

**BESTIMMUNG DER TEMPERATURABHÄNGIGKEIT  
DER DICHTEN VON RAPSÖL  
UND RAPSÖL-METHYLESTER (BIODIESEL)  
UNTER ANWENDUNG DER METHODE  
DER VOLUMEN-AUSDEHNUNG**

František SKOPAL und Karel KOMERS  
Lehrstuhl für physikalische Chemie

Eingegangen am 8 September 1994

*Simple method and apparatus for determination of the density of liquids at variable temperatures were developed. Their correct function was demonstrated by the comparison of the literature and experimental data for ethanol. The temperature dependences of the density of crude rape seed oil and of rape seed oil-methyl ester (bio-diesel) were measured in the interval of 15 - 70 °C. The precision of the method described is better than  $\mp 0.5 \text{ mg cm}^{-3}$  at the temperature tolerance  $\mp 0.1 \text{ °C}$ .*

*Einfache Methode und Apparatur zur Bestimmung der Dichte der Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen wurden entwickelt. Ihre korrekte Funktionierung wurde durch die Vergleichung der Dichte-Daten aus der Literatur und dem Experiment bewiesen. Die Temperaturabhängigkeiten der Dichte des rohen Rapsöls und des daraus vorbereiteten Gemisches von Methylestern der Fettsäuren (des sog. Biodiesels) wurden im Intervall 15 - 70 °C gemessen. Die Genauigkeit der beschriebenen Methode ist besser als  $\mp 0.5 \text{ mg cm}^{-3}$  mit der Temperaturtoleranz von  $\mp 0.1 \text{ °C}$ .*

## Problemstellung

Für die genaue Bestimmung der Flüssigkeitsdichte wurde eine ganze Reihe der Methoden entwickelt, die auf dem Wiegen des bekannten Volumens (pyknometrische Methode), auf dem Auftrieb der Flüssigkeit (Methode des versenkten Körpers, Mohr-Waage, Aräometer) oder auf der Messung der Eigenfrequenz des Mediums im U-Rohr mit fest eingespannten offenen Enden (sog. mechanischer Biegeschwinger, Schwinger-Methode) gegründet sind<sup>1,2</sup>. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeitsdichte ist mit einer ganzen Reihe von Problemen verbunden, die vor allem in der Schwierigkeit der genauen Temperierung der angewandten experimentellen Einrichtung (die Genauigkeit der Dichtebestimmung  $\mp 0.5 \text{ mg cm}^{-3}$  verlangt die Temperierungstoleranz nur  $\mp 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und im Einfluss der Änderungen der Temperatur auf die Dimensionen dieser Apparatur liegen.

Diese Arbeit beschreibt ein einfaches Glasgerät, mit dem die Dichte der gegebenen Flüssigkeit mit einer Genauigkeit besser als  $\pm 0.5 \text{ mg cm}^{-3}$  in solchem Temperaturentervall gemessen werden kann, in welchem die Temperaturabhängigkeit der Dichte der Vergleichsflüssigkeit ebenso bekannt ist. Die Anwendbarkeit der Methode und des Gerätes werden durch den Vergleich der Dichtenwerte aus der Literatur und Experiment für Äthanol erwiesen. Wie Beispiel der Anwendung der beschriebenen Methode sind noch nicht publizierte Temperaturabhängigkeiten der Dichten des unraffinierten Rapsöls und des daraus erzeugten Gemisches von Fettsäuren-Methylestern (sog. Biodiesels), im Intervall 15 bis 70  $^\circ\text{C}$  angeführt.

## Theorie

Die Methode ist auf dem Vergleich der Ausdehnung der gemessenen und Bezugsflüssigkeit bei der gegebenen Temperatur gegründet. Für die Bezugsflüssigkeit muss die Temperaturabhängigkeit der Dichte im gemessenen Temperaturentervall bekannt sein. Bei dieser Methode wird die Dilatation des Volumens der Messapparatur eliminiert.

Bezeichnen wir die Massen der Bezugs- und gemessenen Flüssigkeiten im Messgerät  $m_B$  und  $m_M$ . Weiter sind  $\rho_{oB}$  und  $\rho_{oM}$  die Dichten bei einer beliebigen Anfangstemperatur  $T_o$ ,  $\rho_{TB}$  und  $\rho_{TM}$  die Dichten bei einer Temperatur  $T$ . Dann muss für beide Flüssigkeiten gelten

$$m_I = \rho_{oI} V_{oI} = \rho_{TI} (V_{TI} + \Delta V_G) \quad (1)$$

$I$  ist  $B$  oder  $M$ ,  $V_{TI}$  ist das wirkliche Volumen der Bezugs- oder gemessenen Flüssigkeit bei der Temperatur  $T$  und  $\Delta V_G$  ist die Volumensänderung des Meßgefäßes, die durch die Temperaturexpansion des Glases verursacht wird.

