

A-21-7
K-g-156

Jacek Gregorowicz

JEDNOLITY OPIS TERMODYNAMICZNY OBJĘTOŚCI FAZ I RÓWNOWAGI
CIECZ - PARA W UKŁADACH WĘGLOWODORÓW CYKLICZNYCH.

Praca doktorska

wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej PAN
pod kierunkiem prof. dr hab. Stanisława Malanowskiego

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.274/1990



70000000001983

Warszawa, grudzień 1989

<http://rcin.org.pl>



B 274/90

Promotorowi, Profesorowi S. Malanowskiemu składam serdeczne podziękowania za wskazanie tematu pracy i życzliwą oraz wszechstronną pomoc w trakcie jej wykonywania.

Pragnę również podziękować doktorowi K. Chylińskiemu za wprowadzenie mnie w problematykę pomiarów zależności objętości cieczy od ciśnienia oraz cenne dyskusje w trakcie pisania tej pracy.

SPIS TREŚCI

I. Wprowadzenie	1
II. Cel pracy	3
III. Termodynamiczny opis układów niepolarnych i słabo polarnych	6
III.1. Wstęp	6
III.2. Metody opisu własności termodynamicznych płynów	6
III.3. Zastosowanie równań stanu do opisu własności termodynamicznych	14
III.3.1. Równania stanu i ich klasyfikacja	14
III.3.1.1. Postać funkcyjna i podstawy teoretyczne równań stanu	15
III.3.1.2. Zależność parametrów równania stanu od temperatury	20
III.3.1.3. Metody wyznaczania parametrów równania stanu dla czystych substancji	21
III.3.1.4. Klasyfikacja równań stanu	22
III.3.2. Przegląd stosowanych równań stanu	23
III.3.2.1. Sześcienne równania stanu	23
III.3.2.2. Niesześcienne równania stanu	27
III.3.3. Przegląd metod obliczania parametrów mieszaniny	30
III.3.3.1. Sześcienne równania stanu	30
III.3.3.2. Niesześcienne równania stanu	32
III.3.4. Obliczanie parametrów termodynamicznych układu z równania stanu	32
III.3.4.1. Objętości cieczy i gazu w funkcji temperatury	32
III.3.4.2. Współczynnik lotności dla substancji czystych i mieszanin	35
III.3.4.3. Równowaga ciecz - para dla substancji czystych	36
III.3.4.4. Równowaga ciecz - para dla mieszanin	37
III.3.4.5. Drugi współczynnik wirialny	38
III.4. Podsumowanie	38
IV. Metody eksperymentalne	40
IV.1. Równowaga ciecz - para	40

IV.2. Własności P-V-T cieczy	41
V. Część doświadczalna	44
V.1. Przegląd literatury dotyczący dotychczasowych badań wybranych układów	44
V.2. Aparatura i metodyka pomiaru	45
V.2.1. Równowaga ciecz - para	45
V.2.2. Gęstość	48
V.2.3. Własności P-V-T cieczy	49
V.3. Oczyszczanie i badanie czystości substancji	58
V.4. Redukcja danych doświadczalnych	61
V.4.1. Równowaga ciecz - para	61
V.4.2. Własności P-V-T cieczy	64
VI. Statystyczna metoda wyznaczania parametrów modelu termodynamicznego	67
VI.1. Analiza statystyczna i konstrukcja funkcji celu	67
VI.2. Modyfikacja funkcji celu	72
VI.3. Wybór metody minimalizacji funkcji wielu zmiennych	76
VII. Algorytmy numeryczne stosowane w obliczeniach	77
VII.1. Wyznaczanie objętości cieczy i pary	77
VII.2. Równowaga ciecz - para	81
VII.2.1. Substancje czyste	81
VII.2.2. Mieszaniny	83
VII.3. Współczynnik ściśliwości	84
VIII. Jednolity opis własności termodynamicznych układów niepolarnych	85
VIII.1. Wprowadzenie	85
VIII.2. Wstępna selekcja	85
VIII.2.1. Równania sześciennie	85
VIII.2.2. Równania niesześciennie	88
VIII.3. Wybór równań na podstawie obliczeń dla substancji wzorcowych	90

VIII.3.1. Wybór substancji	90
VIII.3.2. Procedura obliczeń testowych	90
VIII.3.3. Wyniki obliczeń i wnioski	97
VIII.4. Obliczenia dla własnych danych eksperymentalnych przy użyciu wyselekcjonowanych równań	110
VIII.5. Nowa metoda obliczeń	117
VIII.5.1. Opis metody	117
VIII.5.2. Wyniki obliczeń przy użyciu nowej metody i wnioski	119
VIII.5.2.1. Substancje czyste	119
VIII.5.2.2. Mieszanki	122
IX. Zestawienie wyników i wnioski	126
X. Literatura	131
Dodatek 1. Wyniki eksperymentalne prężności pary	135
Dodatek 2. Wyniki eksperymentalne ściśliwości	143
Dodatek 3. Wzory dla wybranych równań stanu	148
Dodatek 4. Stosowane pomocnicze algorytmy numeryczne	161

I. Wprowadzenie

Dla projektowania i optymalizacji procesów technologicznych w przemyśle chemicznym i pokrewnych konieczna jest dobra znajomość funkcji termodynamicznych czystych substancji i mieszanin w szerokim zakresie ciśnień i temperatur. Do przedstawienia funkcji termodynamicznych w zależności od ciśnienia, temperatury i składu mieszaniny stosowane są różne zależności analityczne często zawierające parametry, które określa się w oparciu o dane eksperymentalne.

Obliczenia termodynamiczne obejmują zarówno estymację parametrów modelu termodynamicznego jak i obliczanie wartości funkcji dla danych parametrów. Znane są dwie metody obliczeń. W pierwszej stosowane są specjalne równania przedstawiające każdą własność termodynamiczną osobno. Na przykład prężność pary nad cieczą jako funkcję temperatury opisuje się równaniem Antoine'a, objętość molową cieczy jako funkcję temperatury - równaniem Racketta, a jako funkcję ciśnienia - równaniami Taita lub Hundlestona. Jednocześnie własności P-V-T dla gazów opisuje się równaniem wirialnym. Do dalszych własności stosuje się jeszcze inne równania. Wymienione równania posiadają wzajemnie niezależne zbiory parametrów.

Druga metoda, polega na użyciu równania stanu i teoretycznie pozwala na opisanie wszystkich własności termodynamicznych czystej substancji lub mieszaniny przy użyciu jednego równania i jednego zbioru parametrów. Opis taki rozumiany jest w obrębie tej pracy jako jednolity.

W pracy niniejszej postanowiono zbadać możliwość uzyskania przy pomocy równania stanu jednolitego opisu ważnych własności tej samej substancji lub mieszaniny. Opis taki byłby bardzo dogodny z punktu widzenia zastosowań praktycznych. Postanowiono sprawdzić przydatność najczęściej obecnie używanych równań stanu. Uznano za celowe

ograniczenie się do substancji niepolarnych, aby dodatkowe trudności występujące w opisie substancji polarnych nie przesłoniły problemów związanych z jednolitym opisem. Wybrano alkilobenzeny, cykloheksan, metylcykloheksan i ich mieszaniny kierując się dużym znaczeniem praktycznym takich układów, dobrze określonymi własnościami geometrycznymi cząsteczek, tradycję badań w Zakładzie oraz dostępnością danych doświadczalnych.

II. Cel pracy

Celem pracy było zbadanie możliwości stworzenia jednolitego opisu następujących własności termodynamicznych substancji czystych i mieszanin:

- równowaga ciecz - para
- ortobaryczna objętość cieczy
- objętość fazy parowej
- zależność objętości cieczy od ciśnienia
- współczynnik ściśliwości izotermicznej.

Wykorzystano do tego celu metodę równań stanu.

Dla sprawdzenia otrzymanego wyniku konieczne jest posiadanie zestawu precyzyjnych danych doświadczalnych, pozbawionych błędów systematycznych i o znanych błędach eksperymentalnych.

Na obiekt badań wybrano węglowodory: kumen, toluen, etylobenzen, propylobenzen, butylobenzen, pseudokumen, metylocykloheksan oraz mieszaniny dwuskładnikowe utworzone przez kumen z pozostałymi węglowodorami cyklicznymi.

Ponieważ dostępne w literaturze dane eksperymentalne były niekompletne uzupełniono je wykonując następujące pomiary:

1. prężność pary

kumen (zakres temperatur: 364.70 K - 392.87 K)

toluen (zakres temperatur: 358.18 - 384.19 K)

propylobenzen (zakres temperatur: 354.73 K - 391.2 K)

butylobenzen (zakres temperatur: 371.95 K - 392.66 K)

2. równowaga ciecz - para

kumen - toluen (363.15 K, 373.15 K, 383.15 K)

kumen - propylobenzen (363.15 K, 373.15 K, 383.15 K)

kumen - butylobenzen (373.15 K, 383.15 K)

kumen - pseudokuen (373.15 K, 383.15 K)

kumen - metylocykloheksan (373.15 K)

3. zależność objętości cieczy od ciśnienia i współczynnik
ściśliwości izotermicznej

kumen (318.15 K, 333.15 K)

toluen (318.15 K, 333.15 K)

etylobenzen (318.15 K, 333.15 K)

propylobenzen (318.15 K, 333.15 K)

butylobenzen (318.15 K, 333.15 K)

kumen - toluen (318.15 K, 333.15 K, $x_{\text{kumen}} = 0.5128$)

kumen - etylobenzen (318.15 K, 333.15 K, $x_{\text{kumen}} = 0.4799$)

kumen - propylobenzen (318.15 K, 333.15 K, $x_{\text{kumen}} = 0.5027$)

kumen - butylobenzen (318.15 K, 333.15 K, $x_{\text{kumen}} = 0.4834$)

Dla badań wybrano następujące równania stanu: Penga - Robinsona⁽¹⁾ (PR), Schmidta - Wenzla⁽²⁾ (SW), Yu - Lu⁽³⁾ (YL), Fullera⁽⁴⁾ (F), "Cubic Chain of Rotators"⁽⁵⁾ (CCOR), "Perturbed Hard Chain Theory"⁽⁶⁾ (PHCT), "Chain of Rotators"⁽⁷⁾ (COR), Boublika - Aldera - Chena - Kręglewskiego⁽⁸⁾ (BACK), Boublika - Kohlera - Svejdy⁽⁹⁾ (BKS) wraz z typowymi dla nich regułami mieszania. Podstawowym kryterium wyboru było znaczenie danego równania w rozwoju teorii i zastosowań. Pierwszych pięć spośród wymienionych równań to równania sześciennie. Jest to bardzo liczna grupa, niemniej jednak wybór nie był zbyt trudny, ponieważ tylko niektóre z tych równań stanowią istotny postęp. Należą do nich niewątpliwie równania: PR, SW, YL. Równanie Fullera wybrano ze względu na wprowadzenie temperaturowej zależności wszystkich występujących w nim parametrów, natomiast równanie CCOR ze względu na oryginalną konstrukcję. Spośród równań niesześciennych wybrano te które są oparte na przesłankach teoretycznych i uwzględniają zachowanie się cząsteczek łańcuchowych (COR, PHCT), bądź uwzględniają ściśle określony kształt cząsteczki (BACK, BKS).

Obliczenia termodynamiczne prowadzone przy pomocy równań stanu oraz estymacja parametrów wymagają stosowania zaawansowanych metod numerycznych. Jak narazie nie ma standardowych metod, które można by zastosować bez żadnych modyfikacji. W pracy opracowano, wykorzystując informacje podane w literaturze, specjalne algorytmy potrzebnych obliczeń.

Bardzo istotnym elementem w obliczeniach termodynamicznych jest wyznaczanie parametrów modeli na podstawie danych eksperymentalnych. W pracy wykonano szeroką analizę stosowanych metod statystycznych i na jej podstawie opracowano sposób wyznaczania parametrów uwzględniający również czas obliczeń.

III. Termodynamiczny opis układów niepolarnych i słabo polarnych

III.1. Wstęp

Klasyfikacja układów termodynamicznych jest oparta na własnościach oddziaływań między cząsteczkami wchodzącymi w ich skład. Do układów niepolarnych i słabo polarnych zaliczamy te, w których nie występują oddziaływania typu wiązania wodorowego, a efektywne momenty dipolowy i kwadropulowy cząsteczek nie są zbyt duże. Zwyczajowo dzieli się oddziaływania na "fizyczne" (np. dyspersyjne, dipol - dipol, dipol - dipol indukowany) i na "chemiczne" (np. wiązanie wodorowe, tworzenie kompleksów donorowo - akceptorowych). Zgodnie z podaną definicją w układach niepolarnych i słabo polarnych mamy do czynienia jedynie z oddziaływaniami "fizycznymi".

Badanie własności i możliwości opisu układów zawierających związki niepolarne i słabo polarne ma duże znaczenie praktyczne i teoretyczne. Liczna grupa substancji i ich mieszanin występująca w procesach przemysłowych jest zaliczana do układów słabo polarnych, a opis ich własności termodynamicznych jest potrzebny w projektowaniu procesów technologicznych. Dlatego też wciąż trwają intensywne badania teoretyczne mające na celu opracowanie metod korelacji i predykcji własności termodynamicznych takich układów. Występowanie asocjacji w roztworze nie oznacza braku oddziaływań "fizycznych" stąd możliwość dokładnego ich opisu jest istotna również dla układów z wiązaniem wodorowym.

III.2. Metody opisu własności termodynamicznych płynów

Jak do tej pory nie ma jednolitego opisu własności termodynamicznych płynów. Zależnie od zakresu temperatur i ciśnień, rodzaju rozpatrywanych parametrów fizykochemicznych oraz własności badanego układu trzeba wybrać odpowiednie metody opisu. W niniejszym rozdziale ograniczę się do krótkiego przedstawienia metod dotyczących opisu równowagi ciecz - para

i własności P-V-T płynów.

Równowaga ciecz - para dla czystych substancji

Punktem wyjścia do znalezienia równania opisującego krzywą współistnienia cieczy i pary jest warunek równowagi termodynamicznej. Dla układu jednoskładnikowego napisać go w postaci:

$$\mu^l(T, P^{\text{sat}}) = \mu^v(T, P^{\text{sat}}) \quad (\text{III.1})$$

gdzie μ^l , μ^v oznaczają odpowiednio potencjały chemiczne cieczy i pary jako funkcje ciśnienia i temperatury. Wykorzystując fakt, że warunek (III.1) zostanie zachowany przy nieskończenie małych zmianach ciśnienia i temperatury (to oznacza poruszanie się po krzywej równowagi) otrzymujemy następujące równanie różniczkowe (tzw. równanie Clapeyrona)⁽¹⁰⁾:

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{T \cdot \Delta V^{lv}} \quad (\text{III.2})$$

gdzie T temperatura, ΔH^{lv} entalpia parowania a ΔV^{lv} zmiana objętości przy przemianie fazowej. Całkowanie tego równania przy różnych założeniach dotyczących ΔH^{lv} i ΔV^{lv} daje w wyniku takie równania jak: Clausiusa - Clapeyrona, Kirchhoffa, Riedela⁽¹¹⁾. Ze względu na przyjęte założenia stosuje się je w wąskim zakresie ciśnień. Lepsze wyniki, ale też dla wąskiego przedziału ciśnienia, daje równanie Antoine'a⁽¹²⁾ które jest empiryczną modyfikacją równania Clausiusa - Clapeyrona.

Rozwój techniki komputerowej spowodował, że pojawiły się równania empiryczne umożliwiające korelację danych eksperymentalnych w zakresie od punktu potrójnego do punktu krytycznego. Jako przykłady można podać

równania Wagnera⁽¹³⁾:

$$P^{\text{sat}} = \frac{A \cdot (1-T_r) + B \cdot (1-T_r)^{1.5} + C \cdot (1-T_r)^3 + D \cdot (1-T_r)^6}{T_r} \quad (\text{III.3})$$

gdzie:

$T_r = T/T_c$ - temperatura zredukowana

A, B, C, D - stałe wyznaczone z danych eksperymentalnych

oraz Goodwina⁽¹⁴⁾:

$$P^{\text{sat}} = A + B \cdot X + C \cdot X^2 + D \cdot X^3 + E \cdot X^4 + F \cdot X \cdot (1-X)^6 \quad (\text{III.4})$$

gdzie:

$$X = \frac{1-T_t/T}{1-T_t/T_c}$$

T_t - temperatura punktu potrójnego

T_c - temperatura krytyczna

A, B, C, D, E, F- stałe wyznaczone z danych eksperymentalnych

Inną ostatnio często wykorzystywaną metodą jest metoda równania stanu. Równanie w postaci $P=P(T,V,n)$ wraz z warunkiem równowagi termodynamicznej (III.1) stanowi podstawę do obliczenia prężności pary w danej temperaturze. Jedynym wymaganiem jest aby równanie mogło być stosowane zarówno do fazy ciekłej jak i gazowej. Metoda ta zostanie dokładniej omówiona w dalszej części pracy.

Równowaga ciecz - para dla mieszanin pod niskimi ciśnieniami

Dla układu N-składnikowego warunek równowagi (III.1) może być zapisany w postaci⁽¹⁵⁾:

$$y_i \cdot P \cdot \hat{\phi}_i = x_i \cdot \gamma_i(T, P, x_1, \dots, x_N) \cdot P_i^{\text{sat}}(T), \quad (\text{III.5})$$

$i=1, \dots, N$

gdzie:

$$\hat{\phi}_i = \left[\frac{\hat{\phi}_i}{\hat{\phi}_i^{\text{sat}}} \right] \cdot \exp \left[- \int_{P_i^{\text{sat}}}^P \frac{V_i}{R \cdot T} dP \right] = \exp \left[\frac{P \cdot \bar{B}_i - P_i^{\text{sat}} \cdot B_{ii} - V_i \cdot (P - P_i^{\text{sat}})}{R \cdot T} \right]$$

$$\bar{B}_i = \left(\frac{\partial n \cdot B}{\partial n_i} \right)_{T, n_j} = -B + 2 \cdot \sum_k y_k \cdot B_{ki}$$

$$B = \sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \cdot B_{ij}$$

T - temperatura równowagi

P - ciśnienie równowagi

y_1, \dots, y_N - skład równowagowy fazy parowej (ułamki molowe)

x_1, \dots, x_N - skład równowagowy fazy ciekłej (ułamki molowe)

γ_i - współczynnik aktywności składnika i w fazie ciekłej

P_i^{sat} - prężność pary czystego składnika i w temperaturze T

$\hat{\phi}_i$ - współczynnik lotności składnika i w mieszaninie gazowej nad badanym roztworem

$\hat{\phi}_i^{\text{sat}}$ - współczynnik lotności pary nad czystym składnikiem

V_i - objętość molowa czystego, ciekłego składnika i

B_{ii} - drugi współczynnik wirialny czystego składnika i

B_{ki} - mieszany drugi współczynnik wirialny

B - drugi współczynnik wirialny dla mieszaniny

Powyzsze wzory zostaly wyprowadzone przy nastepujacych zalozeniach:

- wpływ ciśnienia na wartości współczynników aktywności jest pomijalnie mały.

- nadmiarowa energia Gibbsa G^E jest funkcją składu fazy ciekłej i temperatury

- objętość fazy ciekłej nie zależy od ciśnienia

- zależność ciśnienia od temperatury, składu i objętości fazy gazowej jest opisywana równaniem wirialnym z dwoma wyrazami Warunki te można przyjąć za spełnione dla ciśnień nie przekraczających kilku barów.

Istnieje bardzo obszerna literatura na temat funkcyjnej zależności nadmiarowej energii Gibbsa (G^E) od składu i temperatury⁽¹⁶⁾. Większość tych funkcji jest uzasadniona teoretycznie, wystarczy wspomnieć tutaj najpopularniejsze równania oparte na tzw. koncepcji "stężenia lokalnego": Wilsona⁽¹⁷⁾, NRTL⁽¹⁸⁾, UNIQUAC⁽¹⁹⁾, czy starsze jak Margulesa (Redlicha - Kistera)⁽²⁰⁾ i Van Laara⁽²¹⁾.

Przedstawiony formalizm, nazywany również metodą " γ/ϕ ", wraz z równaniami przedstawiającymi G^E umożliwia dla układów wieloskładnikowych obliczenie równowagi ciecz - para gdy znane są parametry równania oraz wyznaczenie parametrów przez korelację danych eksperymentalnych (tzw. estymację parametrów).

Obecnie korelacja niskociśnieniowych izotermicznych bądź izobarycznych danych równowagi ciecz - para metodą " γ/ϕ " daje lepsze wyniki niż korelacja przy użyciu równań stanu. Niemniej jednak metoda równania stanu w przeciwieństwie do metody " γ/ϕ " stwarza dużo większe możliwości, (np. jednolitego opisu w funkcji temperatury, ciśnienia i składu) i to wystarcza aby ją dalej rozwijać.

Równowaga ciecz - para dla mieszanin pod wysokimi ciśnieniami

Jedyną drogą możliwą w tym przypadku jest zastosowanie metody równania stanu. Ponieważ zostanie ona omówiona bardzo dokładnie w dalszej części pracy tutaj ograniczę się tylko do tego stwierdzenia.

Wprawdzie metoda " γ/ϕ " dla równowag ciecz - para pod wysokimi ciśnieniami została opisana przez Chusha i Prausnitza⁽²²⁾, jednak obecnie jest ona praktycznie nie stosowana ze względu na trudności

związane z uwzględnieniem wpływu ciśnienia na współczynnik aktywności i własności fazy gazowej.

Zależność objętości cieczy od ciśnienia i współczynnik ściśliwości izotermicznej

Jak wynika z analizy przeprowadzonej przez Macdonalda⁽²³⁾ oraz Bensaona i Winnicka⁽²⁴⁾ do opisu objętości cieczy jako funkcji ciśnienia nie przekraczającego 3000 barów przy stałej temperaturze wystarczy stosowanie równania w postaci:

$$V = V_0 + A \cdot P + B \cdot P^2 + C \cdot P^3 \quad (\text{III.6})$$

W szerszym zakresie ciśnień zwyczajowo stosuje się inne równania.

Najstarszym i jak dotychczas najpopularniejszym równaniem stosowanym do opisu zależności $V=V(P)$ dla cieczy jest równanie Taita⁽²⁵⁾. Ma ono postać:

$$\frac{V_0 - V}{P \cdot V_0} = \frac{A}{B + P} \quad (\text{III.7})$$

gdzie $V_0 = V(P \rightarrow 0)$, lub równoważną wyprowadzoną przez Tammana⁽²⁶⁾:

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = A \cdot \ln \left[\frac{B + P}{B + P_0} \right] \quad (\text{III.8})$$

gdzie $V_0 = V(P \rightarrow P_0)$.

Z rozważań teoretycznych Gibsona i wsp.^(27,28,29) wynika, że stała A zależy tylko od sił odpychających i nie zależy od temperatury. Natomiast stała B jest związana z ciśnieniem kohezji i maleje wraz ze wzrostem temperatury. W praktyce stosuje się następujące zależności parametru B od temperatury:

Wohl⁽³⁰⁾:
$$B = B_1/T - B_2 \quad (\text{III.9})$$

Gibson, Kincaid⁽²⁸⁾:
$$B = B_1 + B_2 \cdot T + B_3 \cdot T^2 \quad (\text{III.10})$$

Ponieważ równanie Taita nie może być ekstrapolowane do dużych ciśnień, wymiennie stosuje się równanie podane przez Macdonalda:

$$V/V_0 = (1 - n \cdot \beta_{T,0} \cdot P)^{-1/n} \quad (\text{III.11})$$

gdzie $V_0 = V(P \rightarrow 0)$ oraz $\beta_{T,0} = \beta_T(P \rightarrow 0)$.

Drugim równie często stosowanym równaniem jest równanie Hudlestona⁽³¹⁾:

$$\ln \left[P \cdot V^{1/3} \cdot \left(V_0^{1/3} - V^{1/3} \right)^{-1} \right] = A + B \cdot \left(V_0^{1/3} - V^{1/3} \right) \quad (\text{III.12})$$

Podobnie jak dla równania Taita i w tym przypadku stosuje się różne zależności parametrów od temperatury.

Ortobaryczna objętość cieczy

Szczególnym przypadkiem jest opis objętości fazy ciekłej znajdującej się w równowadze z parą (objętość ortobaryczna).

Dla czystych substancji istnieje wiele równań korelacyjnych stosowanych do opisu danych eksperymentalnych objętości ortobarycznej. Dla przykładu można wymienić trzy najczęściej używane równania napisane dla gęstości ($d = M/V$):

Fransisa⁽³²⁾
$$-d = A - B \cdot T - \frac{C}{E-T} \quad (\text{III.13})$$

$$\text{Racketta}^{(33)} - d = \frac{M \cdot P_c}{R \cdot T_c} \cdot \left[Z_{RA} \right]^{-(1+(1-T_r)^{2/7})} \quad (\text{III. 14})$$

$$\text{Martina}^{(34)} - d = d_c \cdot \left[1 + A \cdot (1-T_r)^{0.35} + B \cdot (1-T_r)^{2/3} + C \cdot (1-T_r) + \right. \\ \left. E \cdot (1-T_r)^{4/3} + F \cdot (1-T_r)^{5/3} \right] \quad (\text{III. 15})$$

gdzie:

d - gęstość

Z_{RA} - stała dobierana, teoretycznie równa Z_c

M - masa molowa

A, ..., F - parametry dobierane

Stosując metodę równań stanu do obliczenia równowagi ciecz - para automatycznie wraz z wyznaczeniem ciśnienia równowagowego wyznacza się objętości ortobaryczne współistniejących faz.

Dla miesznin jedyną możliwością jest użycie równania stanu.

Własności P-V-T gazów

Istnieją dwie klasy metod, które mogą być użyte do opisu zależności PVT gazów. Pierwsza, to zasada stanów odpowiadających sobie. Zakłada ona istnienie wspólnej zależności funkcyjnej współczynnika ściśliwości (Z) od temperatury zredukowanej (T_r) i zredukowanego ciśnienia (P_r) dla wszystkich płynów. Zasada ta może być uzasadniona zarówno na gruncie teorii równań stanu jak i na gruncie termodynamiki statystycznej. Należy zauważyć, że zasada stanów odpowiadających sobie nie jest związana z żadnym konkretnym równaniem stanu, co więcej nie musi być nawet dana w postaci analitycznej oraz może być stosowana nie tylko dla czystych substancji ale również dla mieszanin o stałym składzie. Dokładny opis tej metody można znaleźć w kolejnych wydaniach książki Reida i wsp.⁽³⁵⁾.

Druga klasa metod obejmuje równania stanu różnego typu. Niewątpliwie najważniejszym i najczęściej używanym do opisu własności gazów reprezentantem tej grupy jest wirialne równanie stanu:

$$Z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = 1 + B \cdot \frac{1}{V} + C \cdot \frac{1}{V^2} + \dots \quad (\text{III.16})$$

Może być ono wyprowadzone na gruncie termodynamiki statystycznej bez przyjmowania arbitralnych założeń. Przejście do opisu własności mieszanin wynika wprost z mechaniki statystycznej. Stosowanie tego równania jest ograniczone do gazów pod niskimi i średnimi ciśnieniami. Wynika to między innymi z trudności wyznaczania współczynników wirialnych. Przyjmuje się, że drugi współczynnik wirialny wyznaczany jest z wystarczającą dokładnością, trzeci wyznaczany jest już z dużym błędem, wyższe są praktycznie nie do wyznaczenia. Dlatego też dla wyższych ciśnień gdzie kolejne współczynniki odgrywają istotną rolę należy posłużyć się równaniami innego typu.

III.3. Zastosowanie równań stanu do opisu własności termodynamicznych

III.3.1. Równania stanu i ich klasyfikacja

Pojęcie "równanie stanu" nie jest jednoznaczne. W ramach tej pracy oznaczać ono będzie równania stanu typu van der Waalsa, które mogą być użyte do opisu termodynamicznych własności cieczy, gazu oraz równowag fazowych (w szczególności ciecz - para). Należy zwrócić uwagę, że nie będą tu rozważane równania, które mogą być użyte jedynie do opisu cieczy (np. równania Prigogina⁽³⁶⁾ i Floryego⁽³⁷⁾). Dla zdefiniowania równania stanu nie wystarcza podanie wzoru określającego zależność ciśnienia od objętości i temperatury. Definicja jest równoznaczna z podaniem następujących informacji:

- postać funkcyjna

- temperaturowa zależność parametrów
- sposób wyznaczania parametrów
- obliczanie parametrów dla mieszaniny

III.3.1.1. Postać funkcyjna i podstawy teoretyczne równań stanu

Zwyczajowo równanie stanu typu van der Waalsa podaje się w postaci zależności ciśnienia od objętości, temperatury i składu. Jest to równoznaczne z podaniem energii Helmholtza lub funkcji podziału jako funkcji tych samych zmiennych. Z punktu widzenia obliczeń równowag fazowych nie ma żadnej różnicy między tymi trzema postaciami, ponieważ między ciśnieniem, konfiguracyjną energią Helmholtza oraz konfiguracyjną funkcją podziału zachodzą następujące relacje:

$$A^{\text{conf}} = - R \cdot T \cdot \ln Q^{\text{conf}} \quad (\text{III.17})$$

$$P = - \left[\frac{\partial A^{\text{conf}}}{\partial V} \right]_{T,x} \quad (\text{III.18})$$

gdzie A^{conf} , Q^{conf} oznacza odpowiednio konfiguracyjną energię Helmholtza oraz konfiguracyjną funkcję podziału. Natomiast z praktycznego punktu widzenia każda z tych postaci równania stanu ma zastosowanie w innych sytuacjach.

Konfiguracyjna funkcja podziału (Q^{conf}) jest ściśle związana z mikroskopowymi własnościami układu i może być wyprowadzona na gruncie termodynamiki statystycznej gdy określone są: wzajemne położenia cząsteczek płynu w przestrzeni oraz całkowita energia potencjalna. Obecnie nie jest możliwe określenie tych własności dla układu rzeczywistego bez przyjęcia założeń upraszczających. Ważne jednak jest, aby zdawać sobie sprawę jakie założenia faktycznie zostały przyjęte przy wyprowadzeniu modelu, który zostanie użyty do obliczeń.

Konfiguracyjna energia Helmholtza (A^{conf}) może być w zasadzie utożsamiona z konfiguracyjną funkcją podziału (III.17). Znajomość zależności $A^{\text{conf}} = f(V, T, \text{skład})$ umożliwia obliczanie wielu własności termodynamicznych dla substancji czystych i mieszanin jedynie poprzez różniczkowanie, a z pominięciem całkowania, które w niektórych przypadkach jest bardzo kłopotliwe.

