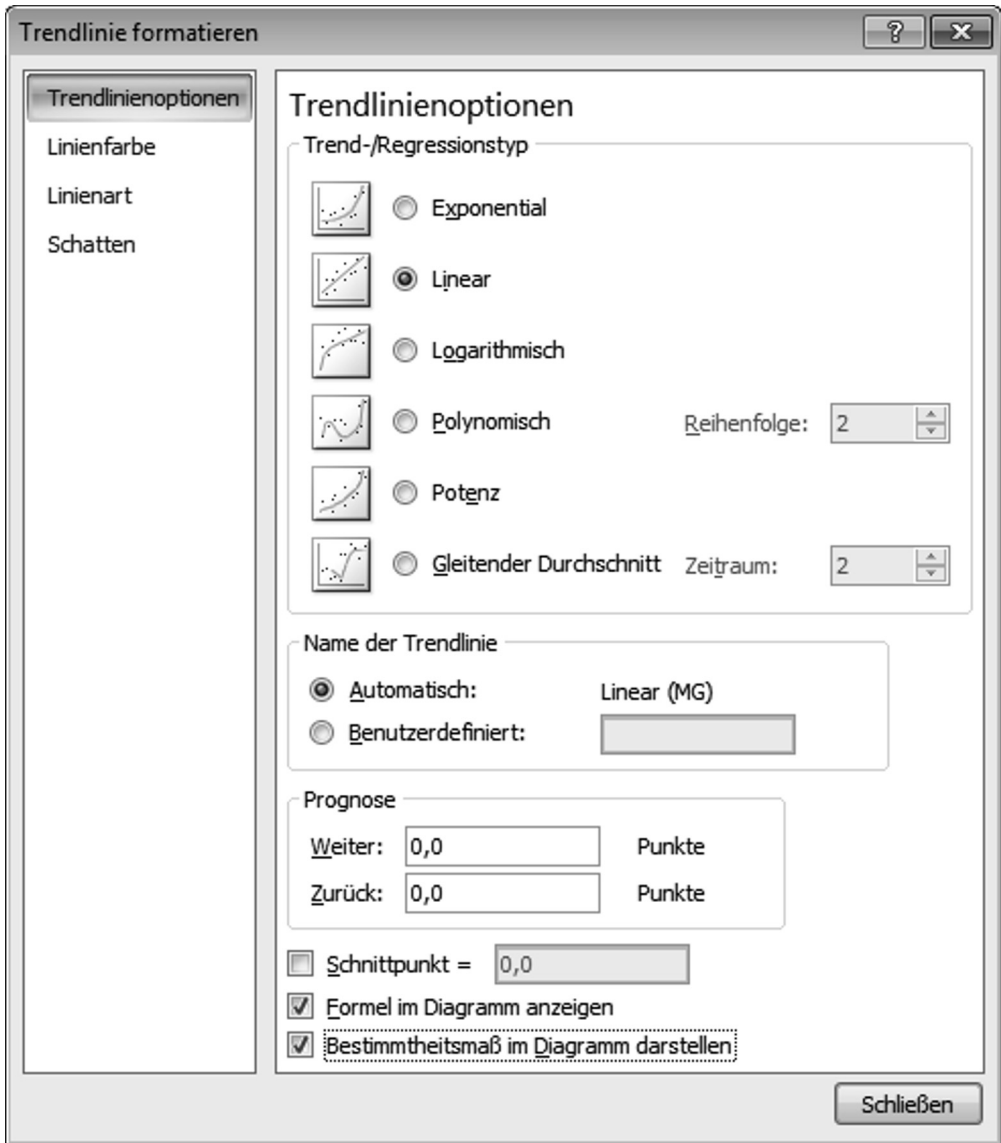


**Abb. 1.3.** Kritisches Volumen von Alkanen als Funktion der C-Atome

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



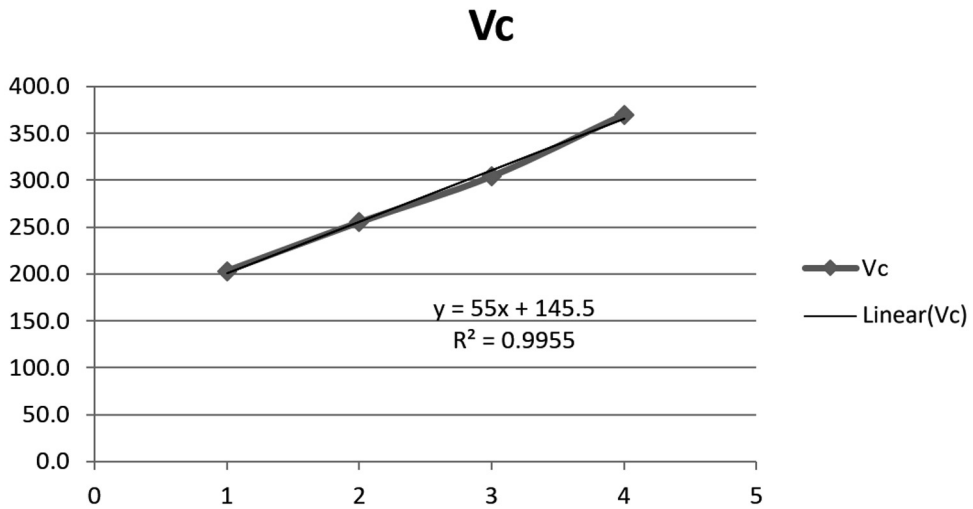
**Abb. 1.4.** Auswahl der Trendlinie



**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  $(\text{CH}_2)_n$  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  $\text{CH}_2$ -Gruppen

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

Zählt man die Joback-Daten beider  $\text{CH}_3$ -Gruppen eines Alkans mit 2 mal 65 dem Wert 17,5 hinzu, erhält man für die Formel der Alkane  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$

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

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  $\text{CH}_3$ -Gruppen zuordnen können. Damit hätte man pro  $\text{CH}_3$ -Gruppe den Inkrementwert 64 erhalten. Joback verwendet den  $\text{CH}_3$ -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.  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-OH}$  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> ) <sub>n</sub>	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).