Für die leicht meßbaren Änderungen gilt

$$\Delta V_{TI} = V_{TI} - V_{oI} \quad (2)$$

Durch die Elimination von  $\Delta V_G$  aus der Gleichungen (1) mit Hilfe der Gleichung (2) bekommen wir

$$\frac{m_B}{\rho_{TB}} - \Delta V_{TB} - V_{oB} = \frac{m_M}{\rho_{TM}} - \Delta V_{TM} - V_{oM} \quad (3)$$

Substituieren wir  $\rho_{oI}$  und  $m_{oI}$  für  $V_{oB}$  und  $V_{oM}$ , gewinnen wir nach Umrechnen die allgemeine Beziehung für die Berechnung von  $\rho_{TM}$  aus der experimentellen Messungen

$$\rho_{TM} = \frac{m_M}{\Delta V_{TM} - \Delta V_{TB} + \frac{m_B}{\rho_{TB}} - \frac{m_B}{\rho_{oB}} + \frac{m_M}{\rho_{oM}}} \quad (4)$$

Der Ausdruck kann durch die Wahl  $V_{oB} = V_{oM}$ , d.h.  $m_B/\rho_{oB} = m_M/\rho_{oM}$  vereinfacht werden. Dann geht die Beziehung (4) in die Gleichung

$$\rho_{TM} = \frac{m_M}{\Delta V_{TM} - \Delta V_{TB} + \frac{m_B}{\rho_{TB}}} \quad (5)$$

über.

## Meßprinzip und Versuchsaufbau

Die Apparatur besteht aus einem ca. 100 cm<sup>3</sup> Glaskolben mit Schlifföffnung, in welche ein kalibriertes Glasröhrchen von ca. 2 - 3 cm<sup>3</sup> Volumen eingesteckt ist. Das Volumen des Kolbens wird nach der vorausgesetzten Ausdehnung der gemessenen Flüssigkeit gewählt. Der Durchmesser des Röhrchens beeinflusst die Genauigkeit der Ablesung der Volumensänderungen. In der Praxis hat sich das kalibrierte Röhrchen der Bürette 2 cm<sup>3</sup> bewährt. Die ganze Einrichtung wird in ein mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.1$  °C temperiertes Wasserbad getaucht. Solche Einrichtung kann mit Vorteil für die Flüssigkeiten mit einem niedrigen Dampfdruck im gemessenen Temperaturintervall angewendet werden.

Das experimentelle Verfahren ist einfach. Die zusammengesetzte Apparatur wird bei einer Anfangstemperatur (z.B. Labortemperatur) mit der Bezugsflüssigkeit (z.B. Wasser) gefüllt. Die Masse der Bezugsflüssigkeit wird durch Wiegen festgestellt. Mit Hilfe der Tabellenwerten wird dann  $V_{oB}$  berechnet. Nach der Temperierung auf eine Temperatur  $T$  wird  $\Delta V_{TB}$

abgelesen. Diese Ablesung wird für verschiedene Temperaturen im verlangten Intervall wiederholt. Nach dem Ausspülen und Austrocknen der Apparatur wird das Gleiche mit der Meßflüssigkeit durchgeführt.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Funktionierung der Methode und der Apparatur wurde durch Vergleich der in der Literatur gefundenen und gemessenen Werte der Dichte für Äthanol bei mehreren Temperaturen überprüft. Die Abhängigkeit  $\rho(T)$  für Wasser als die Bezugsflüssigkeit wird aus der Arbeit<sup>3</sup> genommen. Als Beispiel dieses Vergleiches werden folgende Ergebnisse angeführt {  $\vartheta$  ( $\rho$ [Literatur];  $\rho_{\text{Experiment}}; \rho_{\text{Exp}}/\rho$  [Lit.].100 %) } : 30 °C (0.78097 [Lit.<sup>4</sup>]; 0.7810 g cm<sup>-3</sup>; 0.004 %), 40 °C (0.7721 [Lit.<sup>4,5</sup>]; 0.7722 g cm<sup>-3</sup>; 0.013 %). Die Prozentwerte zeigen gute Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Methode und Apparatur; der Unterschied ist kleiner als 0,015 %, d.h. kleiner als 0.1 mg cm<sup>-3</sup>.