Znajomość ciśnienia jako funkcji objętości, temperatury i składu jest niezbędna w obliczeniach równowagi ciecz - para, własności PVT itp.

Uogólniona teoria Van der Waalsa^(38,39,40,41) stanowi teoretyczną podstawę równań powstałych na bazie równania podanego przez van der Waalsa. Większość istniejących równań może być na jej podstawie wyprowadzona, przy ściśle określonych założeniach dotyczących własności mikroskopowych układu. Van der Waals przyjmując następujące założenia :

- (z1): można rozdzielić efekt działania sił przyciągających działających na większych odległościach oraz sił odpychających działających na małych odległościach związanych ze skończoną wielkością cząsteczek.
- (z2): wypadkowa siła działająca na cząsteczki znajdujące się we wnętrzu układu, wynikająca z sumy przyciągającego oddziaływania wszystkich sąsiadów, jest zero.
- (z3): środki mas cząsteczek mogą się poruszać w przestrzeni, której objętość jest równa całkowitej objętości pomniejszonej o objętość cząsteczek.

wyprowadził następujące równanie:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{III. 19})$$

gdzie "b" oznacza molową objętość cząsteczek oraz "a" stałą

charakteryzującą siły przyciągające. Założenie (z1) znalazło odzwierciedlenie w równaniu (III.19), które można zapisać w postaci:

$$P = P^{(1)} + P^{(2)} \quad (\text{III.20})$$

gdzie $P^{(1)}$ oznacza część związaną z siłami odpychającymi, a $P^{(2)}$ z siłami przyciągającymi. Biorąc pod uwagę wzory (III.17), (III.18) oraz (III.20) konfiguracyjną energię Helmholtza oraz konfiguracyjną funkcję podziału można zapisać w postaci:

$$A^{\text{conf}} = A^{(1)} + A^{(2)} \quad (\text{III.21})$$

oraz

$$Q^{\text{conf}} = Q^{(1)} \cdot Q^{(2)} \quad (\text{III.22})$$

Uogólniona teoria van der Waalsa bierze za podstawę jedno z tych równań. Przy czym $A^{(1)}$ ($Q^{(1)}$) reprezentuje efekt wielkości i kształtu cząsteczek (siły odpychające), a $A^{(2)}$ ($Q^{(2)}$) reprezentuje efekt sił przyciągających.

Taki podział może być uzasadniony na gruncie teorii zaburzeń⁽⁴²⁾ dla płynów. Podstawowym założeniem tej teorii jest następujący podział potencjału międzycząsteczkowego:

$$u = u^{\text{ref}} + \lambda \cdot u^p \quad (\text{III.23})$$

gdzie u^{ref} potencjał odniesienia, u^p zaburzenie potencjału, a λ liczba z przedziału (0,1). Można wtedy energię Helmholtza przedstawić w postaci następującego szeregu⁽⁴²⁾:

$$A^{\text{conf}} = (A^{\text{conf}})^{\text{ref}} + \left[\frac{\partial A^{\text{conf}}}{\partial \lambda} \right]_{\lambda=0} + \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\partial^2 A^{\text{conf}}}{\partial \lambda^2} \right]_{\lambda=0} + \dots \quad (\text{III.24})$$



Barker i Henderson⁽⁴³⁾ zastosowali tę metodę biorąc jako układ odniesienia zespół twardych kul. Potencjał przyciągający potraktowali jako zaburzenie. W wyniku otrzymali:

$$A^{\text{conf}} = (A^{\text{conf}})^{\text{hs}} + \sum_n \frac{A_1(V)}{T^n} \quad (\text{III.25})$$

co jest identyczne ze wzorem (III.21), przy czym wskaźnik h_s oznacza twarde kule.

Niżej przedstawiono najczęściej stosowane wyrażenia dla obu części równania (III.20) lub co jest równoznaczne (III.21).

W równaniu van der Waalsa człon związany z siłami odpychającymi dany jest w postaci:

$$P_{\text{vdW}}^{(1)} = \frac{R \cdot T}{V - b} \quad (\text{III.26})$$

Porównując rozwinięcie wirialne dla $P_{\text{vdW}}^{(1)}$ z rozwinięciem wynikającym z dynamiki molekularnej Carnahan i Starling⁽⁴⁴⁾ podali następujące dokładne wyrażenie dla części odpychającej dla sztywnych kul:

$$P_{\text{CS}}^{(1)} = \frac{R \cdot T \cdot (1 + y - y^2 + y^3)}{V \cdot (1 - y)^3} \quad (\text{III.27})$$

gdzie $y = b/(4 \cdot V)$ i $b = 2 \cdot N_A \cdot \pi \cdot \sigma^3/3$, a σ jest średnicą kuli.

Boublik stosując teorię skalowania cząsteczek ("scaled particle theory") dla układów złożonych z cząsteczek o symetrii nie kulistej otrzymał wyrażenie⁽⁴⁵⁾:

$$P_B^{(1)} = \frac{R \cdot T \cdot [1 + (3 \cdot \alpha - 2) \cdot y + (3 \cdot \alpha^2 - 3 \cdot \alpha + 1) \cdot y^2 - \alpha^2 \cdot y^3]}{V \cdot (1 - y)^3} \quad (\text{III.28})$$

gdzie:

$$\alpha = \frac{R^* \cdot S^*}{3 \cdot V^*} \quad (\text{III.29})$$

jest parametrem określającym kształt cząsteczek, przy czym R^* , S^* , V^* są wielkościami charakteryzującymi kształt oraz wielkość cząsteczki i są ściśle zdefiniowanymi własnościami geometrycznymi⁽³⁷⁾. Zmienna y zdefiniowana jest w następujący sposób:

$$y = \frac{N_A \cdot V^*}{V} \quad (\text{III.30})$$

Poza opisanymi powyżej wyrażeniami istnieje wiele innych mniej lub bardziej uzasadnionych teoretycznie, na przykład wzory podane przez Guggenhaima⁽⁴⁷⁾, Scotta⁽⁴⁸⁾ itd. Ponieważ mają one mniejsze znaczenie nie będą tutaj szerzej omawiane.

O wiele trudniej jest znaleźć, zwłaszcza uzasadnione teoretycznie, wyrażenie opisujące część związaną z siłami przyciągającymi. Obecnie najczęściej używa się wyrażen empirycznych. Pierwsze i najprostsze wyrażenie zostało podane przez van der Waalsa:

$$P_{\text{vdW}}^{(2)} = - \frac{a}{V^2} \quad (\text{III.31})$$

gdzie "a" jest niezależną od temperatury stałą charakterystyczną dla danej substancji.

Modyfikacja części przyciągającej równania van der Waalsa podana przez Redlicha i Kwonga⁽⁴⁹⁾ stanowiła istotny postęp w zastosowaniu

równania do obliczeń własności objętościowych gazów. Ma ona postać:

$$P_{RK}^{(2)} = - \frac{a}{V \cdot (V+b)} \quad (\text{III.32})$$

gdzie "a", "b" stałe charakterystyczne dla substancji. Dalsze modyfikacje wykonane przez różnych autorów nie zmieniły w sposób istotny dokładności opisu.

Jedną z pierwszych prób teoretycznego wyznaczenia udziału związanego z siłami przyciągającymi była metoda podana przez Aldera i wsp.⁽⁵⁰⁾, którzy dane dynamiki molekularnej, dla cząsteczek oddziałujących z potencjałem prostokątnej studni, aproksymowali funkcją:

$$P_A^{(2)} = \sum \sum \frac{A_{nm}}{\tilde{T}^n \cdot \tilde{V}^m} \quad (\text{III.33})$$

gdzie \tilde{T} - zredukowana temperatura oraz \tilde{V} - zredukowana objętość. Wzór (III.33) wynika wprost z teorii zaburzeń.

III.3.1.2. Zależność parametrów równania stanu od temperatury.

W zasadzie nie ma żadnych teoretycznych przesłanek określających postać funkcyjną zależności parametrów równania od temperatury. Jak dotychczas wprowadza się tę zależność w sposób czysto empiryczny. Pierwsza skuteczna metoda została opisana przez Soave⁽⁵¹⁾ w 1972 roku. Sposób przez niego przedstawiony jest niezależny od równania stanu i jest stosowany z różnymi modyfikacjami do dnia dzisiejszego.

Przegląd i analizę przydatności różnych funkcyjnych zależności parametrów od temperatury przedstawili Fermeiglia i Mollerup⁽⁵²⁾. Wybrali jako testowe równanie postaci:

$$P = P_{CS}^{(1)} + P_{vdW}^{(2)} \quad (\text{III.34})$$

i badali jak opisuje ono prężność pary dla czystych substancji w różny sposób uzależniając parametry od temperatury. Wykazali, że lepszy opis otrzymuje się biorąc oba parametry zależne od temperatury.

Ponieważ w rozdziale III.3.1. przyjęto, że podanie temperaturowej zależności parametrów jest elementem definicji równania stanu, opisy stosowanych funkcji podano w dodatku 3 wraz z innymi wzorami dla konkretnych równań.

III.3.1.3. Metody wyznaczania parametrów równania stanu dla czystych substancji.

Metoda estymacji parametrów ma bardzo duże znaczenie nie tylko dla możliwości późniejszego użycia równania dla czystych substancji ale również dla mieszanin. W najbardziej ogólny sposób metody wyznaczania parametrów można podzielić w następujący sposób:

- (a) statystyczna estymacja parametrów z danych eksperymentalnych
- (b) obliczenie z jednego punktu eksperymentalnego.

Metoda (a) jest najczęściej stosowana. W aktualnym stanie wiedzy o estymacji parametrów modelu nieliniowego nie jest istotne czy używa się metodę najmniejszych kwadratów czy też metodę największej wiarygodności. Wyniki w obu przypadkach są takie same ze statystycznego punktu widzenia, tym bardziej że dokładność danych eksperymentalnych często pozostawia dużo do życzenia, a każdy z używanych modeli obarczony jest błędem systematycznym⁽⁵³⁾. Dokładniejsza analiza metod statystycznych stosowanych do wyznaczania parametrów modelu termodynamicznego zostanie przedstawiona w rozdziale VI.1. Najczęściej używanymi danymi eksperymentalnymi są: prężność pary i ortobaryczna objętość cieczy. Parametry wyznaczone metodą (a) nie nadają się często do przewidywania innych własności termodynamicznych niż te, które użyto do ich wyznaczenia.

Metoda (b) stosowana jest dużo rzadziej. Przykładem są prace Svejdy, Kohlera⁽⁹⁾ i Marsha⁽⁵⁴⁾ gdzie do obliczenia parametrów dla danej temperatury użyto współczynnika ściśliwości izotermicznej oraz objętości dla cieczy. Ponieważ równania rozważane przez tych autorów zawierają tylko dwa parametry dane te są wystarczające. Interesujące jest z jaką dokładnością przy tak prostej metodzie znajdowania stałych, przewidywane będą inne własności termodynamiczne rozpatrywanego układu.

III.3.1.4. Klasyfikacja równań stanu

Z praktycznego punktu widzenia dzieli się równania na sześciennie (SRS), w których objętość występuje w trzeciej potędze, oraz niesześciennie (NRS), w których objętość występuje w wyższej potędze niż trzecia. SRS stanowią grupę równań empirycznych powstałych jako modyfikacje równania van der Waalsa. Kolejne udoskonalenia były zaprojektowane aby polepszyć opis pewnych wybranych własności np.: Redlich - Kwong⁽⁴⁹⁾ współczynnik wirialny oraz izoterma krytyczna, Soave - Redlich - Kwong⁽⁵¹⁾ prężność pary, Peng - Robinson⁽¹⁾ objętość ortobaryczna, Yu - Lu⁽³⁾ objętość ortobaryczna cieczy i pary. SRS cieszą się nadal dużą popularnością głównie ze względu na ich prostotę, łatwość obliczeń i stosunkowo dobre wyniki.

NRS nie stanowią tak jednolitej grupy jak SRS. Można tu znaleźć równania empiryczne (np. Vetere⁽⁵⁵⁾) głównie jednak są to równania oparte na rozważaniach teoretycznych. Istotnym narzędziem w konstrukcji tego typu równań jest teoria zaburzeń, a powstałe na jej bazie równania to między innymi takie równania jak "Chain of Rotators"⁽⁷⁾ i "Perturbed Hard Chain Theory"^(6,56,57).

III.3.2. Przegląd stosowanych równań stanu

III.3.2.1. Sześcienne równania stanu

Człon związany z siłami odpychającymi dla równań tej grupy jest taki sam jak dla równania van der Waalsa:

$$P^{(1)} = \frac{R \cdot T}{V - b} \quad (\text{III.35})$$

Drugi człon konstruuje się w taki sposób aby objętość w równaniu występowała w co najwyżej trzeciej potędze. Schmidt i Wenzel⁽²⁾ podali następujące wyrażenie :

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2 + u \cdot b \cdot V + w \cdot b^2} \quad (\text{III.36})$$

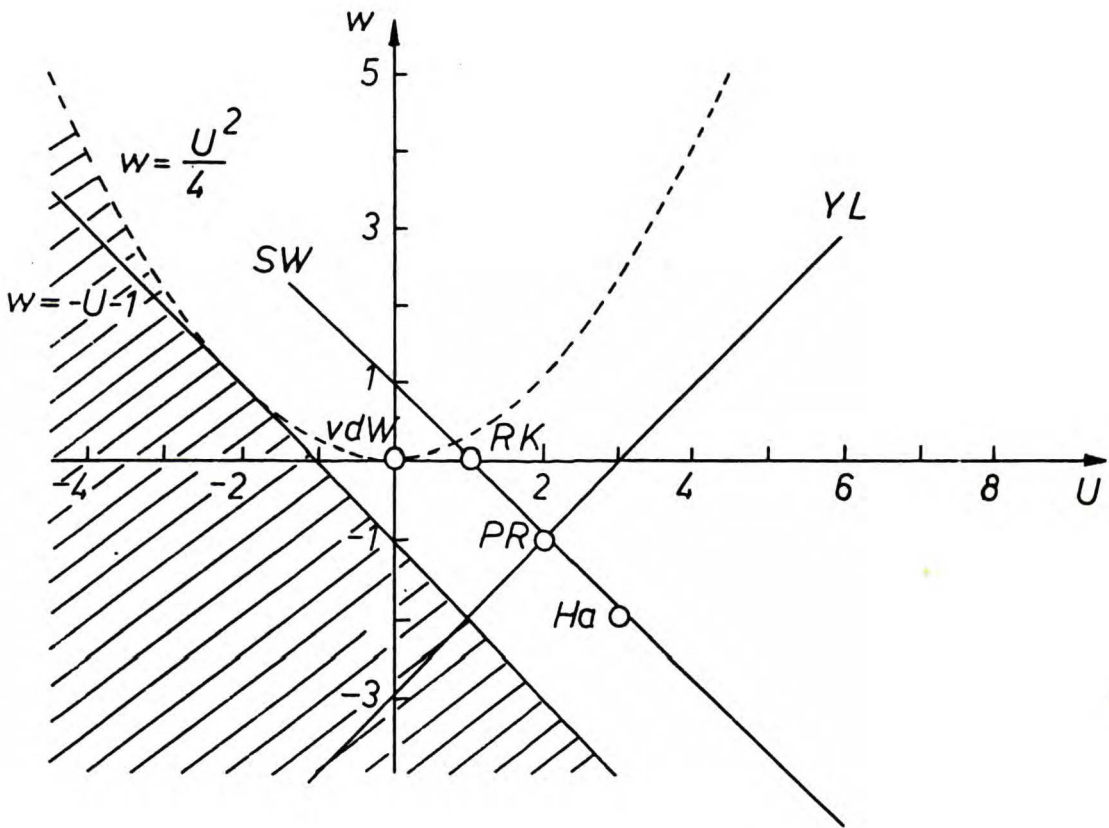
jako uogólnioną postać sześciennego równania stanu. Przyjmując różne wartości dla parametrów "u" i "w" otrzymujemy dobrze znane równania: van der Waalsa dla $u=0$ i $w=0$, Redlicha - Kwonga dla $u=1$ i $w=0$ itd. Nie wszystkie wartości parametrów są dozwolone, ponieważ nie może zajść przypadek gdy $V^2 + u \cdot b \cdot V + w \cdot b^2 = 0$ dla $V \geq b$. Stąd wynika, że muszą być spełnione warunki:

$$\begin{aligned} w > -1-u & \quad \text{dla } u \geq -2 \\ w > u^2/4 & \quad \text{dla } u \leq -2 \end{aligned} \quad (\text{III.37})$$

Na rysunku III.1 przedstawiony został obszar dopuszczalnych wartości dla "u" i "w" oraz zaznaczone zostały wartości tych parametrów dla kilku wybranych równań stanu.

Charakterystyka równania poprzez parametry "u" i "w" jest bardzo użyteczna. W tabeli III.1 podane zostały informacje o najczęściej

używanych równaniach sześciennych.



Rysunek III.1. Obszar dopuszczalnych wartości parametrów "u" i "w".

Tabela III.1 Charakterystyka najpopularniejszych sześciennych równań stanu.

Równanie	liczba param.		Parametry r-nia (III.36)				Dane użyte do wyznaczenia param.	Lit.
	wszystkich	temp. zal.	u	w	a	b		
van der Waals	2	0	0	0	a_c	b_c	-	10
Redlich Kwong	2	1	1	0	$a(T)$	b_c	-	49
Soave RK	2	1	1	0	$a(T)$	b_c	p^{sat}	51
Peng Robinson	2	1	2	-1	$a(T)$	b_c	p^{sat}	1
Harmens	2	1	3	-2	$a(T)$	b	p^{sat}	58
Harmens Knapp	3	1	1-w	$f(\omega)$	$a(T)$	b_c	p^{sat} , izot.	59
Schmidt Wanzel	3	1	1-w	$f(\omega)$	$a(T)$	b_c	p^{sat} , $v^{1,0.8}$	2
Yu, Lu	3	1	$f(\omega)$	$u-3$	$a(T)$	b_c	p^{sat} , v^1	3
Kubic	3	2	$f(\omega)$	$u^2/4$	$a(T)$	$b(T)$	p^{sat} , B	60
Fuller	3	3	$f(T)$	0	$a(T)$	$b(T)$	p_v^{sat} , v^1	4
Adachi Lu, Sugie	4	1	$f(\omega)$	$f(\omega)$	$a(T)$	b_c	p^{sat} , v^1	61
Cubic COR	4	1	$f(\omega)$	$f(\omega, T)$	$a(T)$	b_c	p^{sat}	5

W tabeli III.1 podane zostały informacje podstawowe z punktu widzenia definicji równania. Wartości "u" i "w" uściślają postać analityczną, "a" i "b" podają zależność temperaturową parametrów.

Dla wszystkich sześciennych równań stanu parametry związane są więzami punktu krytycznego:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (III.38)$$

Wynika stąd, że dla równań dwuparametrycznych wartości stałych w punkcie krytycznym są ściśle określone, a wartość współczynnika ściśliwości w

punkcie krytycznym przewidywanego przez te równania jest stała i nie zależna od rodzaju substancji. Niestety wprowadzenie warunku punktu krytycznego przy określaniu parametrów nie oznacza, że obszar krytyczny jest dobrze opisany przez równania sześciennie.

Zostało dowiedzione⁽⁶²⁾, że dokładność obliczeń równowagi ciecz - para jest praktycznie taka sama dla wszystkich obecnie stosowanych sześciennych równań stanu, niezależnie od liczby parametrów. Pokazano również⁽⁶²⁾, że nawet równanie van der Waalsa może być użyte do korelacji równowagi ciecz - para, gdy stała "a" ma odpowiednio dobraną zależność od temperatury. Istnieją natomiast zasadnicze różnice w opisie własności objętościowych płynów. Wiadomo, że niektóre z równań sześciennych (np. Soave - Redlich - Kwong) opisują ortobaryczną objętość cieczy z dużym błędem (ok. 10%). Uczyniono wiele, aby poprawić tę niedogodność. Wydaje się jednak, że istnieje granica możliwości w dokładności opisu ortobarycznej objętości cieczy przy pomocy równań sześciennych⁽⁶³⁾.

Badania porównawcze kilku sześciennych równań stanu podjęli Yu i wsp.⁽⁶⁴⁾. Wybrane przez autorów równania miały od 2 do 4 parametrów, przy czym maksymalnie trzy były zależne od temperatury. Przedstawione zostały następujące wnioski:

- najpopularniejsze obecnie równania (np. Peng - Robinson) nie dają najlepszych wyników;
- równania z trzema parametrami i dwoma zależnymi od temperatury dają gorsze wyniki niż trójparametryczne z jednym zależnym od temperatury.

Celem analizy porównawczej podanej przez Yu i wsp. było podanie zasad modyfikacji sześciennych równań ukierunkowanych na poprawę opisu konkretnych własności fizykochemicznych. Interesujące było użycie diagramu "u" od "w" (Rysunek III.1) do tego celu. Pozwoliło to autorom uzyskać następującą zależność między tymi parametrami:

$$u - w = 3 \quad (\text{III.39})$$

Zgodnie z tymi zaleceniami Yu i wsp.⁽³⁾ skonstruowali nowe, sześciennie równanie stanu:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V \cdot (V+c) + b \cdot (3 \cdot V+c)} \quad (\text{III.40})$$

które dużo lepiej opisuje własności objętościowe związków niepolarnych, nie pogarszając opisu równowagi ciecz - para.

Inne podejście do konstrukcji równania zaprezentowali Kim i wsp.⁽⁵⁾. Aproksymowali równanie niesześciennie oparte na przesłankach teoretycznych ("chain of rotators") odpowiednio skonstruowanym równaniem sześciennym.

III.3.2.2. Niesześciennie równania stanu

Wszystkie równania tej grupy powstały na bazie uogólnonej teorii van der Waalsa, różnice wynikają z zastosowania różnych wyrażeń na oba człony: "odpychający" i "przyciągający".

Chen i Kręglewski⁽⁸⁾ część odpychającą wyrazili przez równanie Boublika wyprowadzone dla sztywnych, wypukłych ciał (III.28), natomiast część przyciągającą przez wielomian Aldera (III.33). Wprowadzili zależność temperaturową parametru objętościowego oraz podali nowe uogólnione stałe dla wielomianu Aldera. Skonstruowane w ten sposób równanie BACK uwzględnia wpływ geometrii cząsteczki na własności termodynamiczne głównie na objętość cieczy. Równanie to było kilkakrotnie testowane dla czystych substancji^(65,66).

Chien i wsp.⁽⁶⁷⁾ wyprowadzili równanie dla układów złożonych z cząsteczek o kształcie giętkich łańcuchów (np. n-alkany). Konfiguracyjna

funkcja podziału została przedstawiona w postaci:

$$Q^{\text{conf}} = (q_{\text{rep}})^N \cdot (q_r)^{Nc} \cdot (q_{\text{att}})^N \quad (\text{III.41})$$

gdzie q_{rep} funkcja podziału ruchu translacyjnego, q_r funkcja podziału elementarnego rotatora, N liczba cząsteczek, c rotacyjne stopnie swobody cząsteczki; q_{rep} wyrażone zostało równaniem Carnahana - Starlinga, wyrażenie na q_r wyprowadzono z równania Boublika - Nezbedy dla cząstek o kształcie "hantli"⁽⁶⁸⁾, a q_{att} opisano wielomianem Aldera.

Beret i Prausnitz⁽⁶⁾ oraz Donohue i Prausnitz⁽⁵⁶⁾ uwzględnili rotacje i wibracje cząsteczek łańcuchowych stosując metodę Prigogina⁽⁶⁹⁾.

Konfiguracyjną funkcję podziału wyrazili w następującej formie:

$$Q^{\text{conf}} = (q_{\text{rep}} \cdot q_{\text{att}})^N \cdot (Q_{r,v \text{ ext}}) \quad (\text{III.42})$$

gdzie $(Q_{r,v \text{ ext}})$ jest związane z zewnętrznymi stopniami swobody rotacyjnej i wibracyjnej, które podobnie jak część translacyjna zależą od objętości. Prigogine⁽⁶⁹⁾ założył, że wkład do funkcji podziału wynikający z rotacyjnych i wibracyjnych ruchów cząsteczki można wyrazić taką samą zależnością jak dla ruchów translacyjnych, tzn.

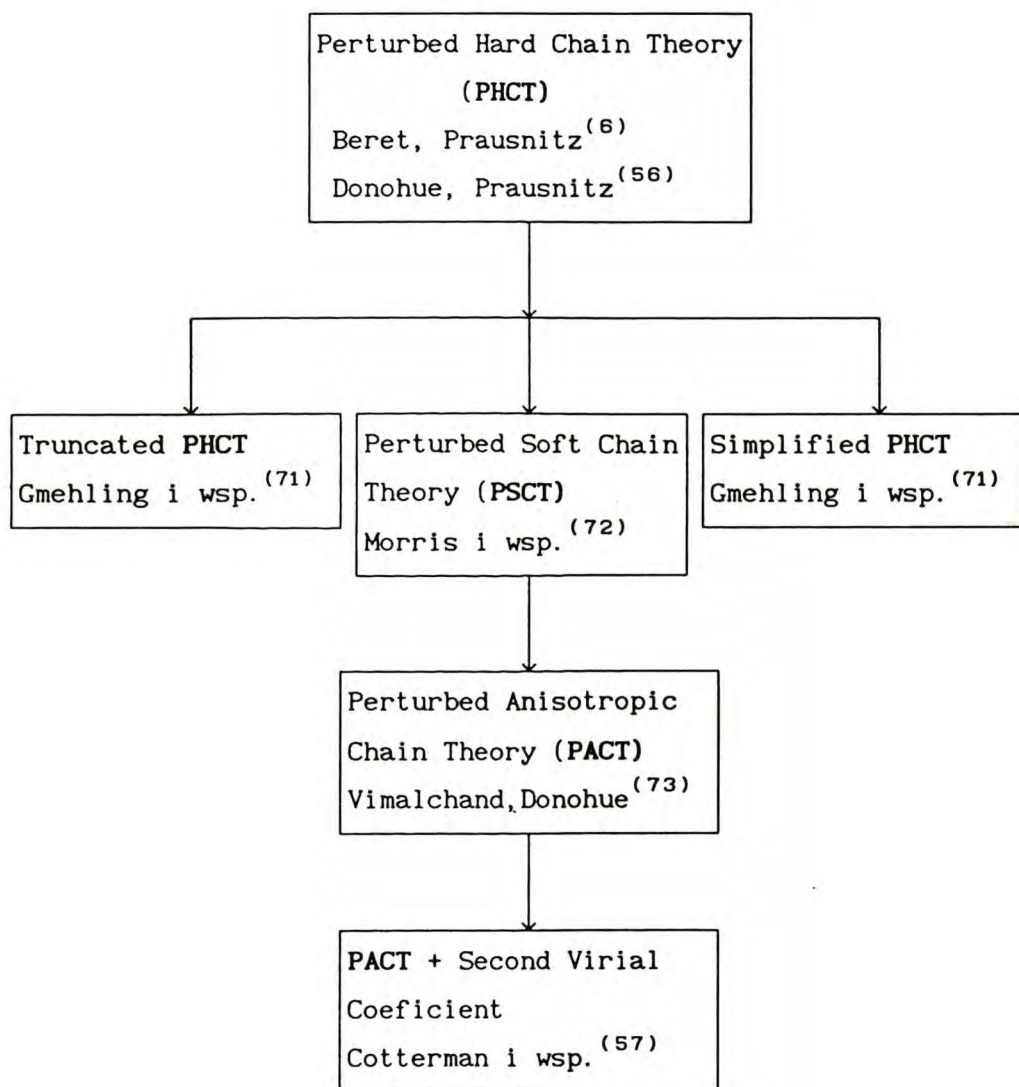
$$(Q_{r,v \text{ ext}}) = (q_{\text{rep}} \cdot q_{\text{att}})^{N(c-1)} \quad (\text{III.43})$$

Wtedy wzór (III.43) przyjmuje postać:

$$Q^{\text{conf}} = (q_{\text{rep}} \cdot q_{\text{att}})^{Nc} \quad (\text{III.44})$$

przy czym liczba stopni swobody cząsteczki, które wpływają na oddziaływania między cząsteczkowe wynosi $3 \cdot c$ ($c > 1$). Na bazie tej teorii

(PHCT) powstała cała seria równań uwzględniających obok kształtu również inne efekty, np. moment dipolowy, moment kwadropulowy itp. Na rysunku III.2⁽⁷⁰⁾ przedstawiono powiązania między tymi równaniami:



Rysunek III.2. Równania oparte na teorii zaburzeń.

III.3.3. Przegląd metod obliczania parametrów mieszaniny

III.3.3.1. Sześcienne równania stanu

Tak zwane "klasyczne" reguły mieszania są najczęściej używanymi metodami obliczania parametrów sześciennych równań stanu dla mieszanin. Najlepsze wyniki otrzymuje się dla układów niepolarnych i słabo polarnych. Reguły te oparte są o teorię "jednego płynu van der Waalsa" (tzn. zasada stanów odpowiadających sobie dla mieszanin) wprowadzoną przez Lelenda⁽⁷⁴⁾. Parametry dla mieszaniny (p_M) oblicza się według wzoru:

$$p_M = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot p_{ij} \quad (\text{III. 45})$$

gdzie x_i , x_j ułamki molowe odpowiednio składników i , j oraz p_{ij} parametr mieszany dla tych składników. Najczęściej przyjmuje się, że dla parametrów energetycznych:

$$p_{ij} = (p_i \cdot p_j)^{1/2} \quad (\text{III. 46})$$

a dla parametrów objętościowych:

$$p_{ij} = (p_i + p_j)/2 \quad (\text{III. 47})$$

lub

$$p_{ij} = \left[\frac{p_i^{1/3} + p_j^{1/3}}{2} \right]^3 \quad (\text{III. 48})$$

Taka metoda liczenia parametrów mieszaniny jest często nie wystarczająca

i konieczne jest wprowadzenie empirycznej poprawki. Dla równania dwuparametrycznego (np. Penga - Robinsona) mamy wtedy:

$$a_{ij} = (a_i \cdot a_j)^{1/2} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (\text{III.49})$$

oraz

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \cdot (1 - l_{ij}) \quad (\text{III.50})$$

Dla układów niepolarnych wystarcza jeden parametr dobierany dla mieszaniny dwuskładnikowej. Zwykle przyjmuje się, że $l_{ij} \equiv 0$ wtedy wzór (III.50) redukuje się do:

$$b_M = \sum_i x_i \cdot b_i \quad (\text{III.51})$$

Dla układów, które słabo korelują się przy pomocy "klasycznych" reguł mieszania opracowano inne metody. Zostaną tu krótko omówione trzy najważniejsze z nich, stosowane głównie dla układów polarnych.