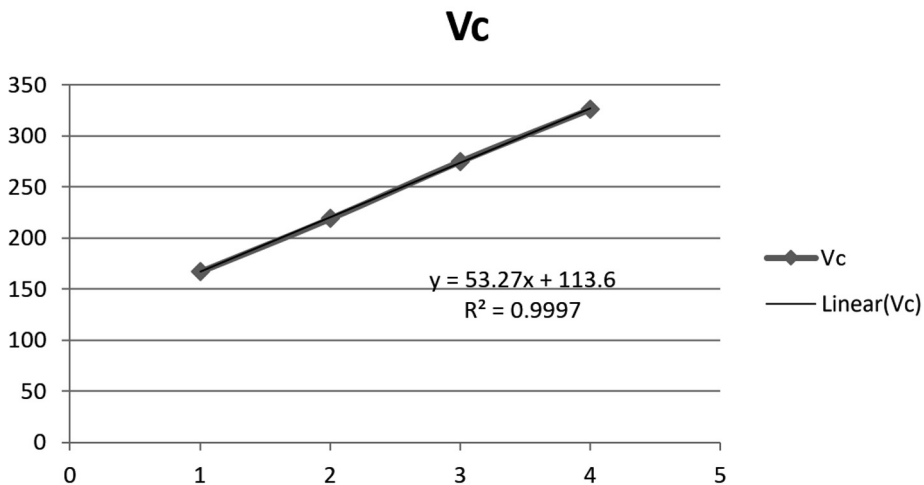


Abb. 1.8. Kritisches Volumen  $V_c$  bei Alkoholen in Tabelle VDI-WA in jobackmod.xlsm