Wie praktische Beispiele wurden die Abhängigkeiten  $\rho(\vartheta)$  für unraffiniertes (nur abgepresstes und filtriertes) Rapsöl (RO) und daraus zubereitetes Gemisch von Methylestern der Fettsäuren, sog. Biodiesel (RME), gemessen. Wie Anfangstemperatur wurde eine Temperatur von 15 °C gewählt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle für das Temperaturintervall 10 bis 70 °C zusammengefaßt. Sie wurden auch mit der Methode der linearen Regression ausgewertet. Für beide Abhängigkeiten  $\rho(T)$  gilt

$$\rho_{RO} = 0,9204 [1 + 7,355 \cdot 10^{-4} (288 - T)]$$

$$\rho_{RME} = 0,8836 [1 + 8,284 \cdot 10^{-4} (288 - T)]$$

mit den Korrelationskoeffizienten  $r = 0.9999$ .

## Schlußfolgerungen

Die Genauigkeit der Bestimmung der Masse  $m_{ol}$  ist nicht kritisch, es genügt  $\pm 0.05$  g. Die erhaltenen Ergebnisse waren sehr gut reproduzierbar, die Ablesungsabweichung war kleiner als 0.01 cm<sup>3</sup>. Die Messungen verliefen relativ schnell; limitierend ist die Zeit der Temperierung. Die Berechnung ist sehr leicht. Die vorgeschlagene Methode erlaubt, im Falle einer Temperierungsgenauigkeit von  $\mp 0.1$  °C und genügend feiner Kalibrierung des Messröhrchens, die Bestimmung der Dichte der gegebenen Flüssigkeit mit die Genauigkeit besser als  $\mp 0.5$  mg cm<sup>-3</sup> durchzuführen.

Tabelle I Abhängigkeiten  $\rho(T)$  für unraffiniertes Rapsöl (ausgepresst und filtriert, RO) und daraus fabriziertes Gemisch der Fettsäuren-Methylester (Biodiesel, RME), gemessene mit der im Text beschriebenen Apparatur und berechnete mit Hilfe der Gleichung (4). Die Werte \* sind extrapoliert. Vergleichungsflüssigkeit Wasser

T, °C	$\rho$ , g cm <sup>-3</sup>	$\rho$ , g cm <sup>-3</sup>
10	0.9235*	0.8873*
15	0.9208	0.8836
20	0.9173	0.8800
25	0.9138	0.8763
30	0.9104	0.8726
35	0.9069	0.8690
40	0.9034	0.8653
45	0.9000	0.8615
50	0.8967	0.8579
55	0.8933	0.8543
60	0.8902	0.8507
65	0.8866	0.8470
70	0.8833	0.8434

### Formelzeichen

- $m_I$  Masse der Bezugs- (I=B) oder gemessenen (I=M) Flüssigkeit, g  
 $V_{II}$  Volumen der Bezugs-(I=B) oder der gemessenen (I=M) Flüssigkeit bei Temperatur T, cm<sup>3</sup>  
 $V_{of}$  dtto  $V_{II}$  für gewählte Anfangstemperatur  $T_o$ , cm<sup>3</sup>  
 $\Delta V_{II}$  Volumensänderung der Bezugs- (I=B) oder gemessenen (I=M) Flüssigkeit bei Temperatur T, cm<sup>3</sup>  
 $\Delta V_G$  Volumensänderung des Meßgefäßes, cm<sup>3</sup>  
 $T$  Temperatur, K  
 $\vartheta$  Temperatur, °C  
 $\rho_{II}$  Dichte der Bezugs- (I=B) oder gemessenen (I=M) Flüssigkeit bei Temperatur T, g cm<sup>-3</sup>  
 $\rho_{of}$  dtto  $\rho_{II}$  für gewählte Temperatur  $T_o$ , g cm<sup>-3</sup>

### Literatur

1. Kalous V.: *Základy fyzikálně chemických metod (Grundlagen der physikalischen Meßmethoden)*, S. 14, SNTL, Praha 1963.

2. Hradetzky G., Sommer K.D.: *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 42(Nr. 2), S. M1 (1994).
3. Brož J., Hoskovec Z., Valouch M.: *Fyzikální a matematické tabulky (Physikalische und mathematische Tabellen)*, S. 33, SNTL, Praha 1980.
4. Weast R.C.: (Editor), *Handbook of Chemistry and Physics*, S. F-3, 64. Edition (1983-84), CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, USA.
5. D'Ans-Lax: (Editor), *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 3. Ausgabe, Band I, S. 1-954, Springer Verlag, 1967.