Pierwszą modyfikacją metody "klasycznej" są reguły mieszania wprowadzone przez Stryjka i Verę⁽⁷⁵⁾, uzależniające parametr k_{ij} od składu mieszaniny. Modyfikacja ta daje dobre wyniki.

Druga, wprowadzona przez Hurona i Vidala⁽⁷⁶⁾ jest oparta na zależności, która dla dwuparametrycznego równania ma postać:

$$\frac{a_M}{b_M} = \sum_i x_i \cdot \frac{a_i}{b_i} - g_\infty^E \quad (\text{III.52})$$

gdzie g_∞^E jest molową nadmiarową energią Gibbsa dla ciśnienia

nieskończonego wyznaczaną z dowolnego wyrażenia na g^E (np. Redlich - Kister, NRTL). Parametr b_M oblicza się według wzoru (III.51). Poważną wadą metody Hurona i Vidala jest niezgodność z teoretycznymi przewidywaniami w obliczaniu drugiego współczynnika wirialnego dla mieszaniny.

Trzecia, podana przez Whitinga i Prausnitza⁽⁷⁷⁾ metoda obliczania parametrów mieszaniny ("density dependent mixing rules") nie posiada tej wady. Używanie reguł mieszania zależnych od gęstości dla sześciennych równań stanu jest uzasadnione tylko w przypadkach, gdy reguły "klasyczne" nie dają efektu (np. dla układów silnie polarnych.). Należy podkreślić, że skonstruowane przy tych regułach mieszania równanie nie będzie już trzeciego stopnia względem objętości, co powoduje dodatkowe komplikacje obliczeniowe.

III.3.3.2. Nieszczęsne równania stanu

W tej grupie równań konstruuje się reguły mieszania dla każdego równania indywidualnie w oparciu o teorie roztworów.

Parametry dla mieszaniny w równaniu "Chain Of Rotators" wyznacza się w oparciu o teorię "jednego płynu van der Waalsa"⁽⁷⁾.

W równaniu PHCT⁽⁵⁶⁾ reguły mieszania oparte są o teorię sieci dla cząsteczek łańcuchowych. Dla małych cząsteczek upraszczają się one do reguł mieszania typu van der Waalsa.

Svejda i Kohler⁽⁹⁾ podali sposób obliczania parametrów mieszaniny dla swojego równania oparty na teorii cząsteczek skalowanych ("scaled particle theory").

III.3.4. Obliczanie parametrów termodynamicznych układu z równania stanu

III.3.4.1. Objętości cieczy i gazu w funkcji temperatury

Większość obliczeń termodynamicznych przy użyciu równań stanu jako etap wstępny zawiera obliczanie objętości w warunkach stałej: temperatury, ciśnienia i składu. Przebieg typowych izoterm dla stałego

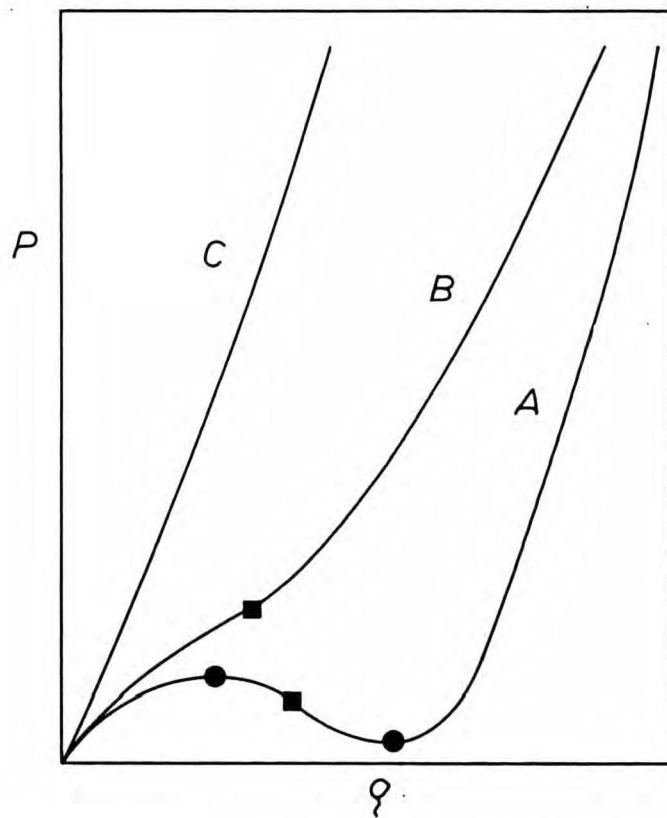
składu dla równań typu van der Waalsa przedstawiony jest na rysunku (III.3), a na rysunku (III.4) przedstawiono dla tych samych izoterm zależność $\partial P/\partial V$ w funkcji objętości.

Dla równań sześciennych objętość znajduje się rozwiązując następujące równanie trzeciego stopnia:

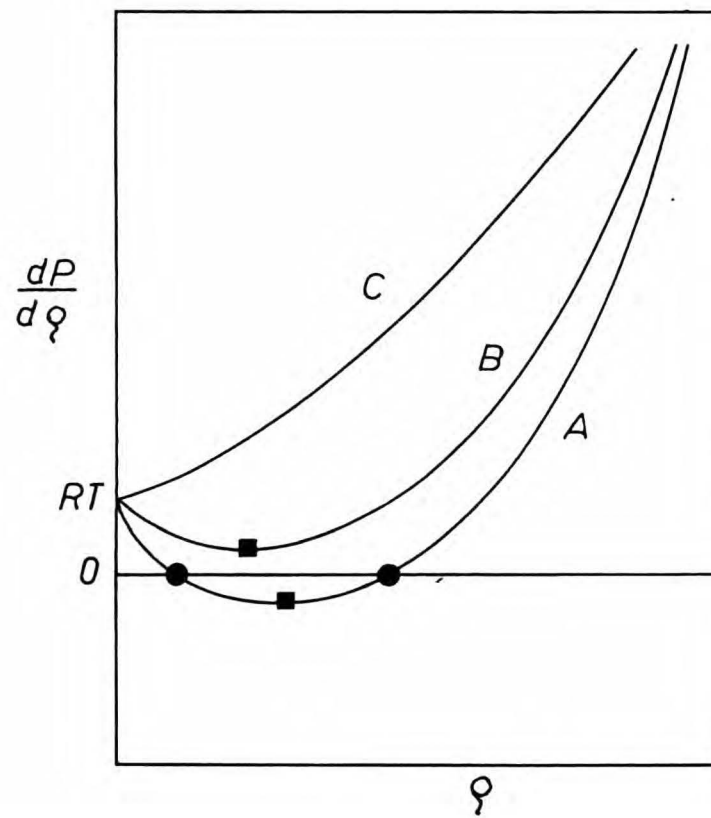
$$Z^3 + \theta_1 \cdot Z^2 + \theta_2 \cdot Z + \theta_3 = 0 \quad (\text{III.53})$$

metodą Cardano⁽⁷⁸⁾, przy czym $Z = P \cdot R / (R \cdot T)$ - współczynnik ściśliwości. Równanie (III.53) otrzymuje się z sześciennego równania stanu po prostych przekształceniach. Stałe θ_1 , θ_2 , θ_3 zależą od temperatury, ciśnienia i parametrów równania stanu. Sposób ich obliczania został podany dla pięciu wybranych równań w dodatku 3.

Dla niesześciennych równań stosuje się jedną z iteracyjnych metod numerycznych wyznaczania zera funkcji jednej zmiennej wraz z wykorzystaniem warunków termodynamicznych. Opisano kilka tego typu metod, najbardziej znane to: Anderson i Prausnitz⁽³⁹⁾, Mathias i wsp.⁽⁷⁹⁾. Wspólną ich cechą jest analiza kształtu izotermy, przewidywanie liczby rozwiązań, wybór punktu startowego zależnie od tego czy interesuje nas objętość cieczy czy gazu. Różnice związane są głównie z wyborem konkretnych metod numerycznych.



Rysunek III.3 Zależność ciśnienia od gęstości molowej dla równania stanu typu van der Waalsa.



Rysunek III.4 Zależność pochodnej ciśnienia po gęstości od gęstości molowej dla równania stanu typu van der Waalsa.

III.3.4.2. Współczynnik lotności dla substancji czystych i mieszanin

Dla równania stanu zapisanego w postaci $P=P(T,V,\text{skład})$ współczynnik lotności wyznacza się na podstawie zależności:

dla substancji czystych

$$\ln\phi = Z-1 - \ln Z - \int_{\infty}^V \frac{Z-1}{V} dV \quad (\text{III.54})$$

dla mieszanin

$$\ln\phi_1 = \frac{1}{R \cdot T} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_1} \right)_{T, V, n_j} - \frac{R \cdot T}{V} \right] dV - \ln Z \quad (\text{III.55})$$

Przeprowadzenie całkowania jest dla niektórych równań stanu bardzo kłopotliwe, szczególnie dla mieszanin. O wiele prościej, bo tylko przez różniczkowanie, oblicza się współczynnik lotności z konfiguracyjnej energii Helmholtza⁽⁸⁰⁾. W tym celu definiuje się następujący sposób residualną energię Helmholtza:

$$A^r = A - A^{1d} = A^{\text{conf}} - A^{\text{conf},1d} \quad (\text{III.56})$$

Ponieważ A^{1d} jest wartością dla płynu, w którym nie występują oddziaływania międzycząsteczkowe, to A^r odzwierciedla wkład sił międzycząsteczkowych do energii Helmholtza.

Można wykazać, że:

$$A^r = -k \cdot T \cdot \ln(Q^{\text{conf}}/V^N) \quad (\text{III.57})$$

Współczynnik lotności oblicza się z następujących wzorów:

dla substancji czystych

$$\ln\phi = \left[\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{A^r}{R \cdot T} \right) \right]_T - \ln Z \quad (\text{III.58})$$

dla mieszanin

$$\ln\phi_1 = \left[\frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{A^r}{R \cdot T} \right) \right]_{T, n_j} - \ln Z \quad (\text{III.59})$$

III.3.4.3. Równowaga ciecz - para dla substancji czystych

Warunek równowagi termodynamicznej (III.1) dany jest w postaci:

$$\mu^l(T, P) = \mu^v(T, P) \quad (\text{III.60})$$

gdzie μ^l , μ^v oznaczają odpowiednio potencjały chemiczne cieczy i pary.

Aby obliczyć prężność pary nasyconej dla danej temperatury należy rozwiązać równanie nieliniowe:

$$\mu^l(P) - \mu^v(P) = 0 \quad (\text{III.61})$$

przy czym zależność potencjału chemicznego od ciśnienia (i temperatury) jest obliczana z równania stanu.

Prościej jednak jest skorzystać z innych zdefiniowanych w termodynamice wielkości.

Anderson i Prausnitz⁽³⁹⁾ przedstawili warunek (III.60) w następującej formie:

$$a^l + P \cdot v^l = a^v + P \cdot v^v \quad (\text{III.62})$$

gdzie a^l , a^v oznaczają odpowiednio molowe energie Helmholtza dla cieczy i gazu. Równanie to wykorzystując zależność (III.56) można zapisać w formie:

$$a^{r,l} + P \cdot v^l = a^{r,v} + P \cdot v^v \quad (\text{III.63})$$

gdzie a^r oznacza residualną, molową energię Helmholtza. Rozwiązanie równania (III.63) jest problemem czysto numerycznym.

Abbott i van Ness⁽¹⁵⁾ wykorzystywali warunek równowagi zapisany w bezwymiarowej postaci:

$$\ln \phi^l = \ln \phi^v \quad (\text{III.64})$$

gdzie ϕ - współczynnik lotności. Związek współczynnika lotności z równaniem stanu dany jest wzorami (III.55) oraz (III.59).

III.3.4.4. Równowaga ciecz - para dla mieszanin

Dla mieszanin wieloskładnikowych warunek równowagi termodynamicznej dany jest w formie układu równań:

$$\mu_i^l(T, P, x_1, \dots, x_n) = \mu_i^v(T, P, y_1, \dots, y_n) \quad (\text{III.65})$$

$i = 1, \dots, n$

gdzie μ_i^l , μ_i^v oznaczają potencjały chemiczne składnika "i" odpowiednio w fazie ciekłej i gazowej. Układ ten zawiera n równań z $2 \cdot n$ zmiennymi i aby można było go rozwiązać trzeba n spośród nich określić. Można wyróżnić następujące przypadki obliczeń:

- "bubble point" (BP)

dane: T, x_1, \dots, x_n ;

trzeba obliczyć: P, y_1, \dots, y_n

- "dew point" (DP)

dane: P, y_1, \dots, y_n ;

trzeba obliczyć: T, x_1, \dots, x_n

- "flash" (F)

dane: T, P , skład sumaryczny;

trzeba obliczyć: $x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_n$

We wszystkich wymienionych przypadkach rozwiązanie problemu sprowadza się do rozwiązania układu (III.65). Potencjał chemiczny oblicza się z równania stanu. Jedynie w obliczeniach typu "flash" (F) trzeba dodatkowo określić podział substancji pomiędzy fazy ciekłą i parową.

Dogodniejsza do obliczeń jest postać bezwymiarowa warunku równowagi:

$$x_i \cdot \phi_i^l = y_i \cdot \phi_i^v \quad i = 1, \dots, n \quad (\text{III.66})$$

gdzie ϕ_i współczynnik lotności składnika "i" w odpowiedniej fazie.

Metody rozwiązywania układu równań (III.66) zostały omówione w kilku pracach^(81,82,15,83,84,85,86). Najwięcej miejsca poświęca się

obliczeniom dla przypadku **F** ponieważ ma on znaczenie praktyczne (projektowanie destylacji) i jest trudniejszy.

III.3.4.5. Drugi współczynnik wirialny

Drugi współczynnik wirialny oblicza się z równania stanu wprost z definicji:

$$B = \lim_{\rho \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right]_{T,x} = - \lim_{v \rightarrow 0} v^2 \cdot \left[\frac{\partial Z}{\partial v} \right]_{T,x} \quad (\text{III.67})$$

III.4. Podsumowanie

Przedstawiono w tym rozdziale różne metody opisu podstawowych własności termodynamicznych układów niepolarnych i słabo polarnych.

Nawet z tak krótkiego przeglądu widać wyraźnie, że metoda równania stanu ma wyjątkową przewagę nad innymi metodami. Mianowicie tylko ona stwarza możliwość jednolitego opisu własności termodynamicznych układów spotykanych w technologii chemicznej. Istnieje więc techniczna możliwość obliczania równowagi ciec - para, ortobarycznych objętości cieczy i pary, zależności objętości cieczy od ciśnienia oraz współczynnika ściśliwości izotermicznej przy użyciu jednego zbioru parametrów. Żadna inna metoda nie daje takich możliwości. Nadal jednak jednolity opis pozostaje w sferze potencjalnych możliwości. Głównymi tego przyczynami są:

- mniejsza dokładność korelacji poszczególnych własności równaniami stanu w porównaniu do innych metod;
- trudność znalezienia właściwego zbioru parametrów do opisu nawet kilku własności.

Aby rozwiązać problem jednolitego opisu należy przede wszystkim zbadać możliwości istniejących już równań stanu. Dotychczas były robione tego typu badania głównie dla sześciennych równań stanu⁽⁶⁴⁾ lub rozważano jedynie równowagę ciec - para⁽⁸⁷⁾.

W niniejszej pracy do badania wybrano zarówno równania sześciennie jak i niesześciennie. Rozszerzono również znacznie zbiór rozważanych własności termodynamicznych włączając do niego, oprócz prężności pary i ortobarycznych objętości obu faz, również zależność objętości cieczy od ciśnienia i współczynnik ściśliwości izotermicznej. W ten sposób przeprowadzone badania były dużo pełniejsze. Należy podkreślić, że dotychczas nie badano równań stanu dla tak szerokiego zestawu własności.

IV. Metody eksperymentalne

IV.1. Równowaga ciecz - para

Pomiary równowagi ciecz - para mają ponad stu pięćdziesięcioletnią historię. Przez ten czas opracowano wiele metod, a literatura na ten temat jest bardzo obszerna. W ciągu ostatnich 20 lat ukazało się wiele prac przeglądowych i podręczników^(88,89,90,91,92,93,94), które klasyfikują metody pomiaru, opisują najciekawsze i najistotniejsze rozwiązania techniczne, analizują ich pracę, możliwości i zakres zastosowań. Dlatego też podsumuję jedynie wady i zalety najważniejszych klas metod i porównam je między sobą.

Przyjęto dzielić metody pomiaru równowag ciecz - para na⁽⁹⁵⁾: destylacyjne, dynamiczne, statyczne, przepływowe oraz punktu rosy i pierwszego pęcherzyka. Dwie spośród nich (dynamiczna i cyrkulacyjna) są obecnie najczęściej używane do pomiarów pod niskimi i średnimi ciśnieniami.

Metody statyczne mają bardzo prostą zasadę pomiaru: badaną próbkę umieszcza się w termostatowanym naczyniu i mierzy ciśnienie oraz składy współistniejących faz po ustaleniu się równowagi. Niestety realizacja techniczna napotyka na duże trudności. Odgazowanie próbki, transport substancji do naczynia pomiarowego, oznaczanie składu cieczy i pary, ustalanie się równowagi, pomiar ciśnienia i termostatowanie to są główne problemy, które trzeba rozwiązać przy budowie tego typu aparatury. Do jej podstawowych zalet należą: małe zużycie substancji, duża dokładność pomiaru, możliwość uniknięcia analizy składu faz oraz brak ograniczeń w różnicy prężności pary czystych substancji wchodzących w skład mieszaniny. Można również tę metodę łatwo zastosować w pomiarach pod wysokimi ciśnieniami. W pomiarze statycznym nie ma znaczenia lepkość próbki oraz liczba faz ciekłych. Ta ostatnia pod warunkiem, że jest wykonywana analiza składu wszystkich znajdujących się w równowadze faz.

W porównaniu do metod statycznych metody dynamiczne, a w szczególności cyrkulacyjne, mają mniejszy zakres zastosowań. Ich wspólną cechą jest to, że ciecz w trakcie pomiaru znajduje się w stanie wrzenia. Część cieczy odparowuje. Na miejsce odparowanej cieczy dopływa jej nowa porcja. Z metod dynamicznych najczęściej stosowane są te, które oparte są na recykulacji oparów lub obu faz jednocześnie. Aparaty z obiegiem obu faz pracują najlepiej w zakresie od 10 kPa do kilku barów. Praktycznie nie można tych metod stosować gdy występuje więcej niż jedna faza ciekła i gdy próbka ma zbyt dużą lepkość. Pomiar w aparaturze cyrkulacyjnej (np. ebuliometr) wymaga stosunkowo dużej ilości substancji, a składniki wchodzące w skład mierzonego układu nie mogą zbyt różnić się temperaturami wrzenia. Zaletą metod dynamicznych jest prostsza aparatura, ponieważ w ich przypadku nie występują problemy związane z odgazowaniem i transportem próbki oraz problem termostatowania, pojawia się natomiast zagadnienie stabilizacji ciśnienia, które można stosunkowo łatwo rozwiązać⁽⁹⁴⁾. Zaletą metod dynamicznych jest również bardzo krótki czas ustalania się równowagi.

IV.2. Własności P-V-T cieczy

Pomiary wzajemnej zależności ciśnienia, objętości i temperatury (P-V-T) cieczy są istotne nie tylko z teoretycznego punktu widzenia (badania struktury płynu i oddziaływań międzycząsteczkowych), ale również z punktu widzenia inżynierii chemicznej. W projektowaniu procesów technologicznych istotne są pomiary dla niezbyt wysokich ciśnień (1 - 300 barów). Natomiast dane wysokociśnieniowe wykorzystuje się głównie przy weryfikacji modeli teoretycznych.

Pomiary P-V-T cieczy opisane zostały w wielu pracach przeglądowych^(96,97,98,99). Tekac i wsp.⁽⁹⁹⁾ zaproponowali podział metod pomiaru na bezpośrednie i pośrednie.

W metodach bezpośrednich jedna ze zmiennych P, T lub V jest mierzona

jako funkcji dwóch pozostałych. Zwykle jest to objętość znanej ilości cieczy w funkcji ciśnienia i temperatury. W metodach pośrednich wykorzystuje się zależność pewnych własności fizycznych cieczy (np. współczynnik załamania światła, szybkość dźwięku) od ciśnienia lub zjawiska fizyczne związane ze zmianą gęstości (np. zmiana siły wyporności działającej na ciało stałe). Metody bezpośrednie cechuje większa dokładność niż metody pośrednie. Z drugiej jednak strony aparatura stosowana w pomiarze pośrednim jest często prostsza i łatwiejsza w automatyzacji.

Najczęściej stosowaną metodą bezpośrednią jest metoda piezometryczna, tzn. pomiar przy pomocy urządzenia zwanego piezometrem. Aparat ten zbudowany jest ze zbiornika cieczy oraz objętościomierza, który umożliwia pomiar zmian objętości. Objętościomierz jest najważniejszą częścią piezometru i zależnie od tego czy stanowi jednolitą całość ze zbiornikiem czy nie rozróżniamy dwa typy piezometrów: o stałej objętości i o zmiennej objętości. Dalszy podział związany jest z konstrukcją objętościomierza. Podczas pomiaru piezometr umieszcza się w komorze ciśnieniowej, a ciśnienie zadawane jest na zewnątrz i do wewnątrz przyrządu, aby zminimalizować zmiany jego objętości podczas pomiaru.

Najliczniejszą grupę stanowią piezometry o zmiennej objętości z ciekłym tłokiem. Opisano w literaturze wiele tego typu przyrządów: Amagat⁽¹⁰⁰⁾, Kay⁽¹⁰¹⁾, Cook⁽¹⁰²⁾, Duncan⁽¹⁰³⁾, Ewing⁽¹⁰⁴⁾, Millero⁽¹⁰⁵⁾, Diaz Peña⁽¹⁰⁶⁾, Holder i Whalley⁽¹⁰⁷⁾. Wadą tej konstrukcji jest zwiększanie się rozpuszczalności rtęci w cieczy badanej pod wpływem ciśnienia i wysokiej temperatury. W niskich temperaturach rtęć może ulec zestaleniu pod bardzo wysokim ciśnieniem. Prosta konstrukcja przyrządu, bezpośredni pomiar zmian objętości oraz mała objętość cieczy użyta do pomiaru decydują o dużej dokładności metody w zakresie do 300 barów i powyżej 273.15 K, gdzie błąd spowodowany rozpuszczaniem się substancji

badanej w rtęci nie jest jeszcze zbyt duży.

Metody pośrednie, oparte na zależności pewnych zjawisk fizycznych od ciśnienia, są rzadziej używane i cechuje je mniejsza dokładność. W konstrukcji przyrządów wykorzystuje się następujące zjawiska: siły wyporu^(108,109), szybkość dźwięku⁽¹¹⁰⁾ lub wydzielanie się ciepła pod wpływem izotermicznego sprężania⁽¹¹¹⁾.

Metody oparte o pomiar szybkości dźwięku są obecnie najczęściej stosowane metodami pośrednimi. Przyczyną tego jest stosunkowo prosta zasada pomiaru i łatwość jego automatyzacji. Niestety metoda ta posiada również szereg wad. Przede wszystkim bezpośrednim wynikiem pomiaru jest izoentropowy współczynnik ściśliwości. Do obliczenia współczynnika izotermicznego potrzebne są dodatkowe dane: α_p , C_p . Wykorzystanie tej metody do wyznaczenia zależności objętości cieczy od ciśnienia związane jest z następującymi pomiarami:

- ciśnieniowa zależność szybkości dźwięku
- ciśnieniowa zależność α_p i C_p .

Stwarza to dodatkowe problemy eksperymentalne.

V. Część doświadczalna

V.1. Przegląd literatury dotyczący dotychczasowych badań wybranych układów

Dane literaturowe dotyczące pomiarów równowagi ciecz - para układów wieloskładnikowych zawierających kumen (izopropyl- benzen) są nieliczne. Opublikowano następujące dane:

acetonityl - kumen (izoterma 298.15 K)⁽¹¹²⁾

1,4 dwumetylobenzen - kumen (izobara 101.32 kPa)⁽¹¹³⁾

etylobenzen - kumen (izobara 101.32 kPa)⁽¹¹⁴⁾

butylobenzen - kumen (izobara 101.32 kPa)⁽¹¹⁴⁾

heptan - kumen (izotermy: 313.15 K, 333.15 K, 353.15 K)⁽¹¹⁵⁾

czterochlorek węgla - kumen (izoterma 303.15 K)⁽¹¹⁶⁾

benzen - kumen (izobara 101.32 kPa)⁽¹¹⁷⁾

Jak wynika z zestawienia brak jest danych dla układów kumenu z węglowodorami cyklicznymi. Ponadto większość pomiarów wykonana była w warunkach izobarycznych, a takie dane są mniej dogodne do planowanych obliczeń. W przypadku danych izotermicznych badanie jednolitego opisu nie wymaga wstępnego uzależniania parametrów równania stanu od temperatury.

Pomiar równowagi ciecz - para dla czystych badanych substancji wykonano, aby dysponować jednolitym zbiorem danych. Jednolity zbiór oznacza, że wszystkie pomiary zostały wykonane używając substancji o podobnej i znanej czystości oraz z podobnym błędem pomiaru wielkości mierzonych. Gwarantuje to dobrą jakość wyników i umożliwia precyzyjne określenia błędu pomiarowego. Jednocześnie posiadanie takich danych jest konieczne przy korelacji wyników pomiarów równowagi ciecz - para dla układów dwuskładnikowych oraz przy testowaniu wybranych równań.

Pomiary współczynnika ściśliwości izotermicznej i zależności objętości cieczy od ciśnienia są opisane w literaturze dla następujących

wybranych substancji:

kumen (temperatura 303.15 K)⁽¹¹⁸⁾

toluen (temperatury: 298.15 K, 273.15 K, 248.15 K, 223.15 K)⁽¹¹⁹⁾

toluen (temperatury: 273.15 K, 313.15 K, 363.15 K)⁽¹²⁰⁾.

Pomiary dla kumenu wykonane zostały ze zbyt dużym (ok. 300 barów) skokiem ciśnienia. Dane dla toluenu w temperaturze 318.15 K wykorzystano jako testowe. Poza tym sposób prezentowania wyników eksperymentalnych w literaturze często uniemożliwia ich ilościowe opracowanie, np. Sasuga i wsp.⁽¹²¹⁾ podali wyniki pomiarów tylko w formie graficznej.

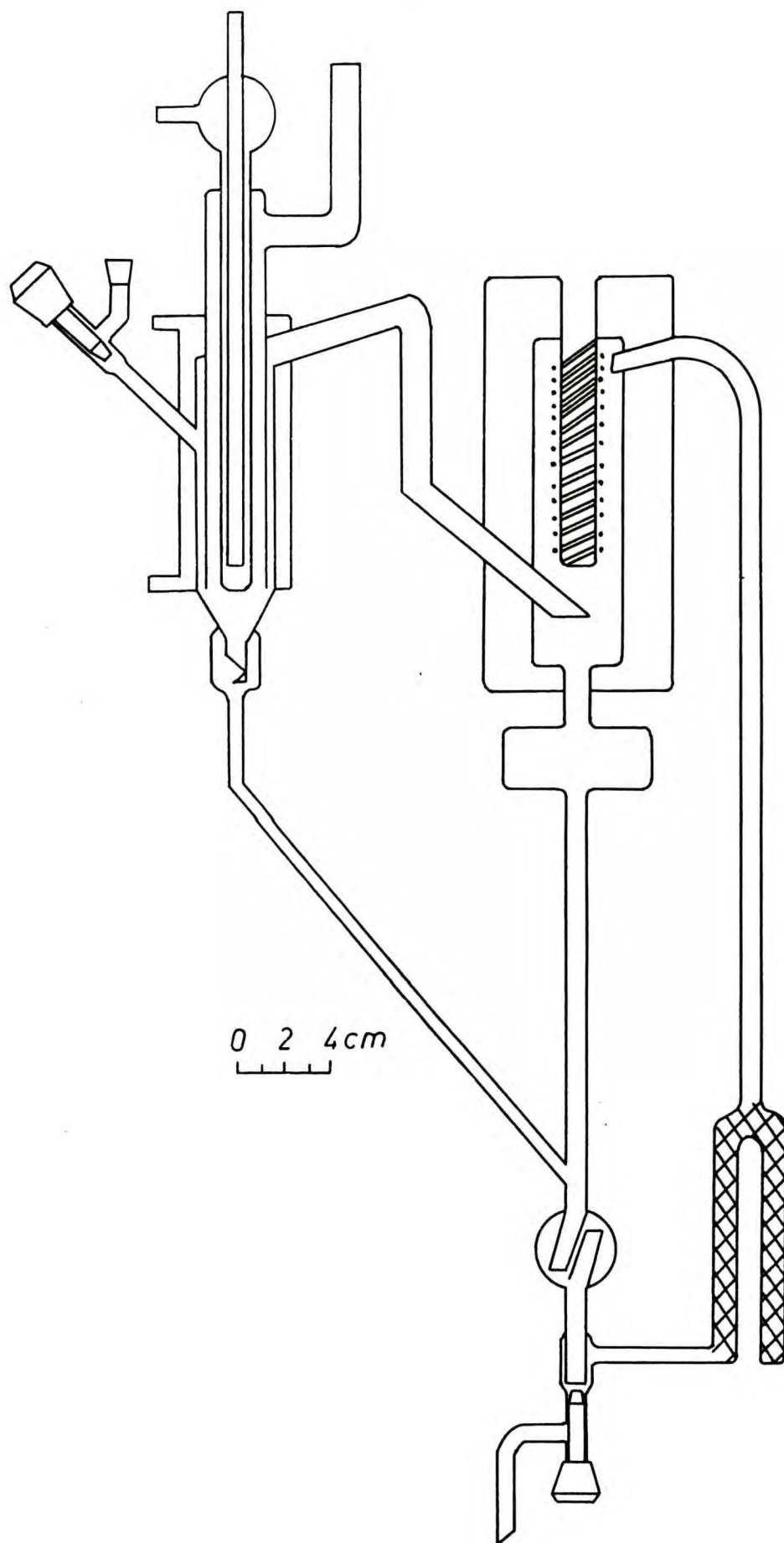
Zależność objętości cieczy od ciśnienia dla mieszanin dwuskładnikowych kumenu z węglowodorami nie była dotychczas badana.