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

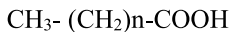
$$113,6 - 17,5 = 96,1 \quad (1.6)$$

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

1 joback Tabelle aus https://de.wikipedia.org/wiki/joback-Methode_entnommen																	31.06.2015			
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	M <sub>G</sub>	T <sub>s</sub>	P <sub>s</sub>	V <sub>s</sub>	T <sub>s</sub>	T <sub>m</sub>	H <sub>s</sub>	G <sub>s</sub>	C <sub>pa</sub>	C <sub>pb</sub>	C <sub>pc</sub>	C <sub>pd</sub>	H <sub>m</sub>	H <sub>v</sub>	n <sub>D</sub>	n <sub>D</sub>	
5	Kritischer Punkt							Phasenübergangstemperaturen		Bildungs-Std. Enthalpie		sepp. Wärmetapazität		Ideales Gas		Schmelz-enthalpien		Dynamische Viskosität		
6																				
7	Nicht-Ring-Jobackgruppe																			
8	-CH <sub>3</sub>			4	15,00	0,0141	-0,0012	65,0000	23,5800	-5,1000	-76,4500	-43,9600	19,5000	-8,0800E-03	1,5300E-04	-9,6700E-08	0,9080	2,2730	548,2900	-1,7190
9	-CH <sub>2</sub> -			1	16,00	0,0188	0,0000	66,0000	33,8800	-13,7000	-82,6000	-43,9600	19,5000	-8,0800E-03	1,5300E-04	-1,1600E-08	1,8800	2,2260	94,1600	-0,1990
10	>C<-			1	16,00	0,0188	0,0000	66,0000	33,8800	-13,7000	-82,6000	-43,9600	19,5000	-8,0800E-03	1,5300E-04	-1,1600E-08	1,8800	2,2260	94,1600	-0,1990
11	>C<-			1	16,00	0,0188	0,0000	66,0000	33,8800	-13,7000	-82,6000	-43,9600	19,5000	-8,0800E-03	1,5300E-04	-1,1600E-08	1,8800	2,2260	94,1600	-0,1990
12	>C<H2			1	17,00	0,0042	0,0061	27,0000	21,3200	60,1500	79,7200	87,8800	-90,9000	1,62E-01	-1,60E-04	6,4900E-08	3,2430	1,9420	394,2000	1,2510
13	>C<-			1	16,00	0,0188	0,0000	66,0000	33,8800	-13,7000	-82,6000	-43,9600	19,5000	-8,0800E-03	1,5300E-04	-1,1600E-08	1,8800	2,2260	94,1600	-0,1990
14	>C<-			1	16,00	0,0188	0,0000	66,0000	33,8800	-13,7000	-82,6000	-43,9600	19,5000	-8,0800E-03	1,5300E-04	-1,1600E-08	1,8800	2,2260	94,1600	-0,1990
15	>C<-			1	16,00	0,0188	0,0000	66,0000	33,8800	-13,7000	-82,6000	-43,9600	19,5000	-8,0800E-03	1,5300E-04	-1,1600E-08	1,8800	2,2260	94,1600	-0,1990
16	>C<-			1	16,00	0,0188	0,0000	66,0000	33,8800	-13,7000	-82,6000	-43,9600	19,5000	-8,0800E-03	1,5300E-04	-1,1600E-08	1,8800	2,2260	94,1600	-0,1990
17	>C<-			1	16,00	0,0188	0,0000	66,0000	33,8800	-13,7000	-82,6000	-43,9600	19,5000	-8,0800E-03	1,5300E-04	-1,1600E-08	1,8800	2,2260	94,1600	-0,1990
18	Summen	2	8,000														4,7460	1096,5800	-3,4380	
19	Ring-Jobackgruppe																			
20	Ring-Jobackgruppe																			
21	-CH <sub>2</sub> -			3	14,00	0,0100	0,0025	48,0000	27,1500	7,7500	-26,8000	-3,6800	-6,3000	8,54E-02	-8,00E-06	-1,8000E-08	0,4900	2,3980	307,5300	-0,7980
22	>C<-			2	15,00	0,0122	0,0004	48,0000	21,7800	19,8800	8,6700	40,9900	-20,5000	1,62E-01	-1,60E-04	6,4900E-08	3,2430	1,9420	394,2000	1,2510
23	>C<-			1	16,00	0,0188	0,0000	66,0000	33,8800	-13,7000	-82,6000	-43,9600	19,5000	-8,0800E-03	1,5300E-04	-1,1600E-08	1,8800	2,2260	94,1600	-0,1990
24	>C<-			1	16,00	0,0188	0,0000	66,0000	33,8800	-13,7000	-82,6000	-43,9600	19,5000	-8,0800E-03	1,5300E-04	-1,1600E-08	1,8800	2,2260	94,1600	-0,1990
25	>C<-			1	16,00	0,0188	0,0000	66,0000	33,8800	-13,7000	-82,6000	-43,9600	19,5000	-8,0800E-03	1,5300E-04	-1,1600E-08	1,8800	2,2260	94,1600	-0,1990
26	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	
27	Halogen-Jobackgruppe																			
28	Halogen-Jobackgruppe																			
29	-F			1	19,00	0,0111	-0,0047	27,0000	-0,0300	-15,7800	-251,9200	-247,1900	26,5000	-9,13E-02	1,91E-04	-1,0300E-07	1,3980	-6,7000	625,4500	-1,8130
30	-Cl			1	35,50	0,0105	-0,0059	58,0000	38,1300	13,5500	-71,5500	-64,3100	33,3000	-9,63E-02	1,87E-04	-9,9600E-08	2,5150	4,5320	625,4500	-1,8140
31	-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	6,5280	738,9100	-2,0380
32	-I			1	192,20	0,0068	-0,0034	97,0000	93,8400	41,6900	-21,0600	-5,7400	32,1000	1,26E-04	-6,87E-08	-6,8700E-08	2,7240	9,5200	809,5500	-2,2240
33	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	
34	Sauerstoff-Jobackgruppe																			
35	Sauerstoff-Jobackgruppe																			
36	-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	-5,0570
37	-OH (Phenol)			2	17,00	0,0240	0,0184	-25,0000	76,3400	82,8300	-221,8500	-197,3700	-2,8100	-1,16E-04	4,94E-08	4,9400E-08	4,4900	12,4990	3018,1700	-7,3140
38	>C<-			1	16,00	0,0188	0,0015	18,0000	22,4200	22,2300	-132,2200	-105,0000	25,5000	1,13E-04	-5,45E-08	-5,4500E-08	1,1880	2,4100	122,0900	-0,3860
39	>O<-			1	16,00	0,0098	0,0048	13,0000	31,2200	23,0500	-138,1600	-98,2200	12,2000	-1,26E-02	6,03E-05	-3,8600E-08	5,8790	4,6820	440,2400	-0,9530
40	>C=O (Nichtring)			1	28,00	0,0380	0,0031	62,0000	76,7500	61,2000	-133,2200	-120,5000	6,4500	6,70E-02	-3,57E-05	2,8600E-09	4,1890	8,9720	340,3500	-0,3500
41	>C=O (Ring)			2	28,00	0,0284	0,0028	55,0000	94,9700	79,9700	-164,5000	-126,2700	30,4000	-8,29E-02	2,36E-04	-3,2100E-07	4,1890	6,6450	340,3500	-0,3510
42	>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	-9,8800E-08	3,1970	9,0930	740,9200	-1,7130
43	>C=O (Säure)			4	57,00	0,0791	0,0077	89,0000	169,0900	155,5000	-426,7200	-387,8700	24,1000	4,27E-02	8,04E-05	-6,8700E-08	11,0510	19,5370	1317,2300	-2,5780
44	>C=O (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	9,9330	483,8800	-0,9660
45	>O (andere oben)			1	16,00	0,0143	0,0101	36,0000	10,5000	-2,0800	-247,6100	-250,8300	6,8200	1,96E-02	1,27E-05	-1,7800E-08	3,6240	5,9090	675,2400	-1,3400
46	Summen	1	2,00	28,0000	0,0380	0,0031	62,0000	76,7500	61,2000	-133,2200	-120,5000	6,4500	6,7000E-02	-3,5700E-05	2,8600E-09	4,1890	8,9720	340,3500	-0,3510	
47	Stickstoff-Jobackgruppe																			
48	Stickstoff-Jobackgruppe																			
49	-NH <sub>2</sub>			3	16,00	0,0243	0,0109	38,0000	73,2300	66,8900	-22,0200	14,0700	26,9000	-4,12E-02	1,64E-04	-9,7600E-08	3,5110	10,7880	307,5300	-0,7380
50	NH (Nichtring)			2	15,00	0,0295	0,0077	35,0000	50,1700	52,6600	53,4700	89,3900	-1,2100	7,62E-02	4,86E-05	1,0500E-08	5,0990	6,4360	308,5300	-0,7990
51	NH (Ring)			2	15,00	0,0130	0,0114	29,0000	52,8200	101,5100	31,6500	75,6100	11,8000	-2,30E-02	1,07E-04	-6,2800E-08	7,4900	6,9300	309,5300	-0,8000
52	NH (Nichtring)			1	14,00	0,0169	0,0074	9,0000	11,7400	48,8400	123,3400	163,1600	-31,1000	2,27E-01	-3,20E-04	1,4600E-07	4,7030	1,8960	310,5300	-0,8010
53	N= (Nichtring)			1	14,00	0,0255	-0,0099	9,0000	74,6000	48,8400	23,6100	163,1600	-31,1000	0,02	0,00	1,4600E-07	4,7030	3,3950	311,5300	-0,8020
54	N= (Ring)			1	14,00	0,0085	0,0076	34,0000	57,5500	68,4000	93,7000	119,6600	5,6900	-4,13E-03	1,28E-04	-8,8000E-08	3,6490	6,5280	312,5300	-0,8030
55	NH			2	15,00	0,0035	0,0076	34,0000	83,0800	68,9100	93,7000	119,6600	5,6900	-4,13E-03	1,28E-04	-8,8000E-08	3,6490	12,1690	313,5300	-0,8040
56	-CN			2	26,00	0,0496	-0,0101	91,0000	125,6600	59,8900	88,4300	89,2200	36,5000	-7,33E-02	1,84E-04	-1,0300E-07	2,4140	12,8510	314,5300	-0,8050
57	-NO <sub>2</sub>			3	46,00	0,0437	0,0064	91,0000	152,5400	127,2400	-66,5700	-16,8300	29,9000	-3,74E-03	1,29E-04	-8,8000E-08	9,6790	16,7880	315,5300	-0,8060
58	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	0,0000	

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  $T_c = 0,0141$ . 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- (Nicht-ring)			1	16,00	0,0168
39	-O- (Ring)			1	16,00	0,0098
40	>C=O (Nicht-ring)		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

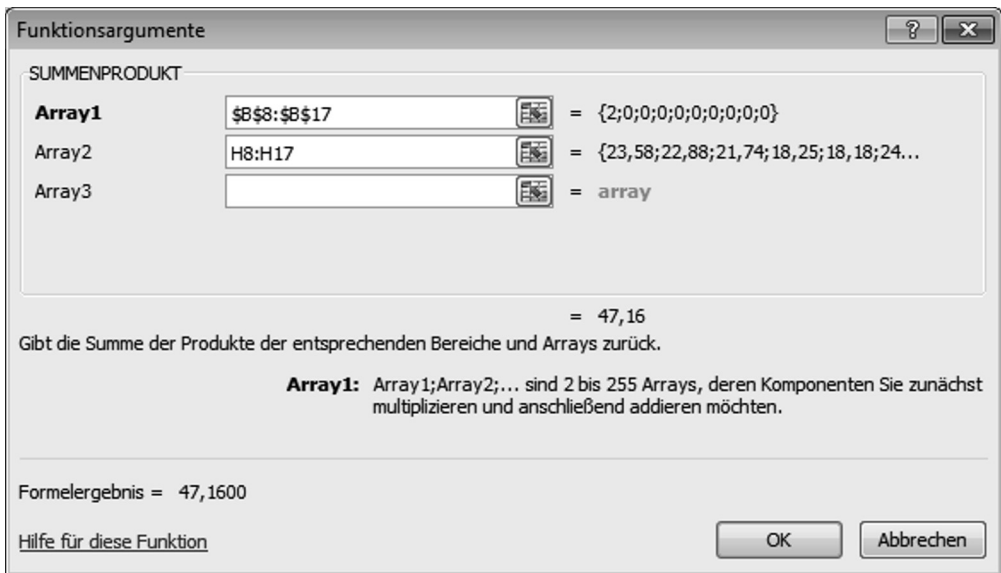
In B18 und B46 (Abb. 1.11) werden die Summen der ausgewählten Gruppen gebildet, sodass in B65 die Gesamtsumme aller gewählten Gruppen berechnet wird. Dieser Wert dient der Kontrolle.

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.