V.2. Aparatura i metodyka pomiaru

V.2.1. Równowaga ciecz - para

Pomiary równowag ciecz - para dla substancji czystych i mieszanin wykonano metodą ebulimetryczną opracowaną w Instytucie Chemii Fizycznej przez Rogalskiego i Malanowskiego⁽¹²¹⁾. Metoda ta łączy w sobie zalety metod: statycznej i ebulimetrycznej opracowanej przez Świętosławskiego⁽¹²³⁾. Szybkość pomiaru, jego dokładność oraz całkowita izolacja układu pomiarowego od otoczenia predestynuje tę metodę do miana jednej z najlepszych metod. Dla wybranego przeze mnie typu układu, w interesującym mnie zakresie ciśnień i temperatur metoda ebulimetryczna, szczególnie w wersji opracowanej przez Rogalskiego, daje porównywalną dokładność pomiaru z metodami statycznymi. W związku z tym wyboru metody dokonano biorąc pod uwagę czas ustalania się równowagi oraz dużo prostszą procedurę przygotowania substancji przed pomiarem.

Układ pomiarowy składa się z ebulimetru (rysunek V.1) i układu stabilizacji ciśnienia. Manostat składa się z termostatowanego, stalowego zbiornika o objętości ok. 80 dcm³. Połączenie zbiornika z pompą próżniową i butlą z azotem umożliwia regulację ciśnienia w trakcie



Rysunek V.1 Ebuliometr

pomiaru. Taka konstrukcja układu manostatującego zapewnia stabilizację ciśnienia z dokładnością ± 0.03 kPa. Azot doprowadzany do układu przepuszczano kolejno przez warstwę waty szklanej i sita molekularne w celu usunięcia zanieczyszczeń mechanicznych i śladów wody. Temperaturę mierzono termometrem firmy SYSTEMTECHIK z dokładnością ± 0.01 K. Ciśnienie mierzono manometrem firmy Texas Instruments typ 144-01, kalibrowanym przez porównanie wskazań z manometrem rtęciowym.

Substancję badaną destylowano bezpośrednio do naczynia dozującego. Ilość cieczy dodanej do ebulliometru określano wagowo. Po ustaleniu się równowagi odczytywano ciśnienie i temperaturę. Kryterium osiągnięcia stanu równowagi stanowiła stabilność temperatury (maksymalna zmiana 0.01 K) w ciągu 20 minut.

Dla mieszanin prowadzono pomiary w warunkach izotermicznych, w związku z tym po zmianie składu regulowano ciśnienie tak aby osiągnąć wymaganą temperaturę. Czynność ta nie jest zbyt skomplikowana w wyżej opisanym układzie manostatującym.

W wyniku przeprowadzonych pomiarów otrzymuje się następujące informacje o układzie: temperatura i ciśnienie równowagowe oraz skład sumaryczny próbki, gdy zawiera ona więcej niż jeden składnik. Dla mieszanin konieczne jest określenie składu fazy ciekłej, ponieważ w trakcie pomiaru część wprowadzonej próbki odparowuje. Jest to szczególnie ważne gdy składniki roztworu różnią się znacznie temperaturami wrzenia. Obliczenie składów współistniejących faz wykonano metodą opracowaną przez Rogalskiego i Małanowskiego⁽¹²²⁾. Punktem wyjścia jest bilans materiałowy procesu zachodzącego w komorze równowagowej ebulliometru:

$$q_s = x_r \cdot c + y_r \cdot p \quad (V.1)$$

gdzie:

- q_s - całkowity skład mieszaniny
- x_r, y_r - składy równowagowe cieczy i pary
- c, p - molowe ilości cieczy i pary odniesione do 1 mola mieszaniny wyjściowej

Z równania (V.1) wynika następująca zależność:

$$x_r = q_s \cdot \frac{1 + f}{1 + k \cdot f} \quad (V.2)$$

wiążąca skład całkowity (q_s) ze stosunkiem ilości pary do cieczy ($f=p/c$) i współczynnikiem $k = y_r/x_r$. Skład całkowity jest znany. Współczynnik f jest wielkością charakterystyczną dla przyrządu i zależy od szybkości obiegu faz natomiast nie zależy od rodzaju substancji i temperatury. Sposób jego wyznaczania został podany w pracy Rogalskiego i Malanowskiego⁽¹²²⁾. Ponieważ stosowałem dokładnie ten sam ebulliometr przyjąłem, że $f = 0.05$ dla szybkości kropłowania 20 kropli na 10 sekund. Do obliczenia współczynnika k konieczna jest także znajomość składów równowagowych współistniejących faz. Skład fazy ciekłej oblicza się wykorzystując równanie (V.2) i metodę Barkera zgodnie ze schematem opracowanym przez Rogalskiego i Malanowskiego⁽¹²²⁾. Obliczenia wykonano używając programu napisanego przez S. Malanowskiego.

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabelach D1.5 - D1.15 w dodatku 1.

V.2.2. Gęstość

Do pomiarów gęstości cieczy pod ciśnieniem atmosferycznym wybrano przyrząd firmy PAAR. Jest to obecnie uznana i szeroko stosowana metoda. Jej szybkość i dokładność czynią ją bezkonkurencyjną w zakresie temperatur do 343 K dla cieczy o lepkości niewiele różniących się od lepkości wody.

Metoda ta oparta jest o pomiar częstości rezonansowej wzbudzonego oscylatora. Częstość ta związana jest z gęstością równaniem:

$$\rho = A + B \cdot T^2 \quad (V.3)$$

gdzie:

A, B - stałe, wyznaczone na podstawie pomiarów gęstości dwóch cieczy wzorcowych

T - okres oscylacji

Gęstość mierzy się z dokładnością $\pm 10^{-5}$ g/cm³ co daje objętość molową z dokładnością $\pm 10^{-3}$ cm³/mol.

V.2.3. Własności P-V-T cieczy

W zakresie do 200 barów najlepszą metodą do pomiarów zależności zmian objętości cieczy w funkcji ciśnienia i współczynnika ściśliwości izotermicznej jest metoda piezometryczna. Piezometr szklany o zmiennej objętości z rtęciowym tłokiem przenoszącym ciśnienie na badaną ciecz jest najbardziej efektywnym przyrządem. Prosta konstrukcja i zasada pomiaru oraz możliwość otrzymania bardzo dokładnych wyników powoduje, że jest to obecnie jedna z najczęściej stosowanych metod. Ważnym elementem pomiaru jest odgazowanie cieczy i umieszczenie jej w aparacie. Do pomiarów wybrano wersję metody opracowaną przez Diaz Peñę i McGlashana⁽¹⁰⁶⁾. W pomiarach wykorzystano przyrząd zbudowany w Samodzielnej Pracowni Fizykochemii Stosowanej ICHF PAN przez Chylińskiego i wsp.⁽¹²⁴⁾. Autorzy zmodyfikowali metody odgazowania próbki i napełniania piezometru, znacznie udoskonalając oryginalną konstrukcję. W niniejszej pracy wykazano, że wybrana metoda może być zastosowana nie tylko do wyznaczenia współczynnika ściśliwości izotermicznej, ale również do wyznaczania zależności objętości cieczy od ciśnienia.

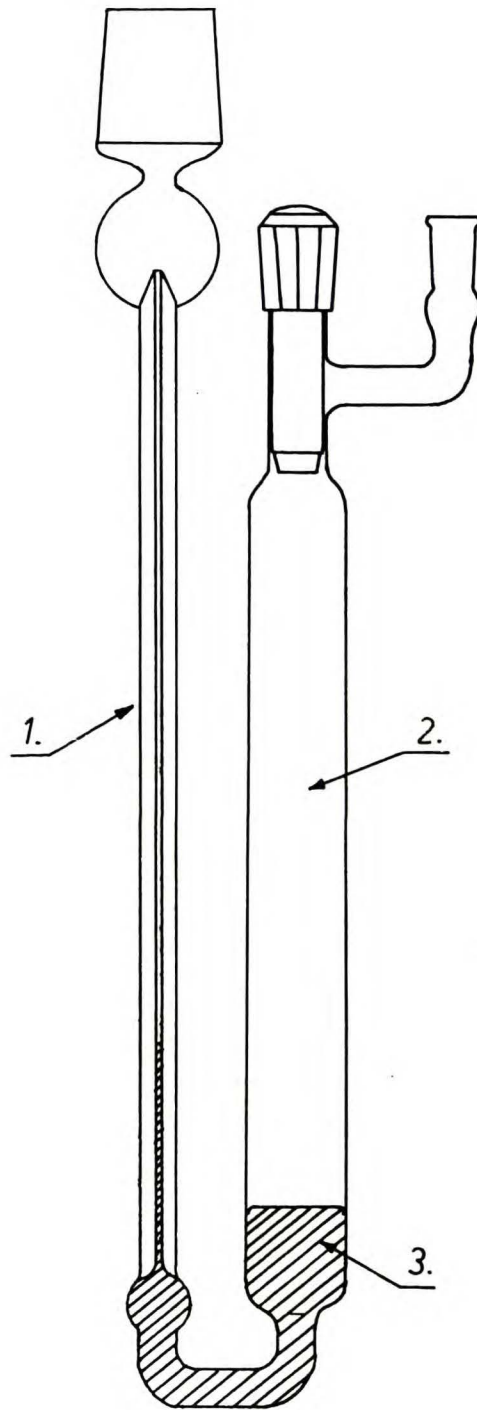
Aparatura

Przyrząd do pomiaru zmian objętości cieczy w funkcji ciśnienia (piezometr) został przedstawiony na rysunku V.2. Składa się on z kapilary (1) oraz zbiornika (2), w którym umieszcza się ciecz badaną. Ciecz odizolowana jest od otoczenia rtęcią (3), która jednocześnie spełnia dwa bardzo istotne zadania. Po pierwsze - jest tłokiem przenoszącym ciśnienie na ciecz, po drugie - zmiana jej poziomu w kapilarze jest miarą zmiany objętości cieczy zawartej w zbiorniku (2). Objętość piezometru do miejsca oznaczonego literą R na rysunku V.2 jest znana z objętości cieczy i rtęci zawartej w piezometrze. Pole przekroju kapilary zostało również dokładnie zmierzone przed pomiarem.

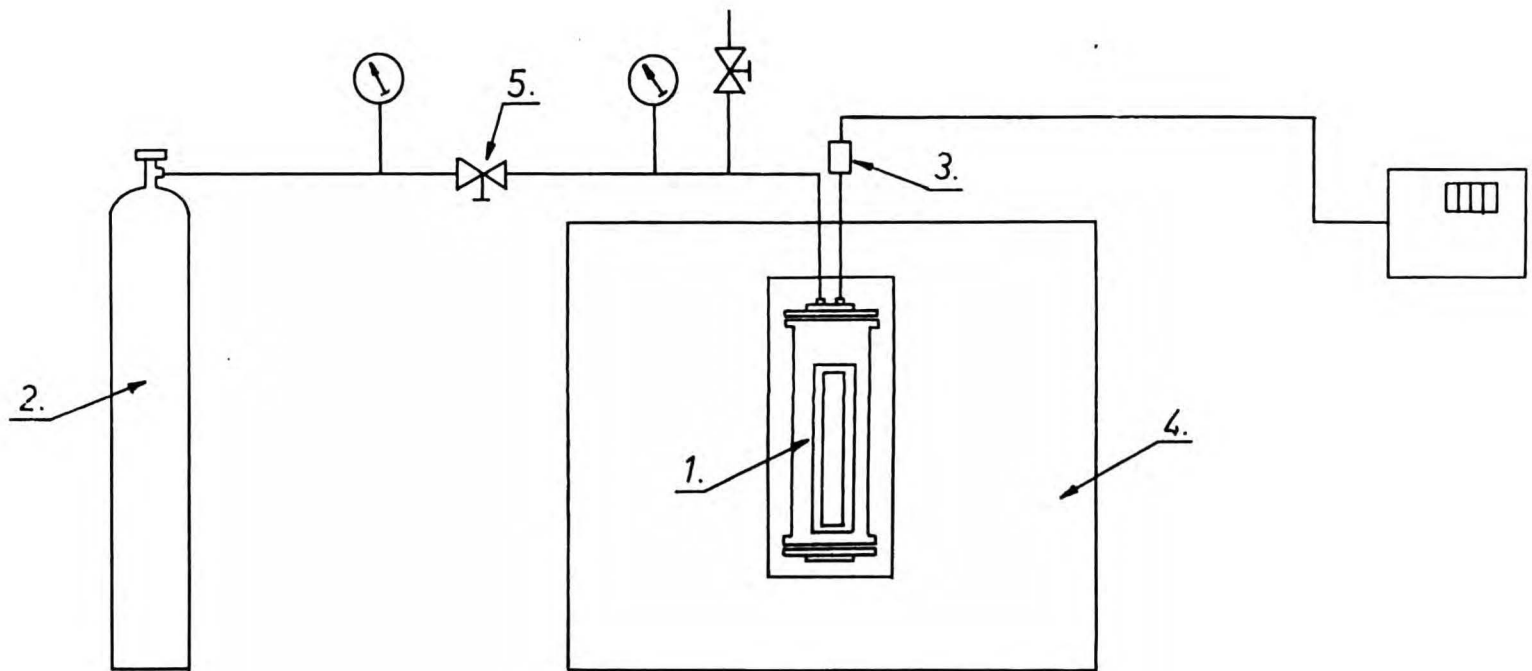
Piezometr został wykonany ze szkła (Pyrex) i nie mógłby być wykorzystany do badań powyżej ok. 2 barów gdyby nie zastosowano specjalnej techniki pomiarowej. Na rysunku V.3 przedstawiono układ pomiarowy. Przyrząd umieszcza się w naczyniu ciśnieniowym (1) o konstrukcji umożliwiającej obserwację poziomu rtęci w kapilarze z zewnątrz. Naczynie pomiarowe połączone jest z butlą ze sprężonym azotem (2) poprzez zawór (5) iglicowy oraz z miernikiem ciśnienia (3) (CAX 1000/01/ZC) i umieszczone w termostacie (4). Taki sposób konstrukcji aparatury zapewnia tę samą wartość ciśnienia we wnętrzu i na zewnątrz piezometru, a praktycznym ograniczeniem jest wytrzymałość ciśnieniowa naczynia.

W trakcie pomiaru wahania ciśnienia nie przekraczały ± 0.1 kPa, a wahania temperatury ± 0.002 K.

Wysokość słupa rtęci w kapilarze mierzono katetometrem z dokładnością ± 0.01 mm.



Rysunek V.2 Piezometr



Rysunek V.3 Układ do pomiaru zależności objętości cieczy od ciśnienia.

Metodyka pomiaru

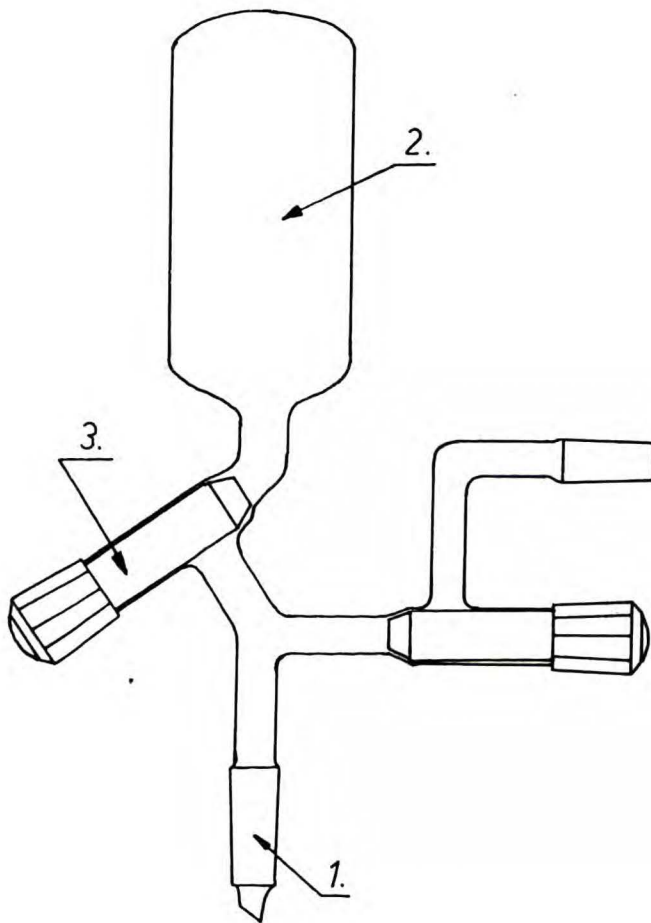
Substancję badaną umieszcza się w naczyniu szklanym, którego schemat przedstawiony jest na rysunku V.4. Przez szlif (1) naczynie przyłączano do układu próżniowego, substancję zawartą w środku zestalano przez zanurzenie części (2) w ciekłym azocie, a gaz ewakuowano. Po wykonaniu tych czynności zamykano kran (3) i ogrzewano próbkę do temperatury pokojowej. Podczas topnienia uwalnia się rozpuszczony w substancji badanej gaz. Wyżej opisane czynności wykonuje się aż do momentu kiedy nie widać desorbującego gazu w procesie topnienia substancji.

Przed przystąpieniem do napełniania piezometr był dokładnie myty, suszony, a następnie ważony. W pierwszej kolejności umieszcza się w nim rtęć i całość dokładnie waży. Następnie piezometr zostaje podłączony do układu próżniowego (szlify na rysunku V.2) celem odgazowania rtęci. W kolejnym kroku ciecz z naczynia, w którym była odgazowana, przelewana była pod próżnią do piezometru. Zakręcenie kranu, odłączenie od układu próżniowego i zważenie piezometru wraz z rtęcią i badaną cieczą kończy czynności związane z napełnianiem.

Następnie umieszczano piezometr w małym termostacie o temperaturze o ok. 3 K wyższej niż temperatura pomiaru w celu usunięcia nadmiaru rtęci i ustawienia jej poziomu w górnej części kapilary. Kolejnym krokiem było umieszczenie piezometru w naczyniu ciśnieniowym, tak aby kapilara była dobrze widoczna w jego okienku. Następnie całe naczynie ciśnieniowe wypełniano wodą destylowaną. Woda spełniała dwa zadania:

- była czynnikiem przenoszącym ciśnienie
- ułatwiała wymianę ciepła między termostatem a piezometrem

Stwierdzono, że nawet bez mieszania temperatura we wnętrzu naczynia ciśnieniowego po około jednej godzinie zrównuje się z temperaturą termostatu.



Rysunek V.4 Naczynie do napełniania piezometru

Zbadano również czy nie występuje histereza w zależności wysokości słupa rtęci od ciśnienia. Stwierdzono, że po zmniejszeniu ciśnienia z 50 do 1 bara wysokość rtęci w kapilarze osiąga wartość wyjściową z dokładnością ± 0.02 mm.

Opracowanie wyników eksperymentu

W wyniku eksperymentu otrzymuje się:

- wysokość słupa rtęci w kapilarze piezometru w funkcji ciśnienia
- gęstość badanego układu pod ciśnieniem 1 bara w temperaturze eksperymentu
- masę rtęci
- masę cieczy badanej

Zmiana wysokości słupa rtęci związana jest ze zmianą objętości badanej cieczy, natomiast gęstość daje jej początkową wartość.

Ogólny schemat obliczeń można przedstawić w następujący sposób:

$$V(P) = V(1) + \Delta V \quad (V.4)$$

przy czym:

$V(P)$ - objętość cieczy zawartej w piezometrze pod ciśnieniem P

$V(1)$ - objętość cieczy zawartej w piezometrze pod ciśnieniem 1 bara

ΔV - zmiana objętości przy zmianie ciśnienia od 1 bara do 50 barów.

Objętość $V(1)$ liczy się ze wzoru: $V(1) = m/\rho$ gdzie m - masa cieczy a ρ - jej gęstość, natomiast rzeczywistą (ΔV) zmianę objętości oblicza się z następującej zależności:

$$\Delta V = \Delta V' + P_1 + P_2 + P_3 \quad (V.5)$$

gdzie:

$\Delta V'$ - zmiana objętości wynikająca z obserwowanej zmiany wysokości słupa rtęci

P_1 - poprawka na zmianę objętości piezometru pod wpływem ciśnienia (istotna nawet w przypadku jednakowych ciśnień wewnątrz i zewnątrz piezometru)

P_2 - poprawka na zmianę objętości rtęci zawartej w piezometrze pod wpływem ciśnienia

P_3 - poprawka związana ze zmianą pola przekroju kapilary pod wpływem ciśnienia

Wielkości te związane są w następujący sposób z mierzonymi parametrami:

$$\Delta V' = (\Delta h_p - \Delta h_1) \cdot A_0 \quad (V.6)$$

$$P_1 = - V_R \cdot (P - 1) \cdot \beta_{szk} \quad (V.7)$$

$$P_2 = V_{Hg} \cdot (P - 1) \cdot \beta_{Hg} \quad (V.8)$$

$$P_3 = 2 \cdot (P - 1) \cdot \Delta h_p \cdot \beta_{szk} \cdot A_0 / 3 \quad (V.9)$$

gdzie:

$$\Delta h_p = h_p - h_R$$

$$\Delta h_1 = h_1 - h_R$$

h_p - wysokość słupa rtęci w kapilarze przy ciśnieniu P

h_R - wysokość poziomu odniesienia

h_1 - wysokość słupa rtęci w kapilarze przy ciśnieniu 1 bar

A_0 - pole przekroju kapilary

- V_R - objętość piezometru do znaku R (patrz rysunek V.2)
 P - ciśnienie w barach
 β_{szk} - współczynnik ściśliwości izotermicznej szkła
 β_{Hg} - współczynnik ściśliwości izotermicznej rtęci
 V_{Hg} - objętość rtęci zawartej w piezometrze

Wyprowadzenie tych zależności przeprowadzono na podstawie analizy Diaz Peñy i McGlashana⁽¹⁰⁶⁾. Przyjęto założenie, że w zakresie od 1 bara do 50 barów β_{szk} i β_{Hg} nie zależą od ciśnienia. Ostatecznie wzór na zależność objętości cieczy zawartej w piezometrze od ciśnienia ma postać:

$$V(P) = V(1) + (\Delta h_p - \Delta h_1) \cdot A_0 - V_R \cdot (P - 1) \cdot \beta_{szk} + V_{Hg} \cdot (P - 1) \cdot \beta_{Hg} + 2 \cdot (P - 1) \cdot \Delta h_p \cdot \beta_{szk} \cdot A_0 / 3 \quad (V.10)$$

Tak uzyskane wyniki przeliczono na 1 mol substancji:

$$V_p = V(P)/n, \quad V_1 = V(1)/n \quad (V.11)$$

gdzie V_p , V_1 są odpowiednio objętościami molowymi pod ciśnieniem P i 1 bar, a n jest liczbą moli (dla mieszaniny jest to suma liczby moli poszczególnych składników).

W tabelicy D2.1 w dodatku 2 przedstawiono wyniki pomiarów gęstości i wartości objętości molowej dla badanych układów. W tablicach D2.2 - D2.18 w dodatku 2 podano wyniki zależności objętości molowej od ciśnienia dla substancji czystych i mieszanin w zakresie od 1 do 50 barów.

Zmiana objętości mierzona była z dokładnością $\pm 10^{-5} \text{ cm}^3$, a objętość

molowa pod ciśnieniem atmosferycznym obliczono z masy molowej i gęstości z dokładnością $\pm 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$.

V.3. Oczyszczanie i badanie czystości substancji

Wszystkie używane do badań substancje były oczyszczane przez Z. D. Chemipan, a ich czystość była badana metodą chromatografii gazowej. W każdym przypadku ilość zanieczyszczeń nie przekraczała 0.05 %wag. Substancje dostarczone przez Z. D. Chemipan były przechowywane pod próżnią w zatopionych ampułkach, natomiast po otwarciu umieszczano je w szczelnie zamkniętych naczyniach nad sitami molekularnymi 5A w celu zabezpieczenia przed pochłanianiem wody.

Pomiary prężności pary w badanym zakresie temperatur, gęstość oraz zachowanie się substancji przy zetknięciu z rtęcią potraktowano jako dodatkowe kryteria czystości. Trzecie kryterium jest istotne w pomiarach współczynnika ściśliwości, ponieważ w trakcie eksperymentu substancja badana pozostaje w ciągłym kontakcie z rtęcią. Stwierdzono, że substancje wzięte bezpośrednio z ampułki powodują pojawienie się na powierzchni rtęci ciemnego osadu, który praktycznie uniemożliwiał pomiar. Jednocześnie prężność pary różniła się o więcej niż 0.2 kPa od wartości literaturowych. Po kilku próbach uznano, że najlepszą i zarazem najprostszą metodą oczyszczenia jest destylacja z nad sodu. W wyniku tego usuwa się ślady wody oraz zanieczyszczenia powodujące czernienie rtęci. Dla określenia przydatności substancji do badań wykonano pomiary prężności pary metodą ebulliometryczną. W tabeli V.1 przedstawione zostały wartości stałych Antoine'a oraz odchylenie standardowe od danych literaturowych. Odchylenia standardowe zdefiniowano w następujący sposób:

$$S(T) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left[T_i^{lit} - T(P_i^{lit}, A, B, C) \right]^2 \quad (V.12)$$

$$S(P) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left[P_i^{lit} - P(T_i^{lit}, A, B, C) \right]^2 \quad (V.13)$$

gdzie:

- T^{lit} , P^{lit} - literaturowe wartości temperatury i odpowiadającej jej prężności pary
- P - równanie Antoine'a na prężność pary
- T - równanie Antoine'a na temperaturę równowagową
- N - liczba punktów eksperymentalnych
- A, B, C - stałe równania Antoine'a wyznaczone z pomiarów własnych

Wyniki pomiarów prężności pary dla czystych substancji zebrano w tablicach D1.1. - D1.4. w dodatku 1.

Korelacje danych równaniem Antoine'a przeprowadzono metodą, która będzie bliżej przedstawiona w rozdziale VI. Parametry równania Antoine'a określone z własnych pomiarów podano w tablicy V.1.

Tabela V.1. Porównanie prężności pary dla czystych substancji z wartościami literaturowymi

Substancja	Zakres temp. [K]	Parametry Antoine'a			Odchylenia standardowe		Lit.
		A	B	C	S(T) [K]	S(P) [kPa]	
Kumen	385-351	7.05583	1534.577	215.460	0.06	0.04	125
Toluen	384-359	6.86769	1290.821	213.136	0.01	0.02	125
Propylobenzen	391-354	7.01932	1529.441	210.622	0.04	0.01	126
Butylobenzen	392-372	6.85291	1488.235	191.344	0.08	0.03	126
Pseudokumen	373, 383	-	-	-	0.05	0.02	126
Metylocykloheksan	373	-	-	-	0.11	0.30	125

Wykonano również pomiary gęstości badanych substancji. W tabeli V.2 porównano je z wartościami literaturowymi.

Tabela V.2. Porównanie pomiarów gęstości dla czystych substancji z wartościami literaturowymi w temperaturze 298.15 K.

Substancja	Gęstość [cm ³ /mol]	Wartość lit.	
		[cm ³ /mol]	Oдношник
Kumen	0.85747	0.85751	127
Toluen	0.86222	0.86230	127
Etylobenzen	0.86260	0.86264	127
Propylobenzen	0.85770	0.85780	127
Butylobenzen	0.85617	0.85607	127

Uzyskane wyniki prężności pary i gęstości dla czystych substancji

pozostają w bardzo dobrej zgodności z danymi literaturowymi. Obserwowane zgodność w granicach 0.1% dla prężności pary i $5 \cdot 10^{-3}\%$ dla gęstości są w granicach precyzji pomiaru. Stanowi to podstawę do wnioskowania nie tylko o dużej czystości badanych substancji ale również o właściwej kalibracji przyrządów pomiarowych oraz prawidłowej metodyce pomiarów.

Jak już wspomniano w rozdziale V.2.2 pomiar gęstości wymagał kalibracji urządzenia pomiarowego na wodę wysokiej czystości.

Zastosowano następującą procedurę oczyszczania wody:

- dwie wstępne destylacje
- destylacja z nad wodorotlenku sodu
- destylacja z nadmanganianem potasu.

Oczyszczanie rtęci do pomiaru piezometrycznego przeprowadzono w następujący sposób:

- mycie w 8% kwasie azotowym
- płukanie w wodzie
- płukanie acetonem
- suszenie
- destylacja pod próżnią.

V.4.Redukcja danych doświadczalnych

V.4.1.Równowaga ciecz - para

Dane równowagi ciecz - para skorelowano równaniem Redlicha - Kistera, a wyniki korelacji przedstawiono w tabeli V.3. W tabelach V.4 - V.6 umieszczone zostały własności substancji czystych potrzebne w obliczeniach.

Tablica V.3 Wyniki korelacji danych równowagi ciecz - para dla mieszanin kumenu i węglowodorów cyklicznych.

Układ	Temp. [K]	Parametry		S(P) [kPa]
		A ₀	A ₁	
Kumen + Toluen	363.15	-0.0135	-	0.04
	373.15	-0.0141	-	0.05
	383.15	-0.0139	-	0.06
Kumen + Propylobenzen	363.15	-0.0103	-	0.03
	373.15	-0.0102	-	0.01
	383.15	-0.0101	-	0.01
Kumen + Butylobenzen	373.15	0.0058	-	0.01
	383.15	0.0052	-	0.02
Kumen + Pseudokumen	373.15	0.0203	-	0.01
	383.15	0.0211	-	0.01
Kumen + Mety- locykloheksan	373.15	0.1541	-0.02243	0.01

Tabela V.4 Objętości molowe badanych substancji

Substancja	Objętość molowa cm ³ ·mol ⁻¹		
	363.15 K	373.15 K	383.15 K
Kumen	149.3	150.7	152.1
Toluen	114.4	115.6	116.7
Propylobenzen	149.8	151.3	152.8
Butylobenzen	-	167.5	168.9
Pseudokumen	-	148.4	149.8
Metylocykloheksan	-	139.1	-

Tabela V.5 Drugi współczynnik wirialny dla czystych substancji

Substancja	Współczynnik wirialny $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		
	363.15 K	373.15 K	383.15 K
Kumen	-2372.	-2186.	-2024.
Toluen	-1364.	-1267.	-1181.
Propylobenzen	-2687.	-2463.	-2268.
Butylobenzen	-	-3348.	-3064.
Pseudokumen	-	-2732.	-2506.
Metylocykloheksan	-	-1408.	-

Tablica V.6 Mieszany drugi współczynnik wirialny dla dwuskładnikowych układów kumenu z węglowodorami cyklicznymi

Układ kumen +	Współczynnik wirialny $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		
	363.15 K	373.15 K	383.15 K
Metylocykloheksan	-	-1745.	-
Toluen	-1789.	-1656.	-1538.
Propylobenzen	-2521.	-2317.	-2139.
Butylobenzen	-	-2684.	-2471.
Pseudokumen	-	-2432.	-2241.