Angeklickt erhalten wir das Fenster nach Abb. 1.12:



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

Das Array1 ist  $B8:B17$ . 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 Berechnung der Joback Methode																			
4	In der Tabelle "Formeln" befinden sich die in Wikipedia angegeben Formeln																			
5																				
6																				
7	Formel	CH3-CO-CH3	Temperatur [K]	300																
8	Spalten-Nr. in Tabelle Daten																			
9	Lfd. Nr.	Gruppen	$T_c$	$P_c$	$V_c$	$T_b$	$T_m$	$H_v$	$G_v$	$C_{p, \text{id. Gas}}$	$C_{pb}$	$C_{pc}$	$C_{pd}$	$H_u$	$H_d$	$n_D$	$n_D$	MG [g/mol]	NA (Atome)	
10	1	-CH3	0,0141	-0,0012	65	23,50	-5,1	-76,45	-49,96	19,5	-0,00808	0,000153	-9,676-08	0,908	2,373	548,29	-1,719	4	15	
11	2	>C=O (Nichtring)																-1,719	4	15
12	3	-CH3																0	0	0
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		0,0662	0,0007	192	123,91	51	-286,12	-208,42	45,45	0,09084	0,0002703	-1,9054E-07	6,005	13,718	1436,93	-3,788	10	58	
22			500,96	11,27	209,90	322,11	173,90	-217,83	-154,64	76,38				5,18	29,02	5,07E-08				

Tabellenausschnitt zur Anschauung Detaillierte Information siehe entsprechende Excel-Datei.

Abb. 1.14. Auswahl der Aceton-Inkremene 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 Inkremente ausgewählt werden. Die Tabelle ist unter Beachtung der Excel-Regeln erweiterbar auf beliebig viele Inkremente (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 (Nichtring)	1	0,038	0,0031
12	3	-CH3	0	0,0141	-0,0012
13	4	0	0	0	0

Abb. 1.15. Auswahl der Joback-Inkremente

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  $\text{CH}_3$ -Inkremens

	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.

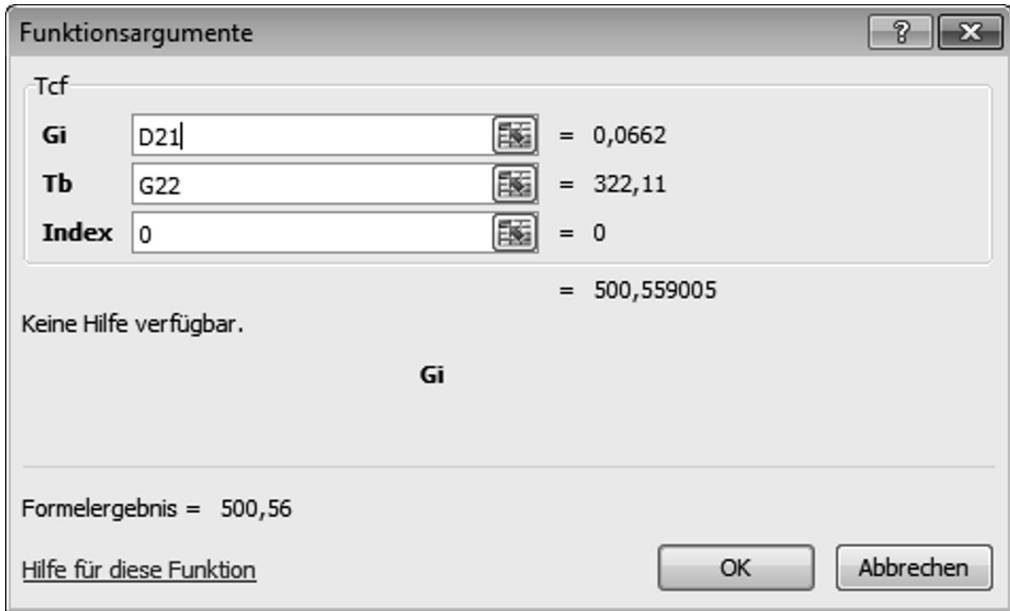
In diesem Beispiel wurden die Inkremente von Aceton gewählt, also 2 \* CH<sub>3</sub> und 1 \* >C=0. Die Ergebnisse sind natürlich identisch mit denen in der Tabelle Daten. Zum Vergleich: Die kritische Temperatur in D22 ist identisch mit dem Ergebnis in der Tabelle Daten, nämlich 500,56 K. In der Zeile  $\Sigma G_i$  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		fx =Tcf(D21;G22;0)	
	A	B	C
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):

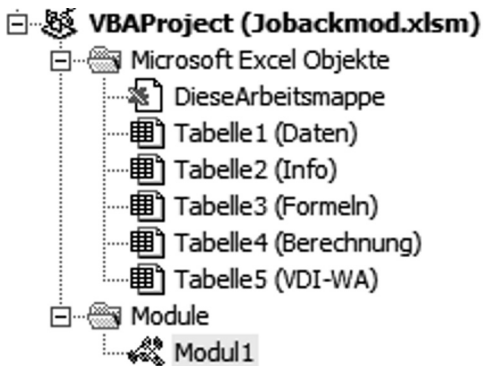




**Abb. 1.18.** Parameter der kritischen Temperatur  $T_c$ .

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

```
Tk = 273.15
```

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

```
Tc = Tb * (0.584 + 0.965 * Gi - (Gi * Gi)) ^ -1
```

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

```
If Index = 1 Then Tc = Tc + Tk
```

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 Tk. 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 (Nichttring)

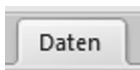




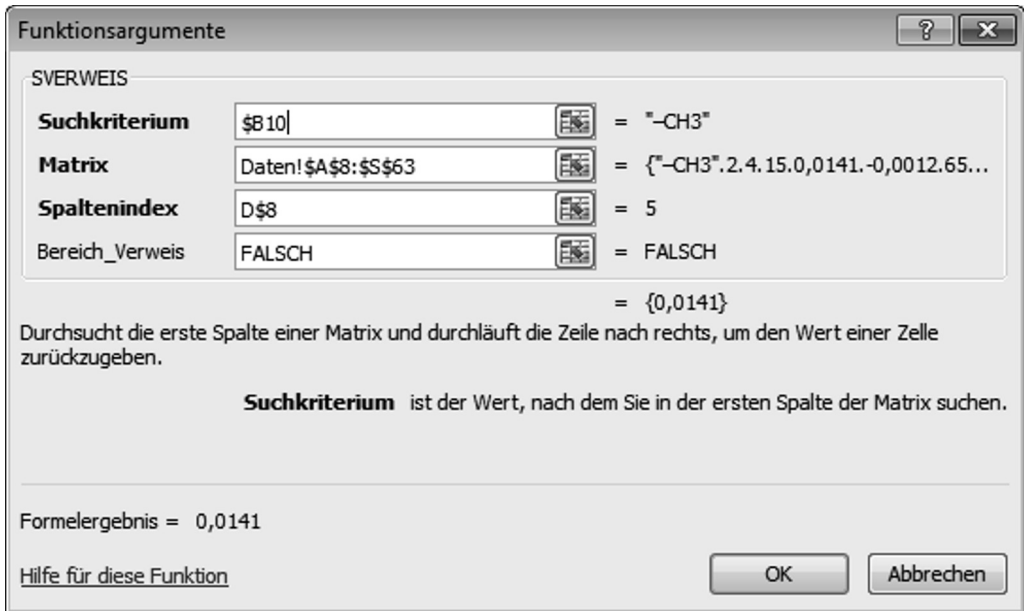
Abb. 1.21. Entstehung des Auswahlmenüs

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 <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	V <sub>c</sub>
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	-CH3	2	0,0141	-0,0012	
11	2	>C=O (Nichtring)	1	0,038	0,0031	
12	3	-CH3	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  $C_{10} \cdot D_{10} + C_{11} \cdot D_{11}$  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** ? X

SUMMENPRODUKT

**Array1**  = {2;1;0;0;0;0;0;0;0;0;"}  
**Array2**  = {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  $\eta_L$

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

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	0,6566	2	1,4282	2,6654	2	1,4282	2,6654	2	1,4282	2,6654
17	15	aCH	0,8365	2,1102	2	0,6566	1,4282	2	0,6566	1,4282	2	0,6566	1,4282
18	16	aC fused aromatic	1,7324	4,1195									
19	17	aC fused non arom.	1,1995	3,1195									
20	18	aC except as above	1,5468	4,1195									
21	21	aC-CH2	1,4925	2,1102									
22	29	OH	2,567	5,1102									
23	37	aC-CO	3,465	9,1102									
24	53	aC-O	1,8522	3,1102									
25	62	aC-NH2	3,8298	10,2105		0	0		0	0		0	0
26	63	aC-NH	2,923	8,4081		0	0		0	0		0	0
27	100	NHCONH	8,9406			0	0		0	0		0	0
28	168	CH2 cyclic	0,8234	1,8815		0	0		0	0		0	0
29	169	CH cyclyc	0,5946	1,102		0	0		0	0		0	0
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	AROMRINGSSs1s4	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	AROMRINGSSs1s4	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.

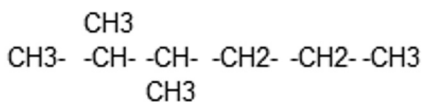
1 Ordnung	2,00%	0,66%		0,50%	2,98%		3,89%	1,13%
2 Ordnung	1,77%	0,60%		0,50%	2,98%		3,89%	1,13%
3 Ordnung	0,51%	0,00%		0,27%	2,95%		1,93%	0,28%

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.

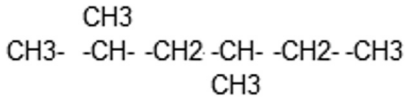
Wechselwirkungen zwischen den Molekülen gleicher Art sind nicht selten, werden bei der Joback-Methode aber nicht berücksichtigt. Selbst die Methoden zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten wie etwa NRTL, Uniquac, Unifac etc. betrachten Wechselwirkungen nur zwischen ungleichen Molekülen. Mit der Lennard-Jones-Methode 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<sub>b</sub> = 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:

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

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		

Buttons: 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.

Ethanol		Component ID:	134
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

**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 azentrische 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.

The screenshot shows a dialog box titled "- Library Density Data -" for the component "Ethanol" (Component ID: 134). It is divided into two main sections: "Liquid Density" and "Solid Density".

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

- Equation No.: 105
- Low T (K): 159.05
- High T (K): 513.92
- Low value: 19.4128
- High value: 5.96518
- Coefficients: A=1.648, B=0.27627, C=513.92, D=0.2331, E=

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

- Equation No.: 100
- Low T (K): 159.05
- High T (K): 159.05
- Low value: 22.9
- High value: 22.9
- Coefficients: A=22.9, B=, C=, D=, E=

Buttons: Help, Cancel, OK.