V.4.2. Własności P-V-T cieczy

Wyniki pomiarów skorelowano następującym wielomianem:

$$V = V_0 \cdot (1 - A \cdot P + B \cdot P^2) \quad (V.14)$$

przy czym A jest współczynnikiem ściśliwości izotermicznej, a B jest pochodną współczynnika ściśliwości izotermicznej po ciśnieniu. W tablicy V.7 przedstawiono wyniki korelacji dla czystych substancji, a w tablicy V.8 dla mieszanin.

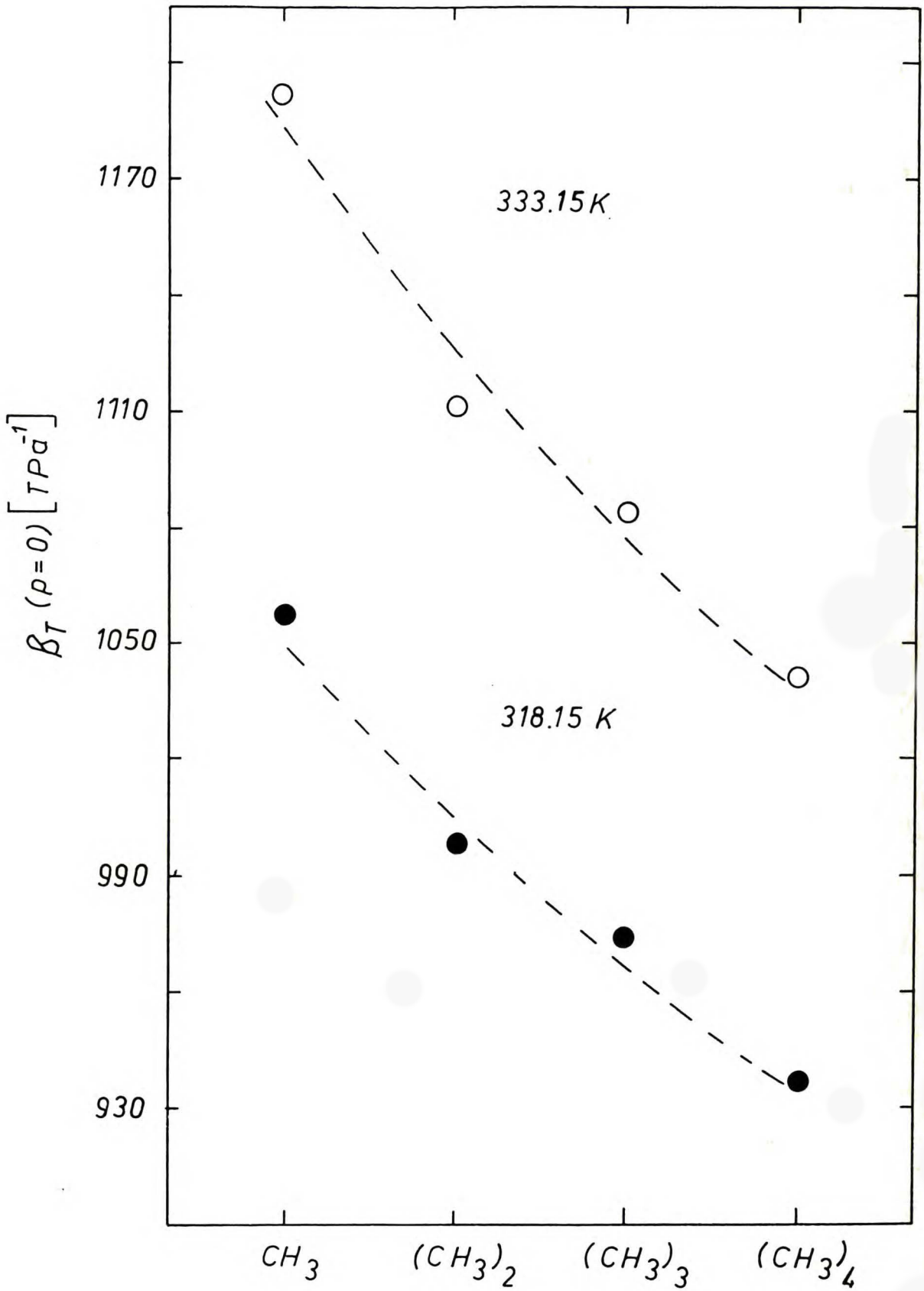
Na rysunku V.5 przedstawiono zależność współczynnika ściśliwości izotermicznej od liczby węgli w bocznym łańcuchu.

Tablica V.7 Wyniki korelacji pomiarów zależności objętości od ciśnienia dla czystych substancji

Substancja	Temp. [K]	Parametry r-nia (V.14)			S(V) · 10 ⁻⁴ [$\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$]
		V ₀ [$\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$]	10 ⁶ · A [MPa ⁻¹]	10 ⁸ · B [MPa ⁻¹]	
Kumen	318.15	143.028	1008.4	687.	1.9
	333.15	145.282	1120.6	798.	1.8
Toluen	318.15	109.252	1058.2	607.	0.5
	333.15	111.136	1191.8	840.	3.5
Etylobenzen	318.15	125.410	997.6	506.	1.2
	333.15	127.716	1112.3	621.	1.3
Propylobenzen	318.15	142.967	973.0	499.	1.1
	333.15	145.171	1083.9	675.	1.4
Butylobenzen	318.15	159.789	936.5	524.	3.6
	333.15	162.151	1039.8	645.	1.9

Tablica V.8 Wyniki korelacji pomiarów zależności objętości od ciśnienia dla mieszanin

Układ	Ułamek molowy kumenu	Temp. [K]	Parametry r-nia (V.14)			$S(V) \cdot 10^{-4}$ [$\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$]
			V_0 [$\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$]	$10^6 \cdot A$ [MPa ⁻¹]	$10^8 \cdot B$ [MPa ⁻¹]	
Kumen + Toluen		318.15	126.533	1025.9	616.	1.2
		333.15	128.625	1142.4	687.	1.9
Kumen + Etylobenzen		318.15	133.856	998.8	556.	0.9
		333.15	135.999	1113.0	684.	1.4
Kumen + Propylobenzen		318.15	143.003	987.1	544.	1.3
		333.15	145.243	1098.3	633.	2.0
Kumen + Butylobenzen		318.15	151.693	961.6	488.	1.6
		333.15	153.994	1071.2	672.	1.8



Rysunek V.5 Zależność współczynnika ściślowości izotermicznej od liczby węgla w bocznym łańcuchu

VI. Statystyczna metoda wyznaczania parametrów modelu termodynamicznego

VI.1. Analiza statystyczna i konstrukcja funkcji celu

Wyniki pomiarów eksperymentalnych można przedstawić w następujący sposób:

- (a) w postaci tabelarycznej
- (b) w postaci arbitralnie wybranej funkcji (np. wielomianu), która aproksymuje dane z błędem mniejszym lub równym błędowi eksperymentalnemu.
- (c) w postaci funkcji wyprowadzonej w oparciu o przesłanki teoretyczne często nazywanej modelem

Metoda (a) była szeroko stosowana jeszcze w latach 30-tych, obecnie stosowana jako uzupełnienie metod (b) i (c). Metoda (b) jest stosowana jeśli nie ma żadnych przesłanek dotyczących postaci funkcji wiążącej mierzone wielkości. Wtedy zazwyczaj o wyborze postaci funkcji decyduje łatwość obliczeń. Przykładem może być zastosowanie wielomianu Redlicha - Kistera do opisu zależności V^E , H^E , G^E od ułamka molowego jednego ze składników. Często jednak istnieją teoretyczne przesłanki pozwalające przewidzieć charakter zależności między mierzonymi wielkościami z dokładnością do kilku nieznanymi parametrów (model). Mamy wtedy do czynienia z metodą (c), której przykładem może być użycie równania stanu van der Waalsa do opisu równowag fazowych. Zasadniczą różnicą między metodami (b) i (c) jest, to że wyznaczone parametry w przypadku (c) mogą mieć znaczenia fizyczne.

W większości przeprowadzonych w tym rozdziale rozważań posłużono się przykładem prężności pary czystej substancji co nie zmniejsza ich ogólności. Analogiczne wywody mogą być przedstawione dla innych pomiarów termodynamicznych. Wybór prężności pary uzasadniony jest tym, że stosowane tu przekształcenia termodynamiczne są stosunkowo proste i nie

przesłaniają analizy statystycznej. Na początku dysponujemy więc tabelą danych prężności pary:

$$T_i, P_i^{\text{sat}} \quad \text{dla } i = 1, \dots, n \quad (\text{VI.1})$$

gdzie T_i jest temperaturą równowagi, P_i^{sat} - ciśnieniem równowagowym, a n - liczbą punktów eksperymentalnych.

Wyznaczanie parametrów funkcji w przypadkach (b) i (c) stanowi wciąż otwarty problem do rozwiązania. Powodem tego jest istnienie wielu metod i brak kryterium ich porównywania, co powoduje, że wybór sposobu wyznaczania parametrów jest czysto arbitralny. Celem prac opisanych w niniejszym rozdziale była analiza używanych dotychczas metod, krytyczna ich ocena i wybór odpowiedniej metody.

Najczęściej używanymi metodami wyznaczania parametrów są :

- (1) metoda najmniejszych kwadratów (MNK). W sposób matematyczny można to zagadnienie sformułować dla prężności pary w następujący sposób:

$$\min_{\bar{\theta}} FC(\bar{\theta}) = \min_{\bar{\theta}} \sum_{i=1}^n w_i \cdot \left[P_i^{\text{sat}} - f(T_i, \bar{\theta}) \right]^2 \quad (\text{VI.2})$$

lub

$$\min_{\bar{\theta}} FC(\bar{\theta}) = \min_{\bar{\theta}} \sum_{i=1}^n w_i \cdot \left[\frac{P_i^{\text{sat}} - f(T_i, \bar{\theta})}{P_i^{\text{sat}}} \right]^2 \quad (\text{VI.3})$$

gdzie:

FC - funkcja celu

T_i, P_i^{sat} - temperatura i prężność pary nasyconej w punkcie i
 $f(T_i, \bar{\theta})$ - obliczona prężność pary
 w_i - wagi punktów eksperymentalnych przyjmowane
arbitralnie na podstawie znajomości warunków
prowadzenia eksperymentu.

(2) metoda największej wiarygodności (MNW), którą w sposób matematyczny można sformułować w następujący sposób:

$$\max_{\bar{\lambda}} L(\bar{\lambda}) \quad (\text{VI.4})$$

gdzie $L(\bar{\lambda})$ jest funkcją wiarygodności zdefiniowaną w następujący sposób:

$$L(\bar{\lambda}) = \prod_{i=1}^n \rho(\bar{\lambda}_i) \quad (\text{VI.5})$$

przy czym ρ jest funkcją gęstości prawdopodobieństwa wielowymiarowej zmiennej losowej, a $\bar{\lambda}_i$ jest wektorem zawierającym parametry rozkładu.

MNW jest procedurą znajdowania parametrów rozkładu statystycznego, gdy dane są wartości zmiennej losowej. Jest to szczególny przypadek estymacji statystycznej. W przypadku pomiarów prężności pary MNW można ją wykorzystać przyjmując następujące założenia:

(i) T_i, P_i^{sat} dla każdego i są zmiennymi losowymi o rozkładach normalnych

(ii) wartości średnie:

$$E(T_i) = \tau_i \quad \text{i} \quad E(P_i^{\text{sat}}) = p_i^{\text{sat}}$$

są prawdziwymi wartościami temperatury i prężności pary

(iii) wariancje:

$$D(T_1) = \sigma_{T1}^2 \text{ i } D(P_1^{\text{sat}}) = \sigma_{P1}^2$$

są błędami pomiarowymi.

(iv) zmienne losowe T_1, P_1^{sat} nie są skorelowane

(v) istnieje teoretyczna, ścisła i dokładna zależność (model):

$$P_1^{\text{sat}} = f(\tau_1, \bar{\theta})$$

gdzie $\bar{\theta}$ - wektor parametrów modelu

Widać wtedy, że gęstość prawdopodobieństwa dwuwymiarowej zmiennej losowej (T_1, P_1^{sat}) można zapisać w postaci:

$$\rho(\tau_1, \bar{\theta}) = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \sigma_{T1} \cdot \sigma_{P1}} \cdot \exp \left[- \frac{(T_1 - \tau_1)^2}{\sigma_{T1}^2} - \frac{(P_1 - f(\tau_1, \bar{\theta}))^2}{\sigma_{P1}^2} \right] \quad (\text{VI.6})$$

Jak widać parametrami rozkładu są nieznane wartości prawdziwe τ_1 oraz parametry modelu $\bar{\theta}$. Metoda największej wiarygodności ma wtedy postać:

$$\max_{\bar{\tau}, \bar{\theta}} L(\bar{\tau}, \bar{\theta}) \quad (\text{VI.7})$$

gdzie $\bar{\tau} = (\tau_1, \dots, \tau_n)$, Natomiast funkcja wiarygodności (czyli w tym przypadku również funkcja celu):

$$\begin{aligned} \text{FC}(\bar{\tau}, \bar{\theta}) &= L(\bar{\tau}, \bar{\theta}) = \prod_{i=1}^n \rho(\tau_i, \bar{\theta}) = \\ &= \prod_{i=1}^n \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \sigma_{T1} \cdot \sigma_{P1}} \cdot \exp \left[- \frac{(T_i - \tau_i)^2}{\sigma_{T1}^2} - \frac{(P_i - f(\tau_i, \bar{\theta}))^2}{\sigma_{P1}^2} \right] \quad (\text{VI.8}) \end{aligned}$$

Metoda najmniejszych kwadratów daje jedynie możliwość dopasowania wybranej funkcji do danych eksperymentalnych. Natomiast nie można nic powiedzieć o otrzymanych parametrach, ponadto metoda ta nie uwzględnia błędów eksperymentalnych. Metoda największej wiarygodności oprócz dopasowania funkcji do danych daje następujące informacje o otrzymanych parametrach:

- oszacowanie wartości prawdziwych (ma to znaczenie przy estymacji parametrów modelu fizycznego)
- przedziały ufności (wynikają one z przeniesienia błędów eksperymentalnych wszystkich mierzonych wielkości na parametry)

W termodynamice równowag fazowych nadal często stosuje się MNK.

Dopiero w połowie lat siedemdziesiątych pojawiły się pierwsze prace o zastosowaniu metod statystycznych do wyznaczania parametrów modeli termodynamicznych^(128,129,130). W wyniku dokładnej analizy tego zagadnienia zdecydowano się na stosowanie metody MNK do wyznaczania parametrów modeli termodynamicznych. Przemawiają za tym następujące przesłanki:

- w termodynamice równowag fazowych brak jest narazie modeli, których parametry miałyby ściśle określony sens fizyczny, w związku z tym nikt nie jest zainteresowany prawdziwymi wartościami parametrów modelu
- założenia MNW w zastosowaniu do pomiarów termodynamicznych ((i) - (v)) są równie arbitralne jak kryteria stosowane w MNK
- łatwość obliczeń dla funkcji celu w postaci (VI.2) lub (VI.3)
- metoda największej wiarygodności może być wykorzystana przy określaniu wag w_1 we wzorach (VI.2) lub (VI.3) jak to zostało pokazane przez Gregorowicza i wsp.⁽¹³¹⁾ na przykładzie opisu prężności pary czystej substancji. Otrzymana metoda posiada łatwość

obliczeniową MNK, a jednocześnie zyskuje podstawy statystyczne. Niestety ze względu na problemy obliczania pochodnych, można ją stosować gdy model zjawiska da się przedstawić w postaci jawnej. Gdy model dany jest w postaci uwikłanej (np. obliczenia równowag fazowych przy pomocy równań stanu), wtedy korzyści statystyczne nie rekompensują kłopotów obliczeniowych. Metodę tę stosowano tylko przy korelacji danych równaniem Antoine'a.

Stosowanie metody największej wiarygodności jest uzasadnione tylko wtedy gdy⁽¹³²⁾:

- błędy pomiarowe są jedynie małymi błędami losowymi (tzn. nie ma błędu systematycznego) i są łatwe do określenia;
- model stosowany do obliczeń nie jest obciążony błędem systematycznym.

Spełnienie tych warunków w przypadku równowag fazowych jest w obecnym stanie wiedzy niemożliwe.

Ostatecznie w przypadku korelacji danych równowagi ciecz - para stosowana była funkcja celu w postaci:

$$FC = \sum_{i=1}^{n_1} \left[\frac{Q_{11}^{\text{exp}} - Q_{11}^{\text{obl}}}{Q_{11}^{\text{exp}}} \right]^2 + \sum_{i=1}^{n_2} \left[\frac{Q_{21}^{\text{exp}} - Q_{21}^{\text{obl}}}{Q_{21}^{\text{exp}}} \right]^2 + \dots \quad (\text{VI.9})$$

gdzie Q_1, Q_2, \dots oznaczają własności brane pod uwagę przy wyznaczaniu parametrów (np. ciśnienie równowagowe, objętości ortobaryczne, składy faz będących w równowadze itp.). Jest to postać ogólna niezależna od tego czy mamy do czynienia z układem jedno- czy wieloskładnikowym.

VI.2. Modyfikacja funkcji celu

Funkcja celu (VI.9) może przyjmować różne formy zależnie od tego jakie wielkości mają być uwzględnione przy wyznaczaniu parametrów. Zawsze

Jednak będzie ona zawierać człon związany z ciśnieniem równowagowym:

$$FC = \sum_{i=1}^{n_1} \left[\frac{P_1^{\text{exp}} - P_1^{\text{obl}}}{P_1^{\text{exp}}} \right]^2 + \dots \quad (\text{VI.10})$$

Z punktu widzenia komplikacji obliczeń dalsze człony we wzorze (VI.10) nie mają znaczenia. Należy zwrócić uwagę, że przy każdym obliczaniu funkcji celu trzeba iteracyjnie rozwiązać równania (III.60) lub (III.66) wynikające z warunku równowagi termodynamicznej, aby otrzymać obliczone ciśnienie równowagowe. Jest to najbardziej czasochłonny etap obliczeń. Poniżej udowodniono, że funkcja (VI.10) może być przedstawiona w dużo prostszej z punktu widzenia obliczeń postaci, która jednocześnie jest równoważna postaci wyjściowej. Poniższy dowód zostanie podany dla układu jednoskładnikowego. Nie zmniejsza to w niczym jego ogólności, ponieważ dla mieszanin wieloskładnikowych jest on w pełni analogiczny.

Ciśnienie równowagowe otrzymuje się w wyniku rozwiązania następującego równania nieliniowego:

$$\ln \phi^L(T^{\text{exp}}, P) = \ln \phi^V(T^{\text{exp}}, P) \quad (\text{VI.11})$$

lub inaczej:

$$F(P) = \ln \phi^V(T^{\text{exp}}, P) - \ln \phi^L(T^{\text{exp}}, P) = 0 \quad (\text{VI.12})$$

gdzie T^{exp} jest eksperymentalną temperaturą równowagi. Oczywiście zachodzi równość:

$$F(P^{\text{obl}}) \equiv 0 \quad (\text{VI.13})$$

gdzie P^{obl} oznacza rozwiązania równania (VI.12). Dla małych wartości $(P-P^{obl})$ funkcję $F(P)$ można rozwinąć w szereg Taylora wokół punktu P^{obl} , biorąc pod uwagę dwa pierwsze człony rozwinięcia. Skorzystanie z warunku (VI.13) daje w wyniku:

$$F(P) \cong \left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{T, P=P^{obl}} \cdot (P-P^{obl}) \quad (VI.14)$$

Biorąc pod uwagę definicję funkcji $F(P)$ (VI.12) oraz termodynamiczną zależność:

$$\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial P} \right)_T = \frac{V - R \cdot T/P}{R \cdot T} \quad (VI.15)$$

otrzymuje się:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{T, P=P^{obl}} = \frac{V^V - V^L}{R \cdot T^{exp}} \quad (VI.16)$$

gdzie V^V , V^L oznaczają objętości ortobaryczne odpowiednio cieczy i gazu dla T^{exp} i P^{obl} . Dla warunków odległych od punktu krytycznego można przyjąć, że:

$$V^V \gg V^L$$

wtedy:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{T, P=P^{obl}} = \frac{V^V}{R \cdot T^{exp}} \quad (VI.17)$$

Jeśli dodatkowo założy się, że faza gazowa jest gazem doskonałym (co jest dobrym przybliżeniem daleko od punktu krytycznego) oraz wykorzysty założenie o małej różnicy $(P-P^{obl})$ (tzn. $P \cong P^{obl}$) to:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{T, P=P^{obl}} = \frac{1}{P} \quad (VI.18)$$

Czyli wobec (VI.14) mamy:

$$F(P) \cong \frac{P - P^{obl}}{P} \quad (VI.19)$$

A więc:

$$[\ln \phi^V(T^{exp}, P) - \ln \phi^L(T^{exp}, P)]^2 \cong \left(\frac{P - P^{obl}}{P}\right)^2 \quad (VI.20)$$

Ponieważ P jest dowolnym ciśnieniem można przyjąć, że $P=P^{exp}$, wtedy:

$$[\ln \phi^V(T^{exp}, P^{exp}) - \ln \phi^L(T^{exp}, P^{exp})]^2 \cong \left(\frac{P^{exp} - P^{obl}}{P^{exp}}\right)^2 \quad (VI.21)$$

Funkcja celu (VI.10) przyjmuje wtedy postać:

$$FC = \sum_{i=1}^{n_1} [\ln \phi^V(T_1^{exp}, P_1^{exp}) - \ln \phi^L(T_1^{exp}, P_1^{exp})]^2 + \dots \quad (VI.22)$$

Dla układów wieloskładnikowych funkcja celu przyjmie postać:

$$FC = \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^m [\ln \hat{\phi}_j^V(T_1^{\text{exp}}, P_1^{\text{exp}}) - \ln \hat{\phi}_j^L(T_1^{\text{exp}}, P_1^{\text{exp}})]^2 + \dots \quad (\text{VI.23})$$

gdzie m - ilość składników, a $\hat{\phi}_j$ lotność j -tego składnika w odpowiedniej fazie.

Możliwe są dwa schematy obliczeń:

- używana jest tylko funkcja celu w postaci (VI.22) a na końcu oblicza się równowagowe ciśnienie dla optymalnych wartości parametrów;
- parametry otrzymane przy minimalizacji funkcji (VI.22) bierze się jako startowe do minimalizacji funkcji (VI.10).

Gregorowicz i wsp.⁽¹³³⁾ zbadali obie możliwości. Wykazano, że wyniki w obu przypadkach są takie same, przy czym druga metoda wymaga dużo mniej czasu pracy komputera.

VI.3. Wybór metody minimalizacji funkcji wielu zmiennych

Wprowadzona postać funkcji celu: (VI.9) znacznie upraszcza wybór metody minimalizacji. Niewątpliwie najkorzystniej, ze względu na czas obliczeń, jest wybrać metodę gradientową. Należy również wykorzystać fakt, że funkcja celu dana jest w postaci sumy kwadratów. Warunki te jednoznacznie wskazują na metodę Leventberga - Marquardta⁽¹³⁴⁾.

VII. Algorytmy numeryczne stosowane w obliczeniach

VII.1. Wyznaczanie objętości cieczy i pary

Obliczanie objętości współistniejących faz jest istotnym elementem w modelowaniu równowag ciec - para przy pomocy równań stanu. Dla zadanego ciśnienia (P^z), temperatury (T), składu i parametrów należy wyznaczyć objętości molowe cieczy i gazu przewidywane przez równanie stanu użyte do obliczeń. Wybór metody obliczeń zależy od rodzaju równania stanu. Dla równań sześciennych stosuje się wzory Cardano, jak to zostało przedstawione w rozdziale III.3.5.1. Dużo trudniej jest znaleźć rozwiązanie tego problemu, gdy do obliczeń stosuje się równanie niesześciennie. Matematycznie zagadnienie można sformułować w następujący sposób:

- znaleźć wszystkie rozwiązania względem objętości równania:

$$P(T, V, \text{skład}, \text{parametry}) = P^z \quad (\text{VII.1})$$

przy czym T , skład i parametry są ustalone

- wybrać spośród nich te, które odpowiadają objętości cieczy i pary

Ze względów obliczeniowych (numerycznych) korzystniej jest traktować ciśnienie jako funkcję gęstości molowej ($\rho=1/V$) a nie objętości molowej (V). Wtedy wzór (VII.1) przyjmuje postać:

$$P(T, \rho, \text{skład}, \text{parametry}) = P^z \quad (\text{VII.2})$$

We wszystkich prowadzonych w tym rozdziale rozważaniach zakłada się, że stosowane równanie stanu jest równaniem typu van der Waalsa. Ma to bardzo istotne znaczenie przy projektowaniu algorytmu, ponieważ dla

zadanego ciśnienia równanie (VII.2) może mieć wtedy jeden lub trzy pierwiastki zależnie od temperatury.

_____ . _____
Algorytm obliczania gęstości molowej cieczy i pary dla równania typu van der Waalsa:

0. Inicjalizacja zmiennych

Do obliczeń wykorzystywane są następujące dane wejściowe:

T - temperatura

$\bar{\theta}$ - parametry

\bar{x} - skład mieszaniny

P^z - zadane ciśnienie

ρ_{gr} - gęstość dla której funkcja $P(\rho)$ dąży do nieskończoności
(wielkość charakterystyczna dla każdego równania stanu)

I. Ustalenie wartości granicznych dla gęstości

1. granica dolna: $\rho_d = 0$

2. granica górna (ρ_g) jest pierwszą wartością gęstości, która spełnia warunki:

$$\left(\frac{dP}{d\rho}\right)_{\rho=\rho_g} > 0 \text{ i } P(\rho_g) > P^z \quad (\text{VII.3})$$

gdy posuwać się po osi gęstości od $0.4 \cdot \rho_{gr}$ do ρ_{gr} .

II. Ustalenie czy istnieje minimum na krzywej $dP/d\rho$

Można to zrobić przez zbadanie znaku drugiej pochodnej ciśnienia po gęstości przy gęstości równej zero. Wielkość tę można oszacować w następujący sposób:

$$\left[\frac{d^2P}{d\rho^2} \right]_{\rho=0} \approx \frac{\left[\frac{dP}{d\rho} \right]_{\rho=10^{-4} \cdot \rho_{gr}} - R \cdot T}{10^{-4} \cdot \rho_{gr}} \quad (\text{VII.4})$$

Czyli o znaku badanej pochodnej decyduje licznik wyrażenia (VII.4):

$$\left[\left[\frac{d^2P}{d\rho^2} \right]_{\rho=0} \geq \Leftrightarrow \left[\frac{dP}{d\rho} \right]_{\rho=10^{-4} \cdot \rho_{gr}} \geq R \cdot T \right] \Rightarrow \text{na krzywej } \frac{dP}{d\rho}(\rho) \text{ nie}$$

ma żadnego minimum; SKOK do pn. VI.

$$\left[\left[\frac{d^2P}{d\rho^2} \right]_{\rho=0} < \Leftrightarrow \left[\frac{dP}{d\rho} \right]_{\rho=10^{-4} \cdot \rho_{gr}} < R \cdot T \right] \Rightarrow \text{na krzywej } \frac{dP}{d\rho}(\rho) \text{ jest}$$

minimum; Znajdowanie tego minimum (ρ_{inf}) metodą aproksymacji kwadratowej. Wielkość ρ_{inf} jest punktem przegięcia na krzywej $P(\rho)$.

III. Wyznaczanie ekstremów na krzywej $P(\rho)$

Znak $(dP/d\rho)$ przy $\rho=\rho_{inf}$ wskazuje czy na krzywej $P(\rho)$ są dwa ekstrema czy nie ma ich w ogóle.

1. Jeśli $\left[\frac{dP}{d\rho} \right]_{\rho=\rho_{inf}} > 0$, to krzywa $P(\rho)$ ma punkt przegięcia, ale nie

ma żadnych ekstremów; SKOK do pn. VI

2. Jeśli $\left[\frac{dP}{d\rho} \right]_{\rho=\rho_{inf}} < 0$, to krzywa $P(\rho)$ ma maksimum i minimum (zera

funkcji $\left[\frac{dP}{d\rho} \right](\rho)$).

Maksimum znajduje (ρ_{max}) się w przedziale: $\langle \rho_d, \rho_{inf} \rangle$

Minimum znajduje (ρ_{min}) się w przedziale: $\langle \rho_{inf}, \rho_g \rangle$

Wyznacza się tylko jedno ekstremum. Zależnie od tego, która faza nas interesuje wyznacza się:

$$\rho_{\text{ext}} = \rho_{\text{max}} \text{ dla gazu}$$

$$\rho_{\text{ext}} = \rho_{\text{min}} \text{ dla cieczy}$$

ρ_{ext} wyznacza się przez znajdowanie zera funkcji $\left(\frac{dP}{d\rho}\right)(\rho)$ w znanym przedziale metodą ILLINOI (patrz dodatek 4).

IV. Diagnostyka błędów

Po znalezieniu ρ_{max} , $P(\rho_{\text{max}})$ jest porównywane z P^z , aby zbadać czy istnieje rozwiązanie dla wymaganej fazy:

jeśli $P(\rho_{\text{max}}) < P^z$ dla gazu lub $P(\rho_{\text{max}}) > P^z$ dla cieczy, to nie ma rozwiązania; WYJŚCIE z podprogramu z błędem

jeśli $P(\rho_{\text{max}}) > P^z$ dla gazu lub $P(\rho_{\text{max}}) < P^z$ dla cieczy, to SKOK do pn. V.