**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).

Property	Equation No.	Low T (K)	High T (K)	Low value	High value	Coefficient A	Coefficient B	Coefficient C	Coefficient D	Coefficient E
Vapor Pressure (Pascals)	101	159.05	513.92	0.000484589	6.11713e+006	74.475	-7164.3	-7.327	3.134e-006	2
Heat of Vaporization (J/kmol)	106	159.05	513.92	5.02448e+007	268472	5.69e+007	0.3359			

**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 -** Component ID: 134

**Ethanol**

**Ideal Gas Heat Capacity (J/kmol-K)**  
 Equation No. 107  
 Coefficients: A 49200, B 145770, C 1662.8, D 93900, E 744.7  
 Low T (K) 200, Low value 52235.8  
 High T (K) 1500, High value 165758

**Liquid Heat Capacity (J/kmol-K)**  
 Equation No. 100  
 Coefficients: A 102640, B -139.63, C -0.030341, D 0.0020386, E  
 Low T (K) 159.05, Low value 87866.6  
 High T (K) 390, High value 164497

**Solid Heat Capacity (J/kmol-K)**  
 Equation No. 100  
 Coefficients: A -13500, B 1175.5, C -8.043, D 0.0237, E  
 Low T (K) 25, Low value 11230.9  
 High T (K) 159, High value 65335.8

Buttons: Help, Cancel, OK

**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 dialog box titled '- Library Viscosity Data -' for Ethanol (Component ID: 134). It is divided into two sections: Vapor Viscosity and Liquid Viscosity. Each section has an Equation No. field and a table of Coefficients (A through E). The Vapor Viscosity section uses Equation No. 102, and the Liquid Viscosity section uses Equation No. 101. The input fields for temperatures and values are as follows:

Section	Equation No.	Low T (K)	High T (K)	Low value	High value	Coefficient A	Coefficient B	Coefficient C	Coefficient D	Coefficient E
Vapor Viscosity (Pascal-sec)	102	200	1000	6.02939e-006	2.65053e-005	1.0613e-007	0.8066	52.7		
Liquid Viscosity (Pascal-sec)	101	200	440	0.0131475	0.000141597	7.875	781.98	-3.0418		

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

**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 dialog box titled '- Library TC and ST Data -' for Ethanol (Component ID: 134). It is divided into three sections:

- 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 visible 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.

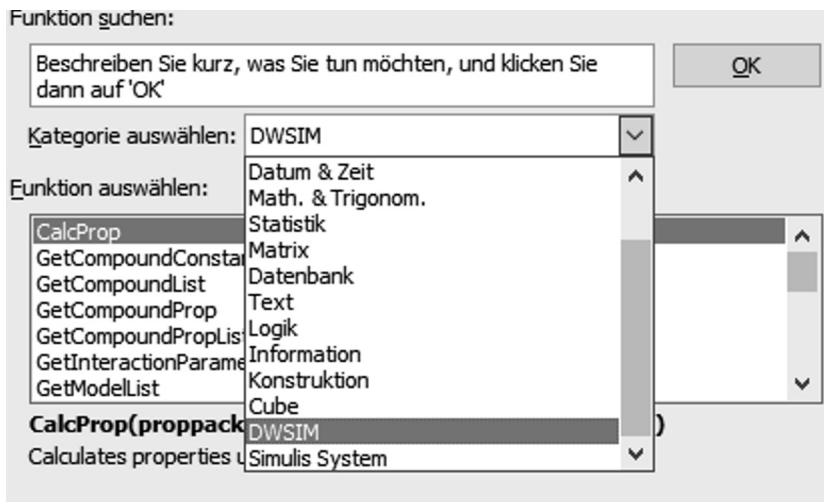


Abb. 1.34. Funktion einfügen

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.

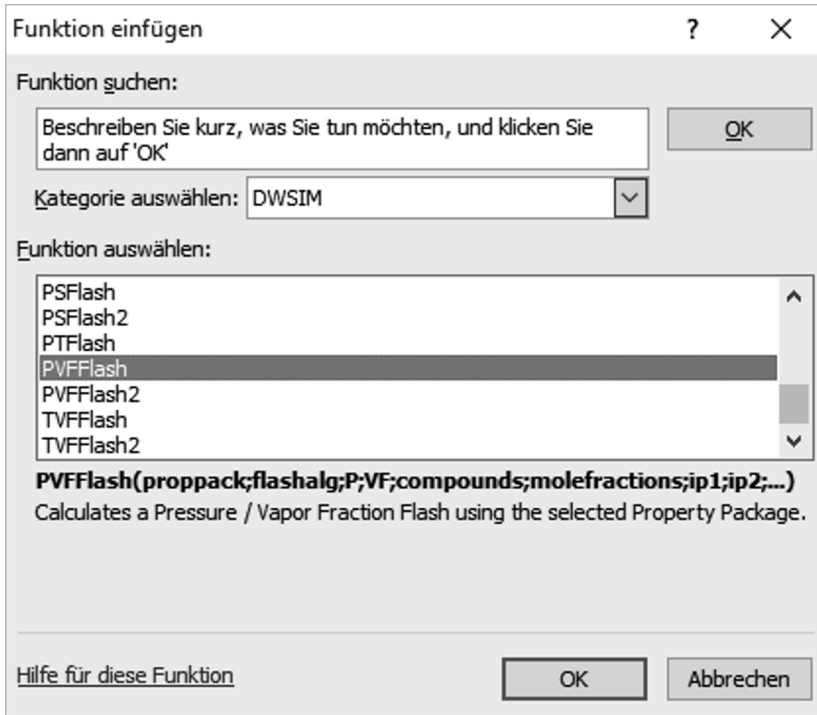


Abb. 1.35. Auswahl PVFFlash

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).