V. Znajdowanie pierwiastka dla danego P^z metodą ILLINOI (patrz dodatek 4) w następujących przedziałach:

$$(\rho_d, \rho_{\text{max}}) \text{ dla gazu}$$

$$(\rho_{\text{min}}, \rho_g) \text{ dla cieczy}$$

SKOK do pn. VII.

VI. Znajdowanie pierwiastka dla danego P^z metodą ILLINOI (patrz dodatek

4) w następującym przedziale:

$$(\rho_d, \rho_g)$$

VII. STOP

Przedstawiony algorytm znajdowania objętości z równania stanu dla zadanego ciśnienia został zaprojektowany w oparciu o analizę własności funkcji $P=P(\rho)$ oraz $dP/dV=f(\rho)$ dla równań typu van der Waalsa (rysunki III.3, III.4). Przewiduje on wszystkie możliwości, które mogą wyniknąć w

trakcie obliczeń, co z jednej strony powoduje, że algorytm jest bezpieczny, z drugiej zaś, że jest wolny. Oczywiście jest, że nie byłoby korzystne stosowanie tego algorytmu dla równań sześciennych. Natomiast dla równań niesześciennych do rozwiązania zagadnienia (VII.2) można teoretycznie zastosować każdą z numerycznych metod wyznaczania pierwiastka równania nieliniowego (np. metoda Newtona itp.). Na pewno są to metody prostsze i szybsze, ale pod warunkiem, że do obliczeń dysponuje się dobrym punktem startowym. Niestety nie jest możliwe podanie odpowiedniego punktu startowego dla każdego ciśnienia, równania stanu, temperatury itd.

VII.2. Równowaga cieczer - para

VII.2.1. Czyste substancje

Obliczanie ciśnienia równowagowego dla stałych wartości temperatury i parametrów jest równoznaczne z rozwiązaniem równania nieliniowego:

$$\ln(\phi^V/\phi^L) = 0 \quad (\text{VII.5})$$

W tym przypadku najlepsze jest zastosowanie metody Newtona (patrz dodatek 4), która daje następujący wzór iteracyjny:

$$P_{k+1} = P_k - \frac{\left[\ln(\phi^V/\phi^L) \right]_k}{\left[\left[\partial \ln(\phi^V/\phi^L) / \partial P \right] \right]_k} \quad (\text{VII.6})$$

gdzie k oznacza numer iteracji.

Z własności lotności wynika, że:

$$\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial P}\right)_T = - \frac{R \cdot T / P - V}{R \cdot T} \quad (\text{VII.7})$$

Ponieważ:

$$\frac{R \cdot T}{P} = \frac{R \cdot T}{P} \cdot (1-Z) \quad (\text{VII.8})$$

to wzór (VII.7) można zapisać w postaci:

$$\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial P}\right)_T = \frac{Z - 1}{P} \quad (\text{VII.9})$$

Wtedy:

$$\left[\left(\frac{\partial \ln(\phi^V / \phi^L)}{\partial P} \right) \right]_T = \frac{Z^V - Z^L}{P} \quad (\text{VII.10})$$

Wzór iteracyjny (VII.6) przyjmuje wtedy bardzo prostą postać:

$$P_{k+1} = P_k \cdot \left(1 - \frac{\left[\ln(\phi^V / \phi^L) \right]_k}{(Z^V - Z^L)_k} \right) \quad (\text{VII.11})$$

Wyprowadzony wzór (VII.11) jest bardzo wygodny, ponieważ wykorzystywane są w nim tylko te wielkości, które i tak w każdej iteracji muszą być policzone. Jedynym kłopotem może być podanie punktu startowego do obliczeń. Stwierdzono, że niezależnie od stosowanego równania za punkt startowy można przyjąć ciśnienie 100 kPa. W przypadku korelacji danych

eksperymentalnych punktem startowym było ciśnienie eksperymentalne.

VII.2.2.Mieszaniny

Opracowano algorytm obliczania ciśnienia równowagowego i składu fazy parowej ("bubble point" patrz rozdział III.3.5.4) dla stałej temperatury, składu fazy ciekłej i parametrów.

Algorytm obliczania ciśnienia równowagowego i składu fazy gazowej

0. Inicjalizacja zmiennych

Wczytanie : T , $\{x_i\}$, stałe równania

Początkowe wartości: P , $\{y_i\}$

I. $k = 1$

Obliczenie $\{\hat{\phi}_i^L\}^k$, $\{\hat{\phi}_i^V\}^k$

II. Obliczenie współczynników podziału:

$$K_i^k = \phi_i^V / \phi_i^L \text{ dla wszystkich składników } (i = 1, \dots, m)$$

III. Obliczanie

$$y_i^k = K_i^k \cdot x_i^k \text{ dla } i=1, \dots, m$$

$$\text{SUM}^{k-1} = \text{SUM}^k$$

$$\text{SUM}^k = \sum_{i=1}^m y_i^k = \sum_{i=1}^m K_i^k \cdot x_i^k$$

IV. Jeśli $k = 1$ to SKOK do pn. V.

Jeśli $k > 1$ to SKOK do pn. VI.

V. Obliczyć:

$$y_i = \frac{K_i^k \cdot x_i}{\text{SUM}^k} \text{ oraz } \{\hat{\phi}_i^V\}^k$$

$$k = k + 1$$

SKOK do pn. II

VI. Jeśli $\text{SUM}^{k-1} = \text{SUM}^k$ to SKOK do pn. V.

VII. Jeśli $SUM^k = 1$ to zmiana P (metoda ILLINOI)

SKOK do pn. I

VIII. STOP

VII.3. Współczynnik ściśliwości

W danej temperaturze dla 15 ciśnień w zakresie od prężności pary do ok. 50 barów obliczono objętości molowe cieczy. Następnie z tak uzyskanych danych wyznaczano stałe równania (V.14), stosując metodę ortogonalizacji Gramma - Schmidta. Stała A jest szukany współczynnikiem ściśliwości izotermicznej ekstrapolowanym do zerowego ciśnienia. Oczywiście tę samą wartość można otrzymać z definicji obliczając analitycznie dP/dV . Dla bardziej skomplikowanych równań (np. COR) można bardzo łatwo popełnić błąd w liczeniu pochodnej. Zaproponowana metoda pozwala uniknąć żmudnego różniczkowania, a jednocześnie nie wymaga dużo więcej czasu pracy komputera.

VIII. Jednolity opis własności termodynamicznych układów niepolarnych

VIII.1. Wprowadzenie

Niezmiernie trudne byłoby zbadanie przydatności do jednolitego opisu wszystkich obecnie istniejących równań stanu. W praktyce jest to zadanie nie do wykonania przede wszystkim z powodu dużej liczby opublikowanych równań. Z tego względu zdecydowano przeprowadzić badania w następujący sposób:

- (1) spośród istniejących równań wybrano te, które ze względu na sposób wyprowadzenia i znane z literatury wyniki obliczeń dla prężności pary, są najbardziej obiecujące
- (2) wybrane równania przetestowano badając opis prężności pary, objętości ortobarycznej cieczy, drugiego współczynnika wirialnego, współczynnika ściśliwości izotermicznej oraz zależności objętości cieczy od ciśnienia dla dobrze zbadanych substancji czystych, celem wstępnej selekcji.
- (3) przeprowadzono obliczenia dla własnych danych doświadczalnych dla czystych substancji przy użyciu wyselekcjonowanych równań.
- (4) wykorzystując otrzymane wyniki opracowano nową metodę obliczeń
- (5) nową metodę zastosowano do opisu badanych własności dla czystych węglowodorów cyklicznych i ich mieszanin.

W ten sposób możliwe jest uzyskanie pełnego obrazu rzeczywistych możliwości równań stanu typu van der Waalsa przy jednolitym opisie własności termodynamicznych układów niepolarnych i wykorzystanie tych informacji przy konstrukcji nowej metody postępowania.

VIII.2. Wstępna selekcja

VIII.2.1. Równania sześciennie

Przy wyborze równań rozpatrywano następujące własności:

- postać funkcyjna równania
- liczba parametrów
- liczba parametrów zależnych od temperatury
- rodzaj uogólnionej korelacji
- jakość opisu prężności pary i objętości ortobarycznej cieczy
- sposób konstrukcji równania

Wszystkie rozpatrywane równania mają następujące wspólne cechy:

- (a) są trzeciego stopnia względem objętości
- (b) parametry są związane więzami punktu krytycznego (patrz rozdział (II.3.3.1))
- (c) parametry dla czystych substancji niepolarnych są obliczane z tzw. uogólnionej korelacji

O ile własności (a) i (b) są jasne i jednoznaczne, to należy dokładnie określić co rozumiane jest w ramach tej pracy pod pojęciem uogólnionej korelacji dla równań sześciennych. Zasada postępowania zostanie wyjaśniona na przykładzie równania z jednym parametrem (ozn. a) zależnym od temperatury. Przyjmuje się, że:

- parametr a zależy od temperatury w następujący sposób:

$$a = \alpha \cdot a_c \quad (\text{VIII.1})$$

gdzie a_c jest wartością parametru w punkcie krytycznym, a α jest funkcją temperatury

- postać funkcji α określającej temperaturową zależność parametru jest wspólna dla wszystkich substancji niepolarnych i dana jest w następującej ogólnej postaci:

$$\alpha = \alpha(T_r, \xi(W)) \quad (\text{VIII.2})$$

gdzie T_r jest temperaturą zredukowaną, ξ wektorem stałych zależnych od pewnej własności fizycznej badanej substancji W . Zależność funkcyjna $\xi(W)$ zwykle dana jest

w postaci wielomianu. Najczęściej za W brany jest współczynnik acentryczny (ω)

- stałe wielomianu $\xi(W)$ wyznaczone są metodą najmniejszych kwadratów z danych prężności pary dla szeregu wybranych substancji czystych
- zakłada się, że taka sama zależność $\xi(W)$ jest spełniona dla substancji, które nie zostały uwzględnione przy wyznaczaniu parametrów wielomianu $\xi(W)$.

Posługując się wyżej wymienionymi kryteriami wybrano pięć następujących równań:

Równanie Penga - Robinsona (PR)

Jest obecnie najczęściej stosowanym sześciennym równaniem stanu do obliczania prężności pary substancji czystych i mieszanin. Sposób jego konstrukcji oparty jest na metodzie Soave wcześniej zastosowanej do równania Redlich - Kwonga (SRK), przy czym modyfikacja członu przyciągającego w tym równaniu znacznie poprawiła opis objętości ortobarycznej: z 12% dla SRK do 3% dla PR. Równanie to traktowane jest w ramach tej pracy jako punkt odniesienia.

Równanie Schmidta - Wenzla (SW)

Schmidt i Wenzel wykorzystali ogólną postać równania sześciennego do konstrukcji nowego równania, które zdaniem autorów znacznie poprawia opis prężności pary i objętości ortobarycznej w

szerokim zakresie ciśnień i temperatur. Metoda konstrukcji i osiągnięte wyniki stanowią istotny postęp w dziedzinie zastosowania równań stanu do obliczeń termodynamicznych.

Równanie Yu - Lu (YL)

Wydaje się, że to równanie stanowi próg możliwości opisu prężności pary i objętości dla równań sześciennych. Opracowane zostało na podstawie dokładnej analizy ogólnej postaci równania sześciennego podanej przez Schmidta i Wenzla. Diametralnie została zmieniona zależność między parametrami "u" i "w" (patrz równanie III.39) oraz wiele uwagi poświęcono temperaturowej zależności parametrów.

Równanie Fullera (F)

O wyborze tego równania zdecydowały dwie wyróżniające go cechy: liczba parametrów zależnych od temperatury (3) i użycie parachory zamiast współczynnika acentrycznego w uogólnionej korelacji

Równanie "Cubic Chain Of Rotators" (CCOR)

Równanie to powstało poprzez "usześciennienie" równania opracowanego przez Kima i wsp.⁽⁵⁾. Autorzy wykazali, że kolejne człony równania COR są z dobrą dokładnością opisywane przez zastosowane wyrażenia aproksymujące. Można więc powiedzieć, że jest to jedyne uzasadnione teoretycznie sześcienne równanie stanu.

Wszystkie własności charakterystyczne tych równań przedstawione zostały w tabeli III.1.

VIII.2.2. Równania niesześcienne

W tej klasie równań przy wyborze kierowano się następującymi

kryteriami wyboru:

- brane pod uwagę są jedynie równania, których wyprowadzenie oparte jest na rozważaniach teoretycznych;
- równanie musi spełniać wszystkie warunki (przede wszystkim temperaturowa zależność parametrów), które pozwalają na zastosowanie go do wybranych własności termodynamicznych.

Wybrano cztery równania. Poniżej przedstawiono krótkie uzasadnienie wyboru:

Równanie Bereta - Prausnitza (PHCT)

Jest to pierwsze równanie skonstruowane w oparciu o teorię zaburzeń. Powstałe po nim równania uwzględniały więcej własności fizycznych cząsteczek (np. moment dipolowy, moment kwadropulowy itp), a mimo to wyniki opisu prężności pary i objętości cieczy dla czystych substancji nie są znacząco lepsze (J. Gregorowicz i wsp. ⁽¹³³⁾). Zdecydowano więc wybrać równanie PHCT, co pozwoli na określenie wpływu zastosowanej teorii na własności równania.

Równanie "Chain Of Rotators" (COR)

Jest to obecnie jedno z najlepiej opracowanych uzasadnionych teoretycznie nieszczęśliwych równań stanu.

Równanie Boublika - Aldera - Chena - Kręglewskiego (BACK)

Konstrukcja tego równania jest oparta również na teorii zaburzeń. Część równania odpowiedzialna za siły przyciągające jest reprezentowana przez wielomian Aldera. Stałe tego wielomianu zostały ponownie wyznaczone z danych eksperymentalnych dla argonu. Człon odpowiedzialny za siły odpychające przedstawiony został przy

pomocy wyrażenia podanego przez Boublika, w którym uwzględniony został kształt cząsteczki.

Równanie Boublika - Kohlera - Svejdy (BKS)

Równanie to nie spełnia warunku drugiego (brak temperaturowej zależności parametrów) niemniej jednak zostało wybrane ze względu na oryginalny sposób wyznaczania parametrów. Parametr objętościowy równania ma określony sens fizyczny, związany z geometrią cząsteczki.

VIII.3. Wybór równań na podstawie obliczeń dla substancji wzorcowych

VIII.3.1. Wybór substancji

Dla substancji, które miały być wybrane do obliczeń na tym etapie, konieczne były dane prężności pary, objętości ortobarycznej, współczynnika wirialnego, współczynnika ściśliwości izotermicznej oraz zależności objętości cieczy od ciśnienia. Wszystkie te wielkości powinny być zmierzone z bardzo dobrą dokładnością, przy czym konieczna jest znajomość błędu pomiarowego. Warunki te spełniają benzen i cykloheksan, przyjęte w wielu pomiarach jako wzorce. Poniżej podane zostały źródła literaturowe danych eksperymentalnych użytych do obliczeń:

prężność pary: C. J. Willingham⁽¹²⁶⁾

objętość ortobaryczna: Timmermans⁽¹²⁸⁾

drugi współczynnik wirialny: Choliński i wsp.⁽¹³⁵⁾

współczynnik ściśliwości izotermicznej: Holder i Whalley⁽¹⁰⁷⁾

zależność objętości cieczy od ciśnienia: Holder i Whalley⁽¹⁰⁷⁾

VIII.3.2. Procedura obliczeń testowych

Dla równań sześciennych parametry wyznaczane są z uogólnionej korelacji, natomiast dla równań PHCT, COR i BACK korzystano z parametrów opublikowanych w oryginalnych pracach. Natomiast równanie BKS nie zostało

podane w formie umożliwiającej natychmiastowe zastosowanie do obliczeń w funkcji temperatury (np. prężność pary). Stosując zmodyfikowaną procedurę podaną przez Svejdę i Kohlera⁽⁹⁾ wyznaczono parametry równania dla cykloheksanu w różnych temperaturach wykorzystując wszystkie dostępne pomiary współczynnika ściśliwości izotermicznej oraz objętości cieczy. Wyniki przedstawiono w tabeli VIII.1 i na rysunkach VIII.1 i VIII.2. Wydaje się, że w przedstawionym zakresie temperatur oba parametry są zależne liniowo od temperatury. Niestety w skutek dużej rozbieżności danych eksperymentalnych trudno jest podać jednoznaczny przebieg tej prostej. Zdecydowano więc zależność obu parametrów (objętościowego i energetycznego) przedstawić w postaci wielomianów trzeciego stopnia od temperatury:

$$a' = 32.083 - 0.25856 \cdot T + 0.810635 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - \\ + 0.867180 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \quad (\text{VIII.3})$$

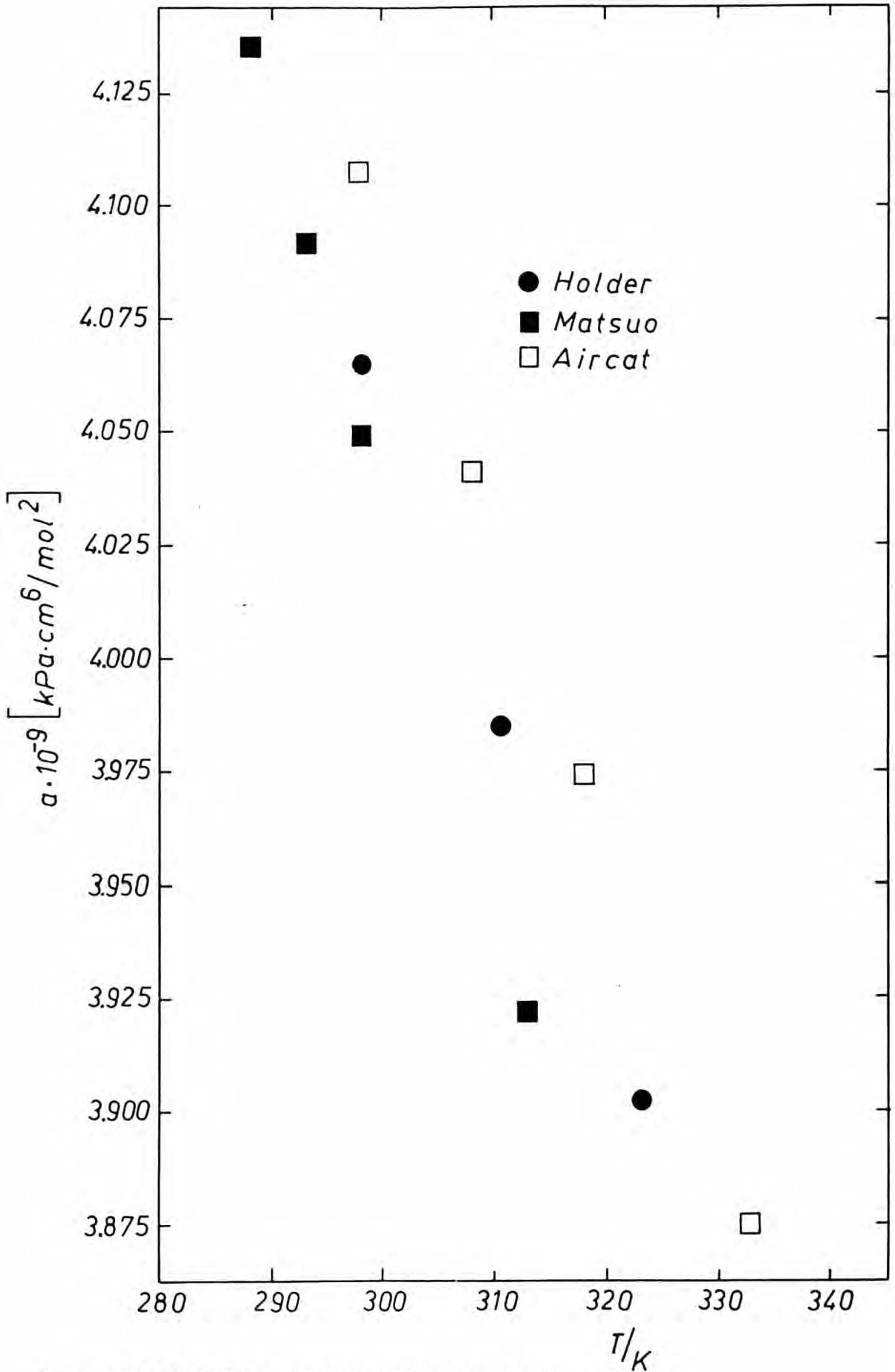
$$d' = 8.51432 - 0.0483432 \cdot T + 0.153498 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - \\ + 0.165485 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \quad (\text{VIII.4})$$

gdzie: $a' = a \cdot 10^{-9}$ i a jest w jednostkach $[\text{kPa} \cdot \text{cm}^6 / \text{mol}^2]$ oraz

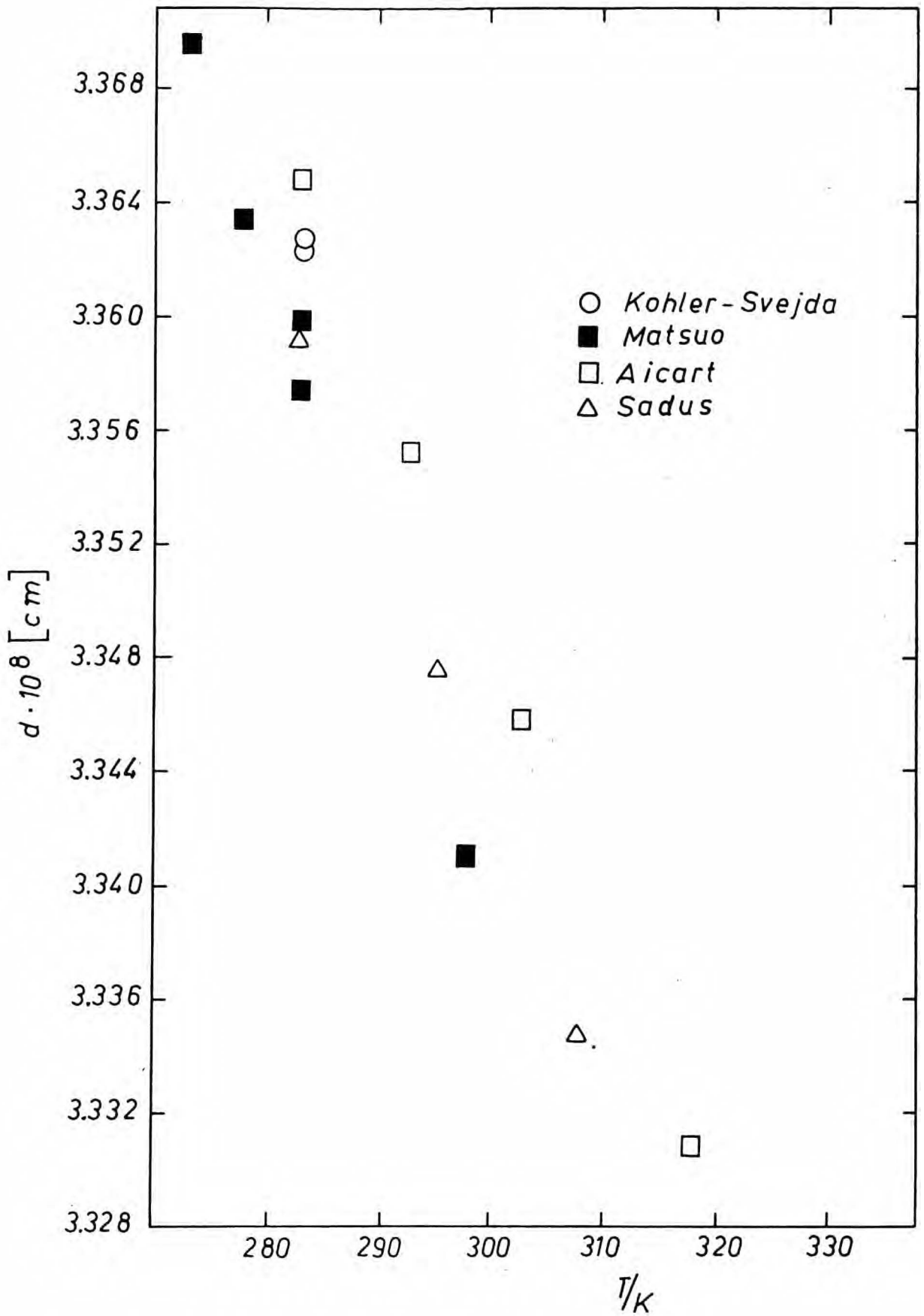
$d' = d \cdot 10^8$ i d jest w jednostkach $[\text{cm}]$.

Tabela VIII.1 Parametry równania BKS w różnych temperaturach dla cykloheksanu

Dane do obliczeń					Parametry równania BKS	
Temp. K	Ciśn. kPa	Objętość cm ³ /mol	Wsp. ści. TPa ⁻¹	Lit	a · 10 ⁻⁹ kPa · cm ⁶ /mol ²	d · 10 ⁸ cm
298.15	0.0	108.52	1130.	9	4.08648	3.36223
288.15	0.0	107.44	1046.	136	4.13665	3.36966
298.15	0.0	108.75	1148.		4.04875	3.35741
313.15	0.0	110.80	1322.		3.92261	3.33902
298.15	0.0	108.75	1120.	137	4.10763	3.36486
308.15	0.0	110.09	1219.		4.04133	3.35525
318.15	0.0	111.52	1331.		3.97370	3.34573
333.15	0.0	113.72	1520.		3.87544	3.33085
298.16	0.0	108.74	1140.	107	4.06487	3.35935
310.78	0.0	110.44	1267.		3.98630	3.34759
323.27	0.0	112.21	1415.		3.90097	3.33460
335.59	0.0	114.02	1576.		3.82512	3.32241
348.15	0.0	115.92	1784.		3.72375	3.30537
293.15	0.0	108.09	1096.	138	4.09180	3.36350
298.15	0.0	108.79	1142.		4.06359	3.35981



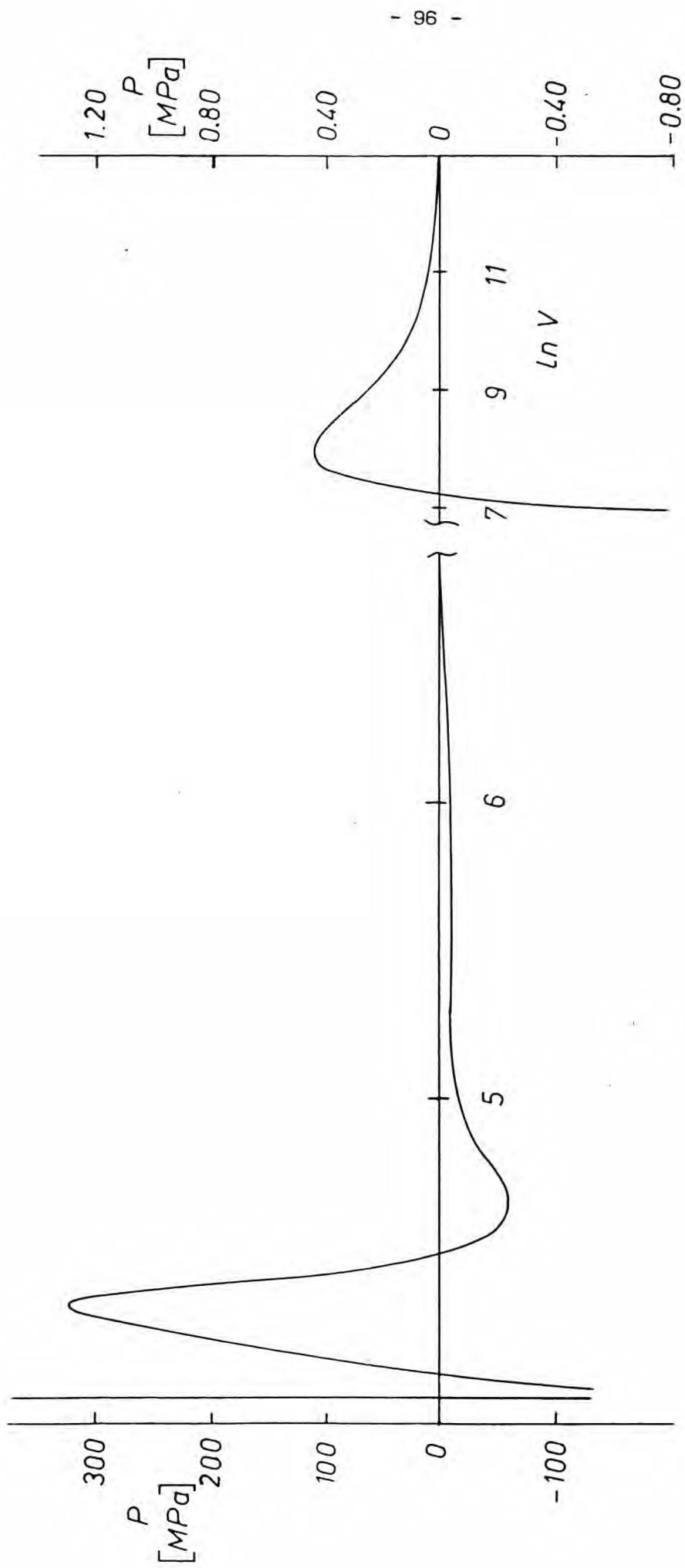
Rysunek VIII.1 Zależność parametru a od temperatury



Rysunek VIII.2 Zależność parametru d od temperatury

W ten sposób równanie BKS zostało zmodyfikowane w sposób umożliwiający zastosowanie go do obliczeń wymagających temperaturowej zależności parametrów. Należy jednak zaznaczyć, że ta prosta korelacja może być stosowana jedynie w zakresie temperatur, w którym dysponowaliśmy danymi do wyznaczenia parametrów. Tym bardziej, że ekstrapolacja wartości parametrów do punktu krytycznego z równań (VIII.3) i (VIII.4) daje wartości zaniżone w stosunku do wartości obliczonej z danych krytycznych.