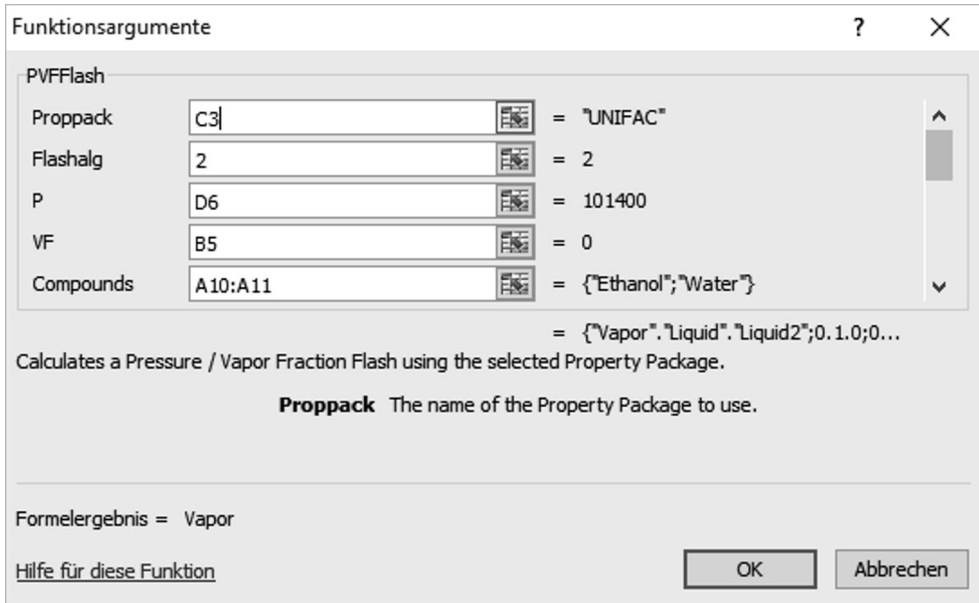


Abb. 1.38. Funktionsargumente der Funktion PVFlash

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	

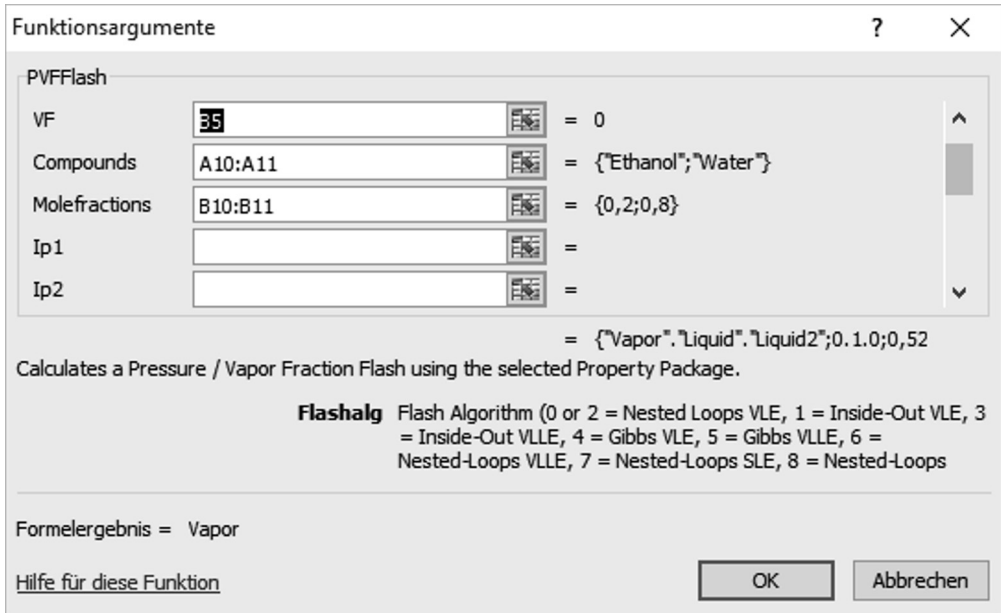
Abb. 1.39. Auswahl thermodynamisches Modell

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).



**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)

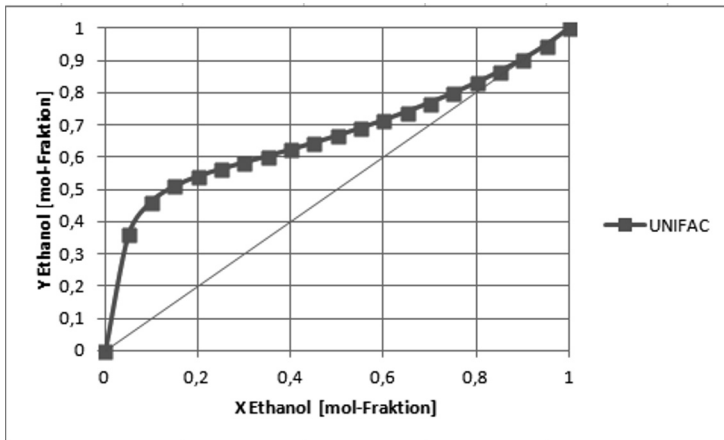
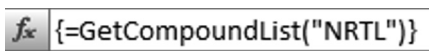


Abb. 1.45. Phasengleichgewicht Ethanol und Wasser mit DWSIM Flash



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):

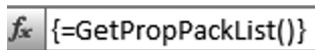
 `=GetCompoundList("NRTL")`

**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.