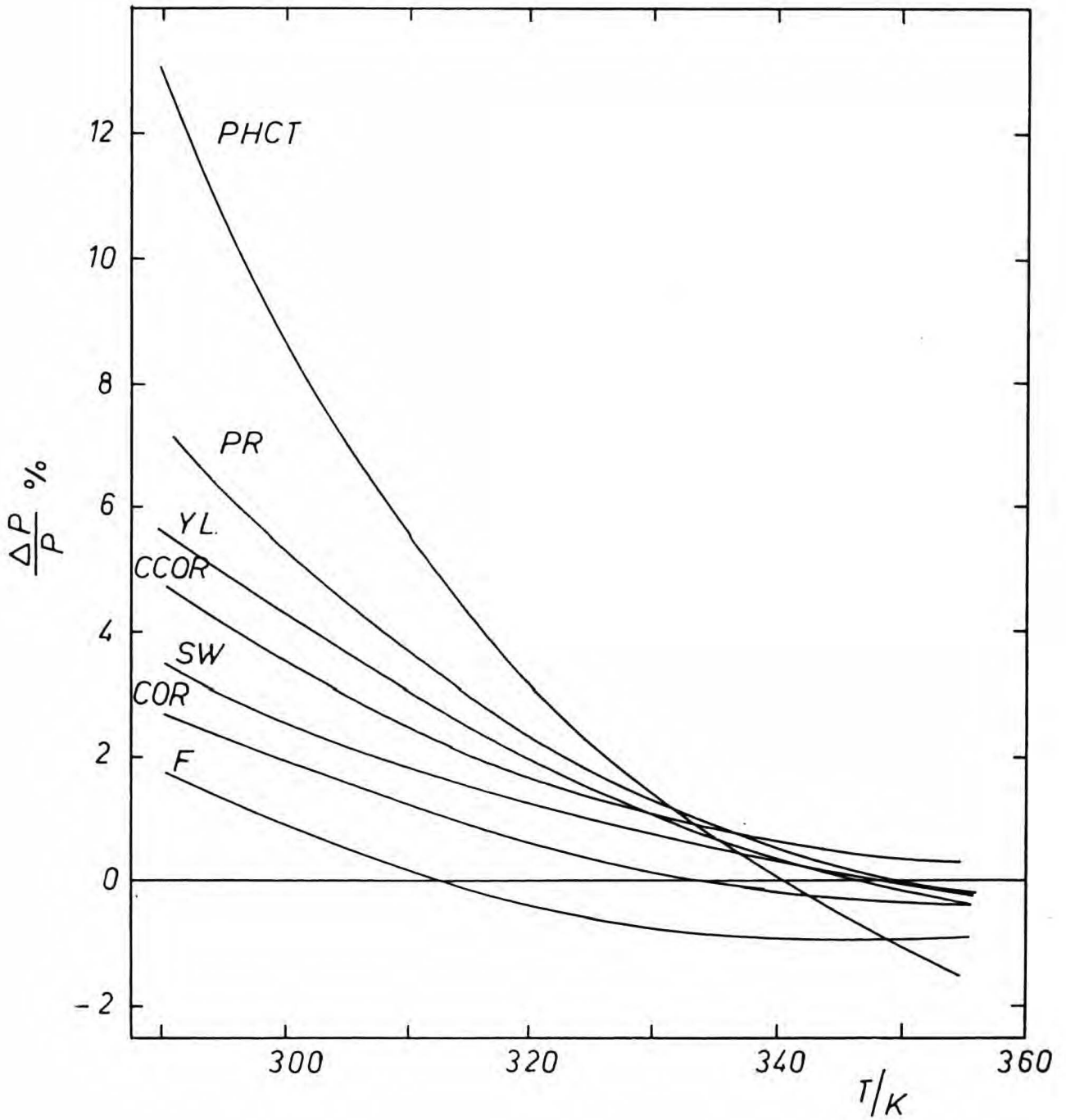
Już na etapie obliczeń stwierdzono, że równanie BACK nie może być wykorzystane do modelowania równowagi ciecz - para w pełnym zakresie temperatur. Okazało się, że izotermy dla niskich temperatur mają dla tego równania kształt znacznie odbiegający od tego jaki wynika z innych równań typu van der Waalsa. Świadczy to o złej konstrukcji równania. Przykład, izoterma 333.15 K dla benzenu, podano na rysunku VIII.3. W miarę wzrostu temperatury zachowanie się równania jest bardziej prawidłowe. Prawdopodobnie jest to wynikiem użycia do wyznaczania parametrów wielomianu Aldera (część przyciągająca równania) wysokotemperaturowych danych dla argonu oraz rezygnacji z warunków nałożonych na cztery pierwsze stałe wynikających z zależności drugiego współczynnika wirialnego od temperatury. Z przeprowadzonych tu rozważań widać wyraźnie, że równanie BACK nie może być zastosowane do jednolitego opisu termodynamicznego układów niepolarnych w sensie określonym w celu pracy.



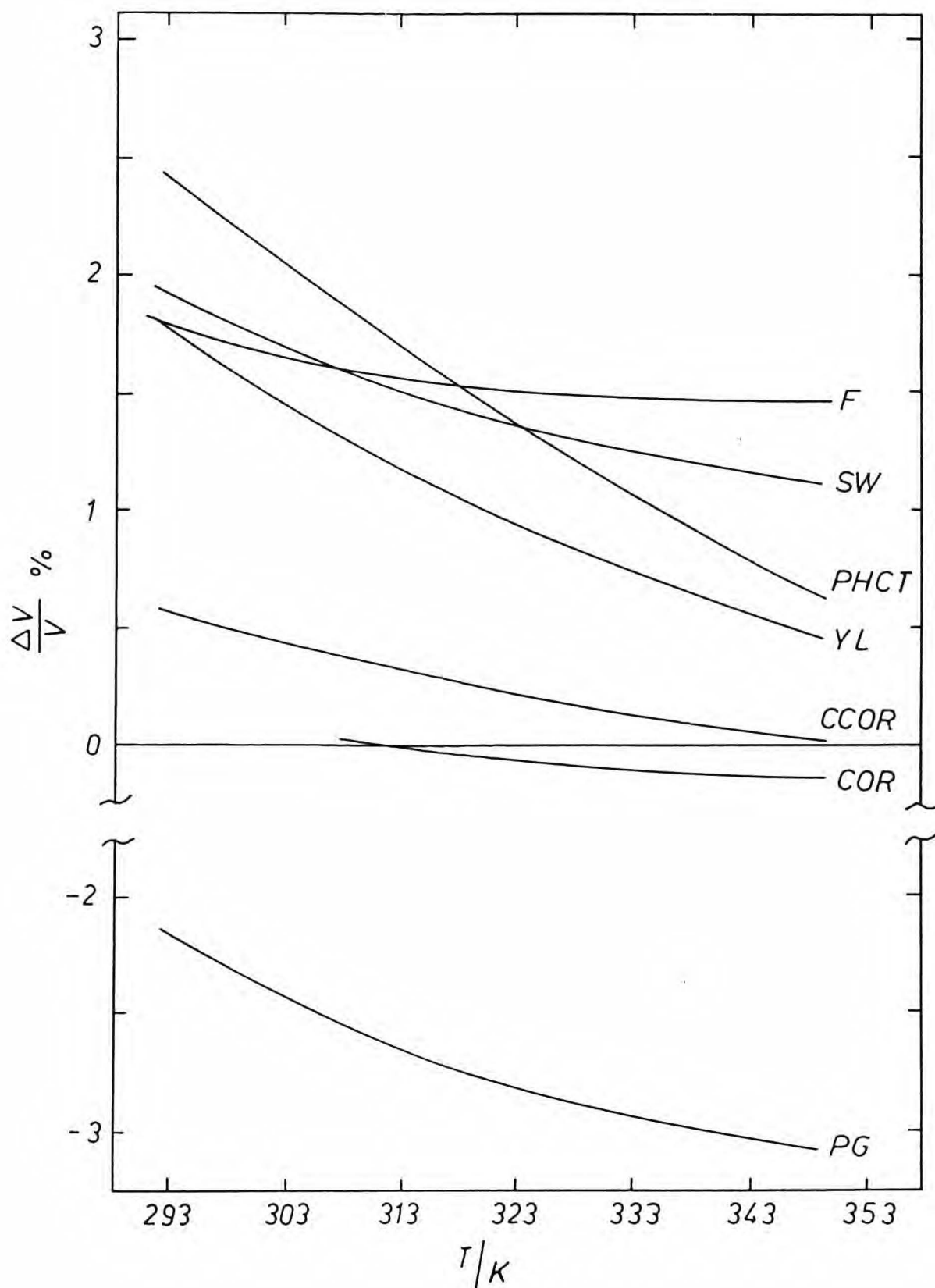
Rysunek VII.3 Izoterma 298.15 K dla benzenu dla równania BACK.

VIII.3.3. Wyniki obliczeń i wnioski

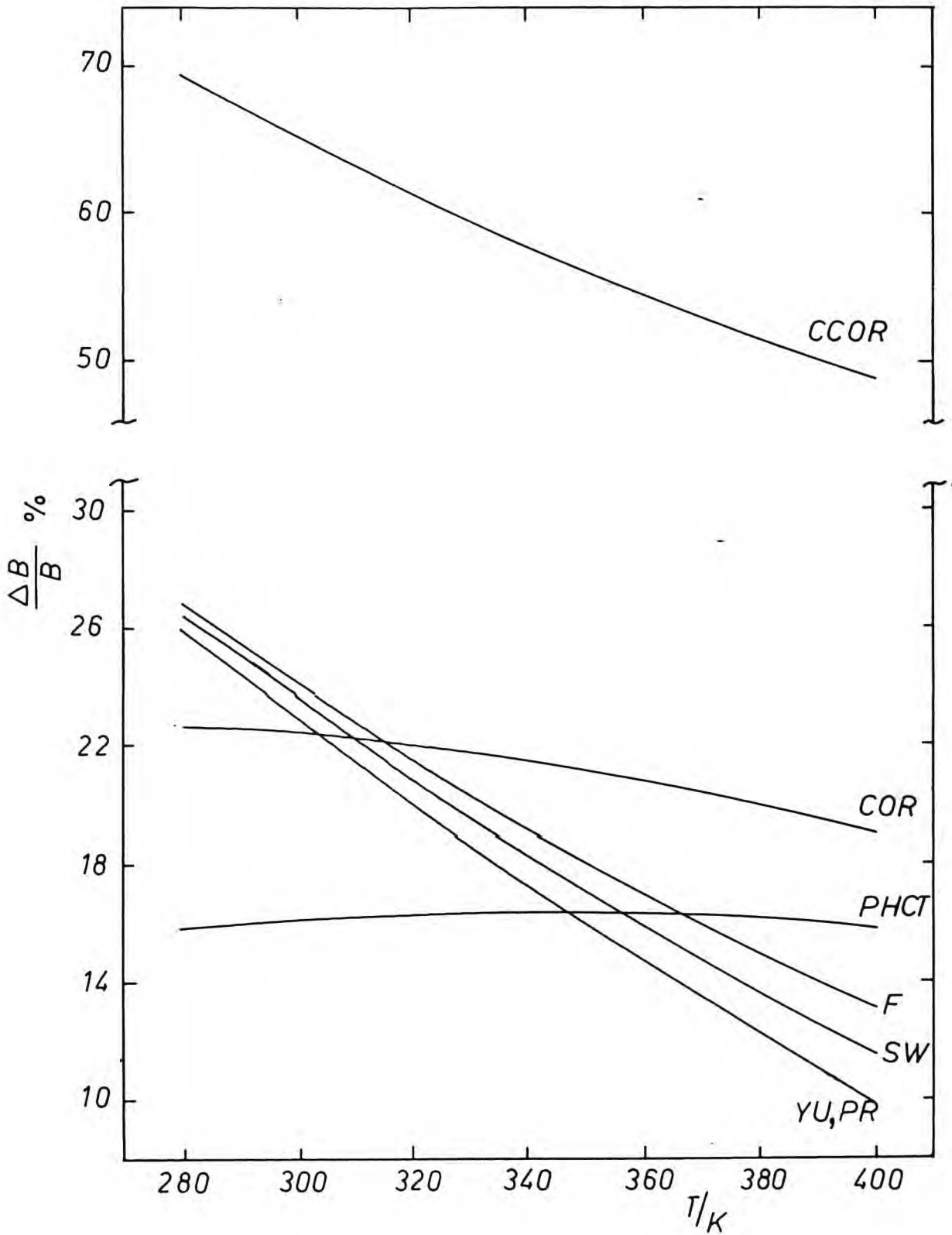
Wyniki obliczeń dla benzenu przedstawiono na rysunkach VIII.4 - VIII.9, natomiast dla cykloheksanu na rysunkach VIII.10 - VIII.15.



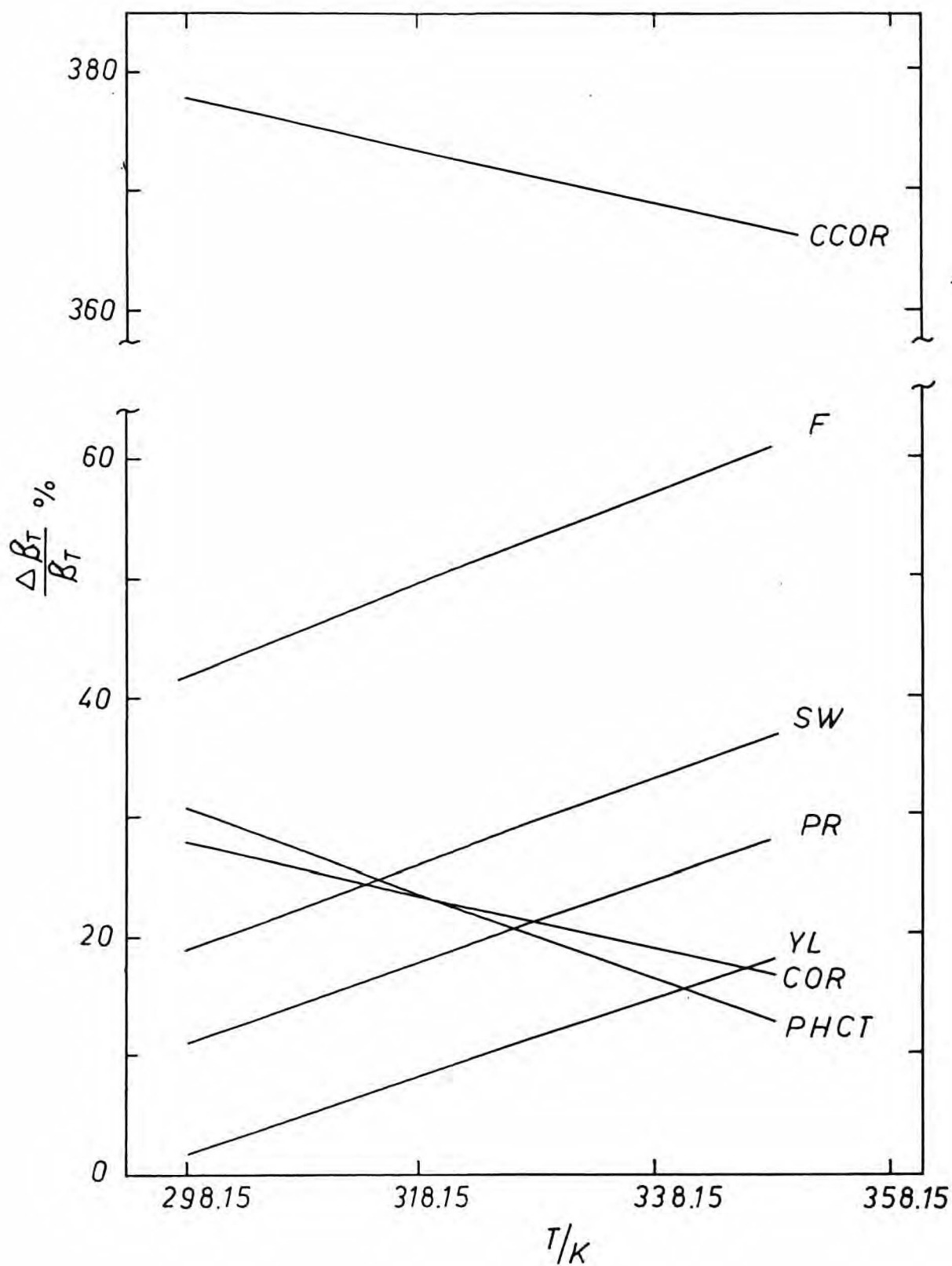
Rysunek VIII.4 Błędy prężności pary dla benzenu



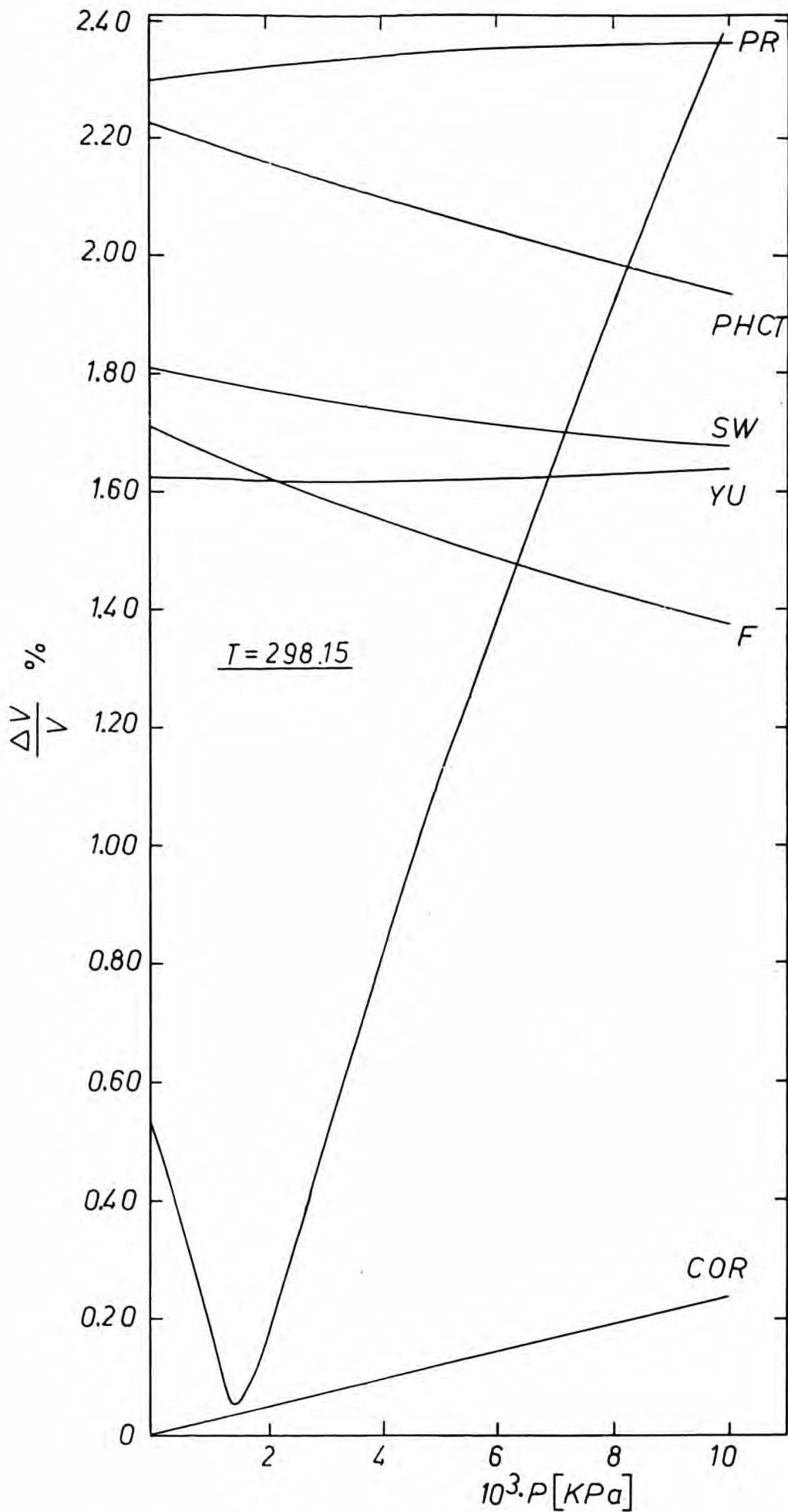
Rysunek VIII.5 Błędy objętości ortobarycznej dla benzenu



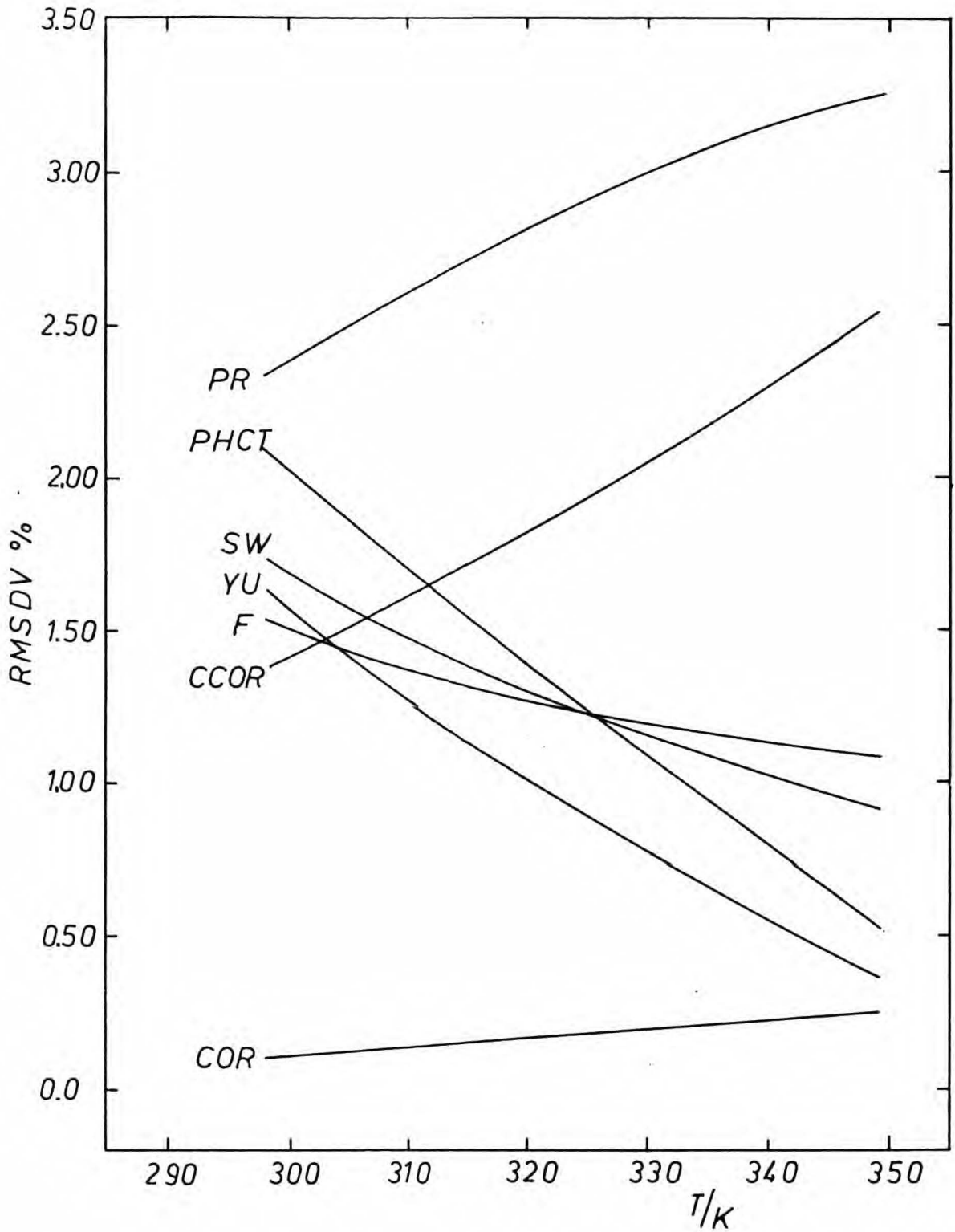
Rysunek VIII.6 Błędy współczynnika wirialnego dla benzenu



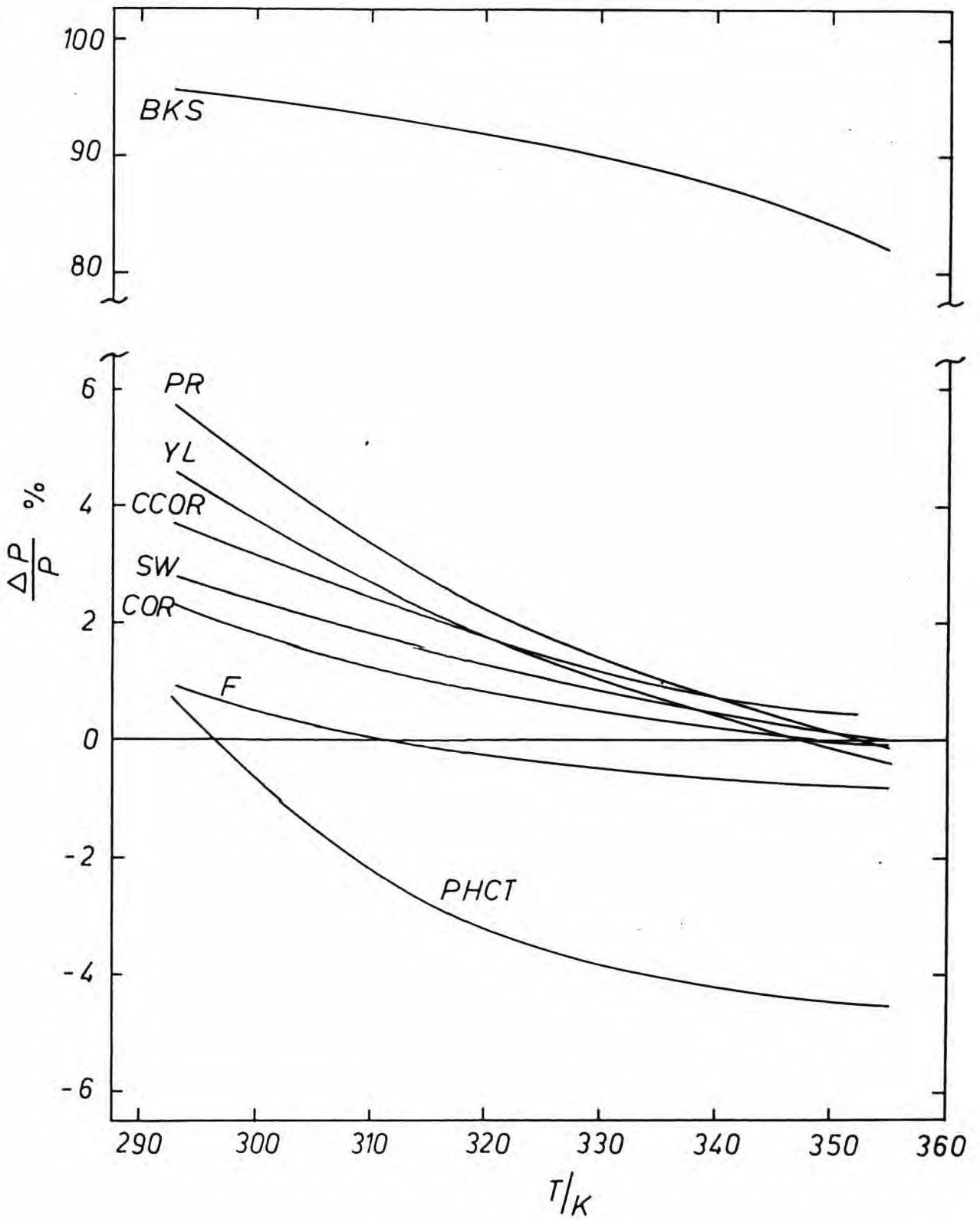
Rysunek VIII.7 Błędy współczynnika ściśliwości izotermicznej dla benzen



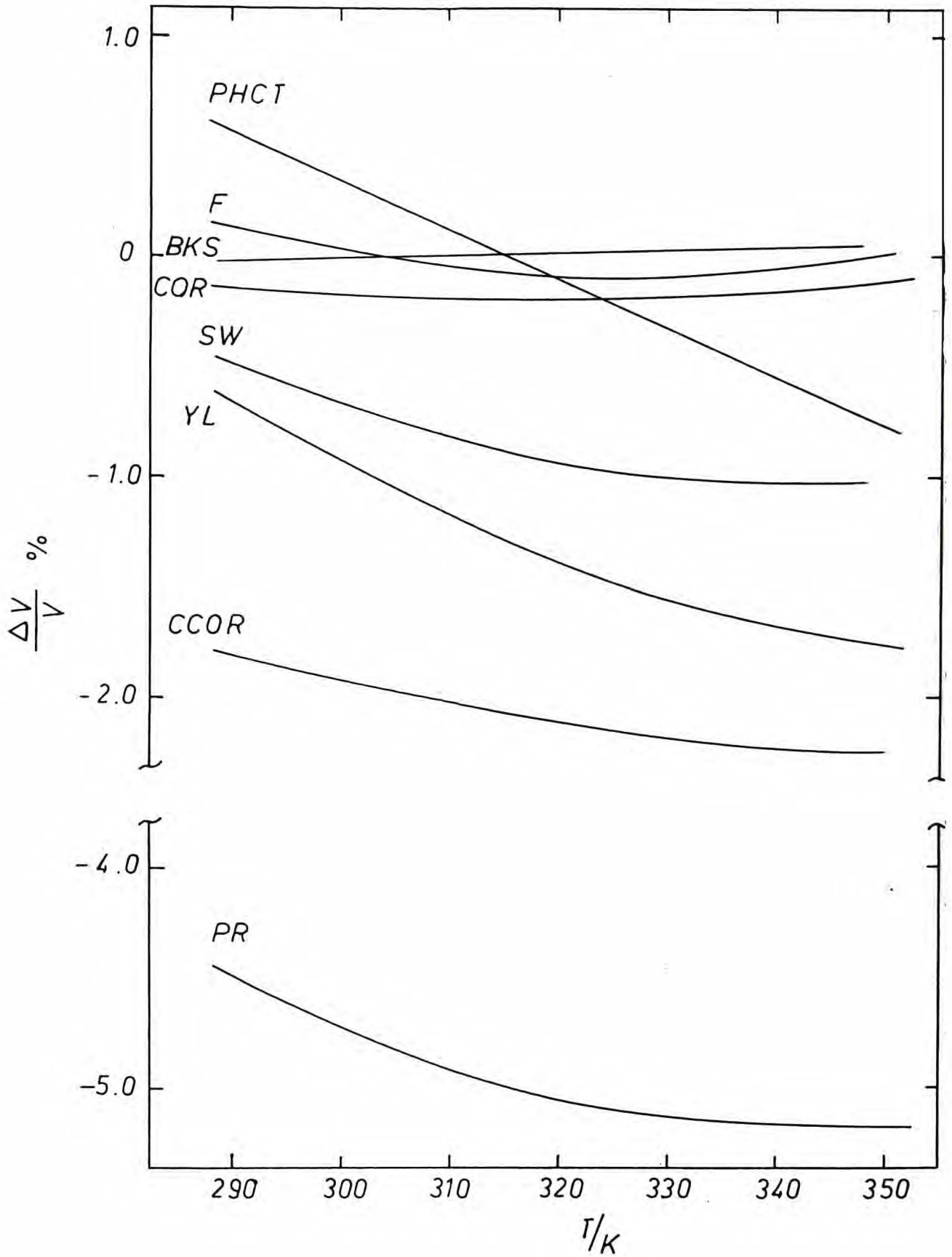
Rysunek VIII.8 Błędy opisu objętości cieczy w funkcji ciśnienia dla benzenu (izoterma 298.15 K)



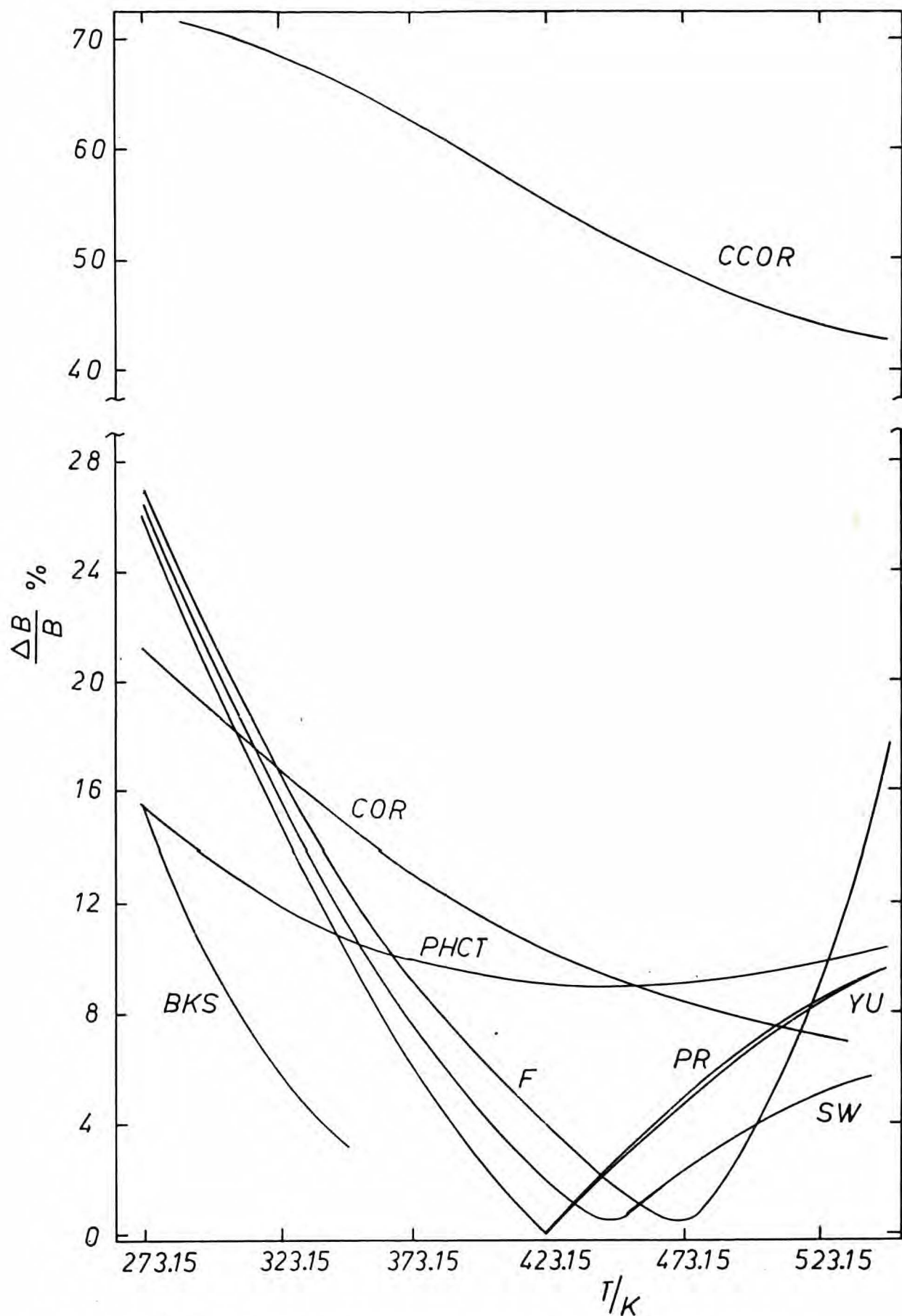
Rysunek VIII.9 Zależność średniego błędu opisy objętości cieczy od ciśnienia w funkcji temperatury dla benzenu



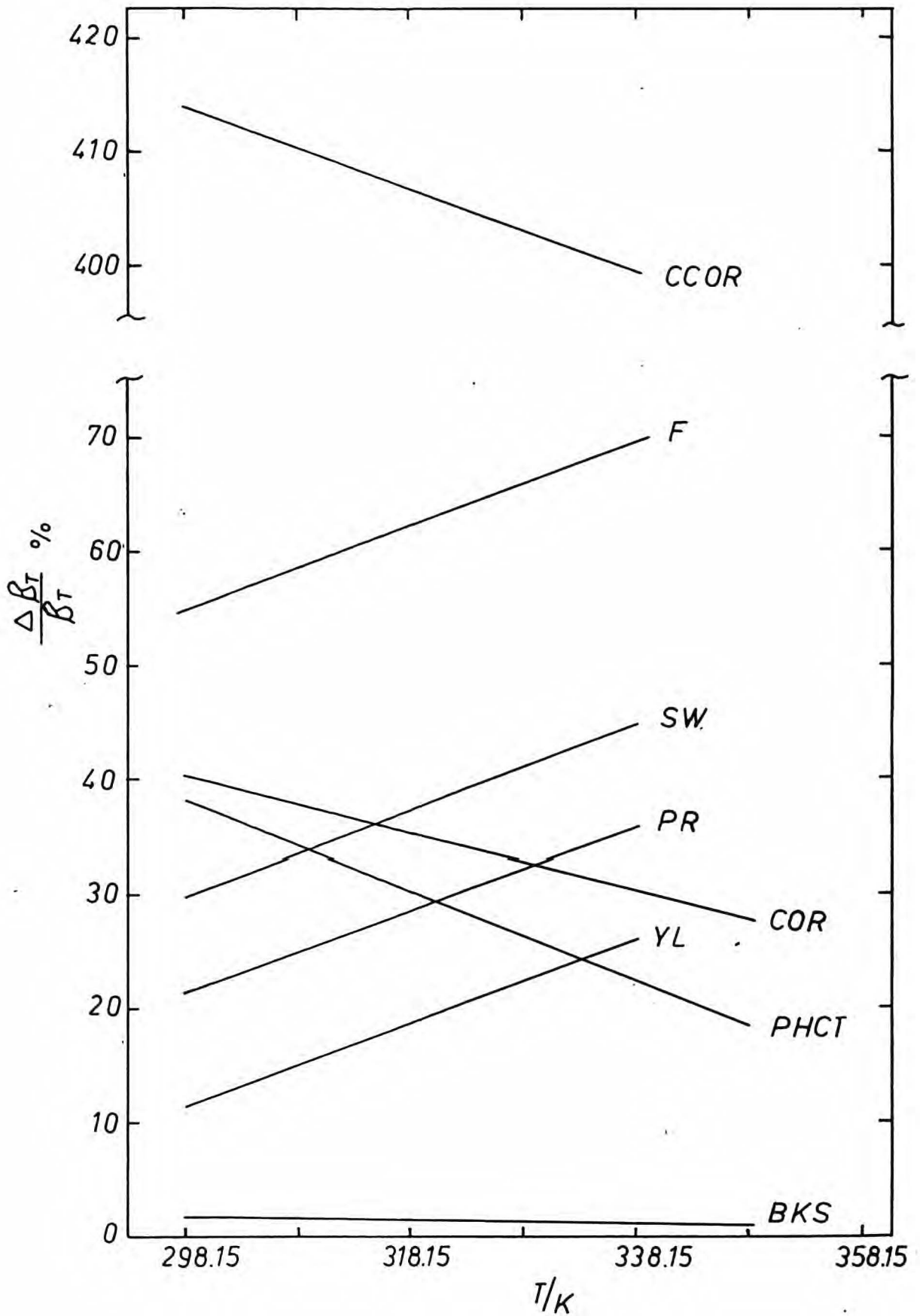
Rysunek VIII.10 Błędy prężności pary dla cykloheksanu



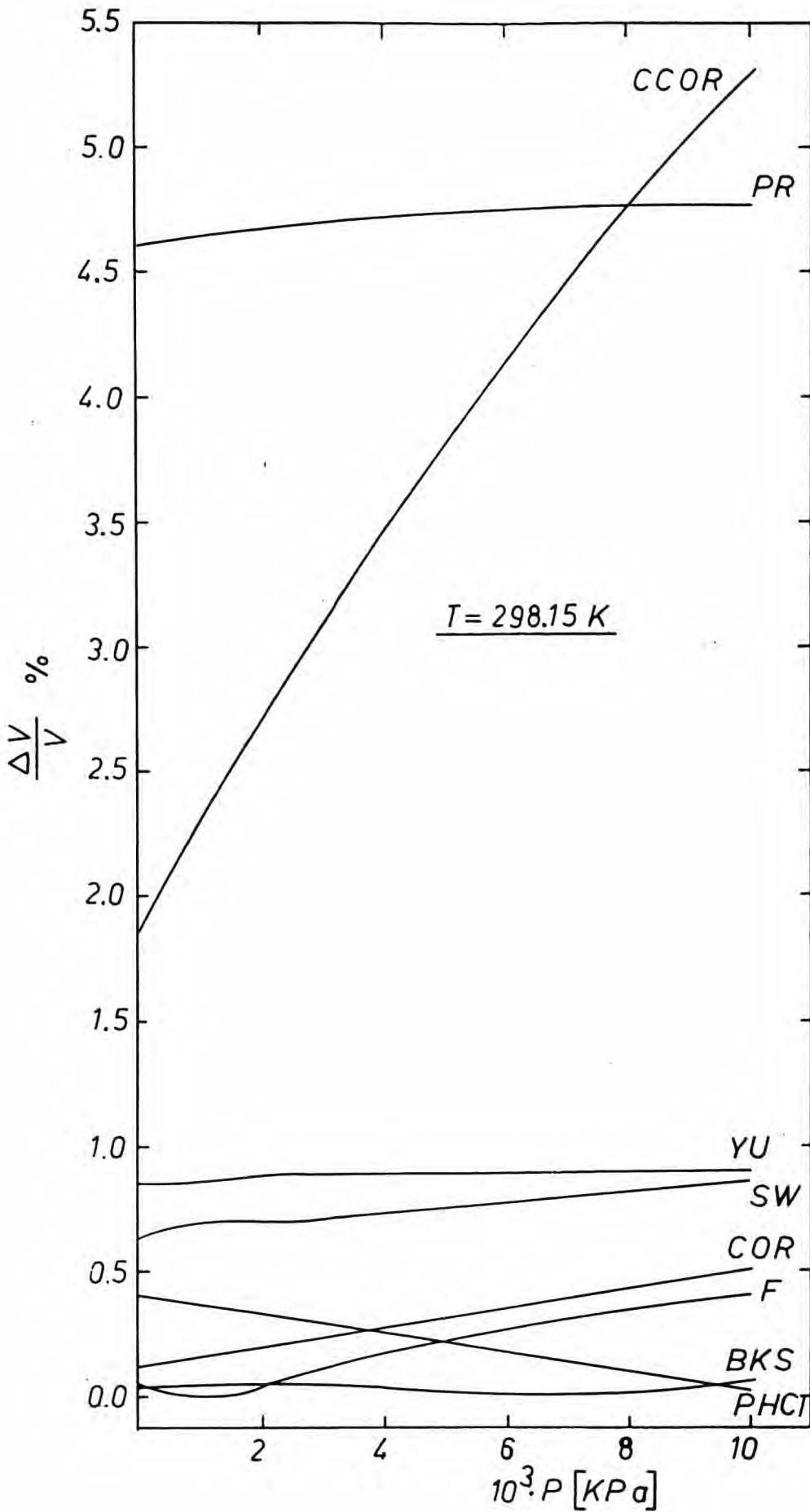
Rysunek VIII.11 Błędy objętości ortobarycznej dla cykloheksanu



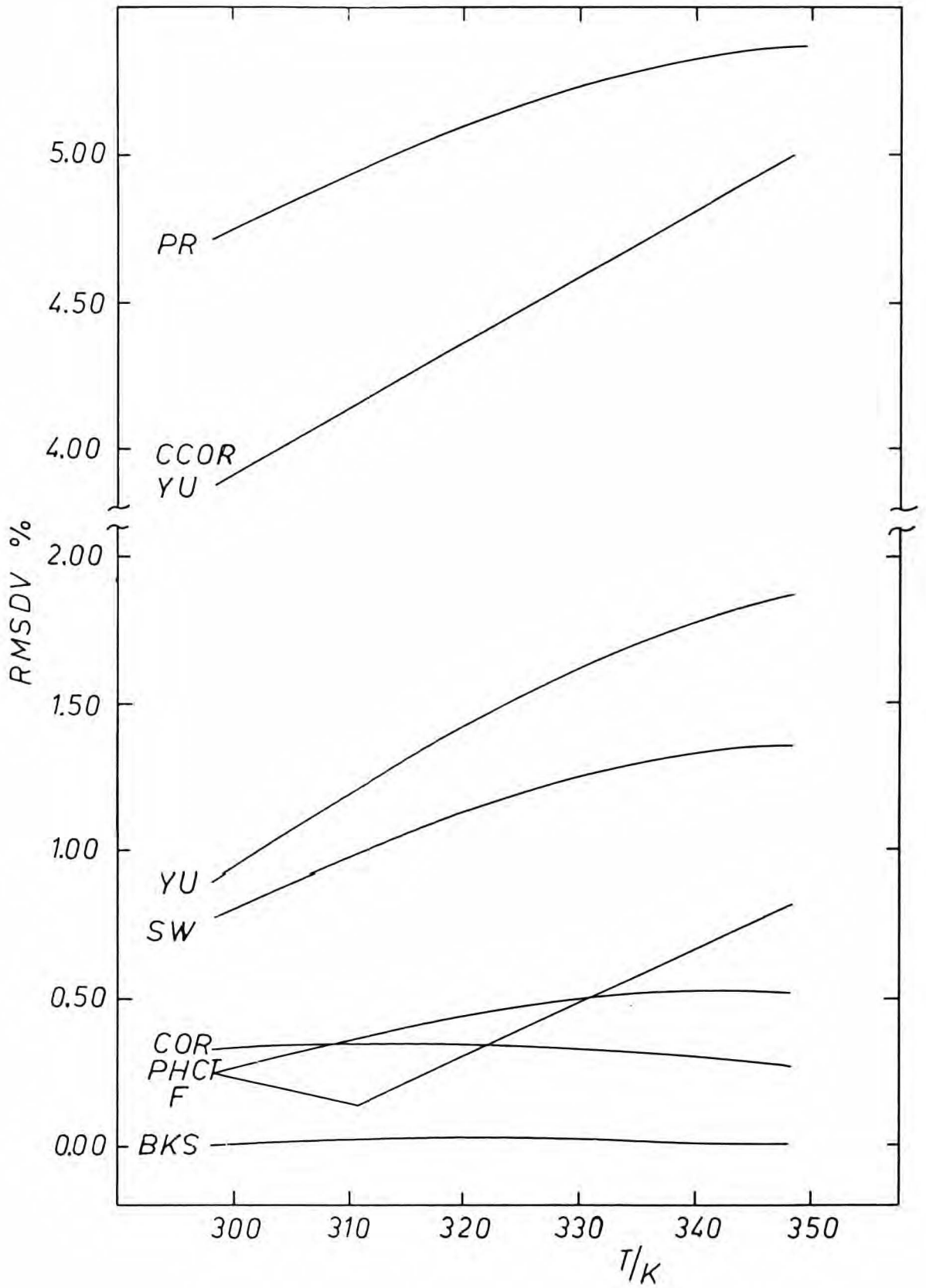
Rysunek VIII.12 Błędy współczynnika wirialnego dla cykloheksanu



Rysunek VIII.13 Błędy współczynnika ściśliwości dla cykloheksanu



Rysunek VIII.14 Błędy opisu objętości cieczy w funkcji ciśnienia dla cykloheksanu (izoterma 298.15 K)



Rysunek VIII.15 Zależność średniego błędu opisu objętości cieczy od ciśnienia w funkcji temperatury dla cykloheksanu

Z przedstawionych wyników obliczeń i rozważań rozdziału VIII.3.2 można wysnuć następujące wnioski:

- równania PR, SW, YL, F, CCOR, PHCT, COR generalnie przewidują współczynnik ściśliwości izotermicznej z niedostateczną dokładnością;
- równanie CCOR daje błąd opisu współczynnika ściśliwości ok. 400% co już bardzo wyraźnie odbija się na zależności objętości od ciśnienia. Z tego powodu równanie zostało odrzucone na tym etapie obliczeń;
- równania F daje dobry opis prężności pary niemniej jednak własności objętościowe układu opisywane są najgorzej z wybranych równań. Można więc uznać, że uzależnienie wszystkich stałych, w sześciennym równaniu stanu, od temperatury nie dało spodziewanych efektów. W dalszych obliczeniach to równanie nie będzie używane;
- spośród równań sześciennych najlepsze wyniki w opisie badanych własności dają równania: PR, YL. One też zostały wybrane do dalszych obliczeń. Równanie SW daje jedynie nieznacznie lepsze wartości prężności pary w niższych temperaturach;
- równanie BKS daje bardzo dobry opis własności objętościowych, dużo lepszy niż jakiegokolwiek inne równanie. Niestety prężność pary przewidywana jest z błędem 98%. Uznano więc, że równanie to nie może być użyte do dalszych obliczeń. Można je natomiast polecić do opisu własności objętościowych substancji niepolarnych;
- równania PR, YL mimo swej prostoty odtwarzają wszystkie badane własności ze stosunkowo dobrą dokładnością. Opis prężności pary poprawia się w miarę wzrostu temperatury, niestety jednocześnie

- pogarsza się opis własności objętościowych cieczy.
- wśród równań niesześciennych wyraźnie najlepsze wyniki daje COR. Zostało ono wybrane do dalszych obliczeń. Dodatkowo dla porównania wykorzystano w dalszych obliczeniach równanie PHCT;
 - dla równań niesześciennych opis prężności pary, objętości ortobarycznej cieczy poprawia się w miarę wzrostu temperatury
 - dla równania COR odwrotnie niż dla równań sześciennych opis współczynnika ściśliwości izotermicznej znacznie poprawia się ze wzrostem temperatury. Wynika to w naturalny sposób z teorii zaburzeń, która stanowi podstawę teoretyczną tego równania. Wiadomo, że zakłada ona podział oddziaływań na odpychające (część główna) i przyciągające (zaburzenie), które prawdziwe jest w wysokich temperaturach⁽¹³⁹⁾.

Do dalszych obliczeń użyte zostaną następujące równania:

- Penga - Robinsona (PR)
- Yu - Lu (YL)
- "Chain Of Rotators" (COR)
- "Perturbed Hard Chain Theory" (PHCT)

VIII.4. Obliczenia dla własnych danych eksperymentalnych przy użyciu wyselekcjonowanych równań stanu

Wyniki obliczeń przedstawiono w tabelach VIII.2 - VIII.6.

Tabela VIII.2 Wyniki obliczeń dla prężności pary

Substancja	Średni błąd kwadratowy (%)			
	PR	YL	COR pred.	PHCT pred.
Toluen	5.2	4.5	43.	8.3
Etylobenzen	3.1	2.4	42.	12.
Propylobenzen	2.7	1.8	39.	4.5
Izopropylobenzen	3.8	3.0	23.	3.3
Butylobenzen	2.0	0.8	38.	8.8
Pseudokumen	2.6	1.6	36.	4.1
Metylocykloheksan	4.9	4.0	40.	7.8

Tabela VIII.3 Wyniki obliczeń dla objętości ortobarycznej

Substancja	Średni błąd kwadratowy (%)			
	PR	YL	COR pred.	PHCT pred.
Toluen	0.3	2.3	2.0	4.3
Etylobenzen	0.8	1.4	2.0	5.0
Propylobenzen	1.5	0.8	1.8	4.2
Kumen	0.7	0.5	1.5	4.5
Butylobenzen	3.1	0.4	1.5	4.6
Pseudokumen	1.3	0.7	1.5	3.9
Metylocykloheksan	0.3	2.0	1.9	4.1

Tabela VIII.4 Wyniki obliczeń dla współczynnika wirialnego

Substancja	Średni błąd kwadratowy (%)			
	PR	YL	COR pred.	PHCT pred.
Toluen	20.	20.	30.	22.
Etylobenzen	23.	23.	34.	26.
Propylobenzen	29.	29.	39.	30.
Kumen	33.	33.	43.	35.
Butylobenzen	24.	24.	32.	23.
Pseudokumen	28.	28.	37.	25.
Metylocykloheksan	19.	19.	29.	20.

Tabela VIII.5 Wyniki obliczeń dla współczynnika ściśliwości izotermicznej

Substancja	Średni błąd kwadratowy (%)			
	PR	YL	COR pred.	PHCT pred.
Toluen	17.	22.	44.	39.
Etylobenzen	14.	12.	48.	47.
Propylobenzen	10.	11.	48.	50.
Kumen	13.	13.	47.	49.
Butylobenzen	4.8	8.1	48.	56.
Pseudokumen	10.	11.	45.	47.
Metylocykloheksan	15.	20.	43.	38.

Tabela VIII.6 Wyniki obliczeń dla zależności objętości cieczy od ciśnienia

Substancja	Średni błąd kwadratowy (%)			
	PR	YL	COR pred.	PHCT pred.
Toluen	0.7	2.1	1.6	3.8
Etylobenzen	0.4	1.0	2.1	4.5
Propylobenzen	1.2	0.2	1.6	4.0
Kumen	0.2	0.2	1.5	3.9
Butylobenzen	2.4	0.7	1.5	4.1
Pseudokumen	-	-	-	-
Metylocykloheksan	-	-	-	-

Parametry równań PR i YL dla badanych substancji obliczono z korelacji uogólnionej. Ponieważ przy określaniu parametrów uogólnionej korelacji substancje przedstawione w tabelach nie były brane pod uwagę, w związku z tym obliczenia tego typu można uznać za predykcję. Obydwa użyte równania sześciennie dają porównywalne wyniki, co jest bardzo interesujące jeśli weźmie się pod uwagę prostotę konstrukcji równania PR. W tej sytuacji użycie równania PR w projektowaniu procesów technologicznych do szybkiego oszacowania prężności pary i własności objętościowych układu jest jak najbardziej uzasadnione. Wszystkie badane własności opisane są z dobrą dokładnością, nawet błąd przewidywania współczynnika ściśliwości izotermicznej jest jedynie 10%. Wystarczająco dobry jest również opis zależności objętości od ciśnienia w zakresie istotnym dla procesów technologicznych (tzn. do 50 barów).

W przypadku równań niesześciennych dla badanych substancji nie ma

podanych wartości parametrów w oryginalnych publikacjach. Aby wyniki obliczeń dla równań COR i PHCT były porównywalne z wynikami dla równań sześciennych skonstruowano dla nich odpowiednik uogólnionej korelacji. Podane wyniki w tabelach VIII.2 - 6 otrzymano dla parametrów przewidzianych z uogólnionej korelacji (pred.).

Równanie PHCT ma trzy parametry: objętościowy (v^*), energetyczny ($\epsilon \cdot q$) oraz c . Parametr v^* skorelowano z objętością Bondiego (V_w), parametr $\epsilon \cdot q$ z energią Bondiego (E_0), a parametr c ze współczynnikiem acetrycznym. Wielkości V_w , E_0 obliczane są z udziałów grupowych zgodnie z metodą podaną w pracy Bondiego⁽¹⁴⁰⁾. Za podstawę korelacji przyjęto parametry dla 12 substancji niepolarnych. Parametry te zostały wyznaczone przez dopasowanie równania do danych prężności pary i objętości ortobarycznej. W tabelicy VIII.7 podano wartości tych parametrów. Zależności parametrów od odpowiadających im wielkości przedstawiono w postaci wielomianów trzeciego stopnia. Stałe wielomianów wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów.

$$v^* = 3.86428 + 0.883049 \cdot V_w + 0.603077 \cdot 10^{-3} \cdot V_w^2 + \\ - 0.240435 \cdot 10^{-5} \cdot V_w^3 \quad (\text{VIII.5})$$

$$\epsilon \cdot q = - 19.1511 + 0.152440 \cdot E_0 - 0.585643 \cdot 10^{-6} \cdot E_0^2 + \\ + 0.316071 \cdot 10^{-10} \cdot E_0^3 \quad (\text{VIII.6})$$

$$c = 0.969712 + 0.301144 \cdot \omega - 0.677703 \cdot \omega^2 + \\ 1.83672 \cdot \omega^3 \quad (\text{VIII.7})$$

Tablica VIII.7 Dane użyte do konstrukcji uogólnionej korelacji dla równania PHCT

Substancja	v_{mol}^* cm ³ /mol	V_w cm ³ /mol	$\epsilon \cdot q$ cal/mol	E_0 cal/mol	c	ω
Metan	19.831	13.67	302.	2000.	1.00	0.011
Etan	27.295	27.34	596.	4000.	1.38	0.099
Propan	38.009	37.57	745.	5070.	1.44	0.153
Heksan	65.158	68.26	1255.	8280.	1.91	0.299
Heptan	74.292	78.49	1446.	9350.	2.14	0.349
Dodekan	124.927	129.64	2077.	14700.	2.58	0.575
Heksadekan	159.193	170.56	2953.	18980.	3.78	0.742
Eiskożan	195.020	211.48	3591.	23260.	4.46	0.907
Etylen	25.961	24.88	493.	6300.	1.15	0.089
i-Butan	51.783	47.79	807.	5900.	1.38	0.183
Benzen	47.197	48.36	1202.	7270.	1.54	0.212
Cykloheksan	55.757	58.68	1233.	6420	1.66	0.213

Tablica VIII.8 Parametry równania PHCT dla badanych substancji wyznaczone z uogólnionej korelacji

Substancja	v_{mol}^* cm ³ /mol	V_w cm ³ /mol	$\epsilon \cdot q$ cal/mol	E_0 cal/mol	c	ω
Toluen	58.044	59.51	1368.	9270.	1.75	0.263
Etylobenzen	67.566	69.74	1493.	10100.	1.87	0.302
Propylobenzen	77.109	79.97	1632.	11020.	2.00	0.344
Butylobenzen	86.658	90.20	1779.	11990.	2.16	0.393
Kumen	77.099	79.96	1587.	10720.	1.94	0.326
Pseudokumen	83.531	86.85	1974.	13270.	2.10	0.376
Metylocklohe.	68.498	70.47	1306.	8850.	1.66	0.233

W tabeli VIII.8 podano parametry dla badanych substancji obliczone ze wzorów VIII.5 - 7.

W podobny sposób wyznaczano parametry równania COR (równania VIII.8 - 10). Wartości parametrów, które zostały użyte do obliczeń zestawiono w tabeli VIII.10.

VIII.5. Nowa metoda obliczeń

VIII.5.1. Opis metody

Na podstawie wyników otrzymanych w rozdziałach VIII.3 i VIII.4 zaproponowano następującą metodę opisu własności termodynamicznych układów niepolarnych:

(1) Podstawę metody stanowi równanie COR (Chien i wsp.⁽⁷⁾). Równanie to posiada trzy parametry dobierane: T^* , V_0 , c charakteryzujące każdą substancję.

(2) Dla parametru objętościowego V_0 skonstruowano w oparciu o dane dla 18 wybranych niepolarnych substancji (tablica VIII.9) uogólnioną korelację uzależniającą wartość parametru od objętości van der Waalsa (V_w) obliczanej z udziałów grupowych metodą podaną przez Bondiego⁽¹⁴⁰⁾. Zależność parametru V_0 od V_w przedstawiono w postaci wielomianu:

$$V_0 = 7.38919 + 0.830025 \cdot V_w + 0.251192 \cdot 10^{-2} \cdot V_w^2 - 0.760830 \cdot 10^{-5} \cdot V_w^3 \quad (\text{VIII.8})$$

którego współczynniki wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów.

(3) Dla parametru c podano w oparciu o dane dla tych samych 18 substancji korelację uogólnioną uzależniającą wartość parametru od współczynnika acentrycznego (ω). Zależność parametru c od ω przedstawiono w postaci wielomianu:

$$c = -0.239894 + 21.3550 \cdot \omega + 11.9450 \cdot \omega^2 - 6.87154 \cdot \omega^3 \quad (\text{VIII.9})$$

którego współczynniki wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów.

(4) Parametr T^* wyznaczony jest indywidualnie dla każdej substancji metodą optymalizacji z danych prężności pary. Algorytmy obliczeń numerycznych przedstawione zostały w rozdziałach VI i VII. Punkt startowy do optymalizacji obliczany jest z uogólnionej korelacji dla substancji niepolarnych skonstruowanej również na podstawie danych dla 18 wybranych substancji:

$$T^* = 93.0859 + 0.0786865 \cdot T_c + 0.156831 \cdot 10^{-2} \cdot T_c^2 - 0.148385 \cdot 10^{-5} \cdot T_c^3 \quad (\text{VIII.10})$$

Przyjęty tok postępowania gwarantuje szybką zbieżność programu.

(5) Parametry mieszaniny wyznaczane są z teorii jednego płynu van der Waalsa. W dodatku 3 podano szczegółowe wzory na tzw. "reguły mieszania".

Tablica VIII.9 Dane użyte do konstrukcji uogólnionej korelacji dla równania COR

Substancja	v_0 cm ³ /mol	V_w cm ³ /mol	T^* K	T_c K	c	ω
Metan	21.192	13.67	151.71	190.4	0.0	0.011
Etan	30.52	27.34	225.44	305.4	2.0	0.099
Propan	41.51	37.57	263.57	369.8	3.2	0.153
Butan	52.24	47.80	293.25	425.2	4.4	0.199
Pentan	63.10	58.03	315.61	469.7	5.6	0.251
Heksan	73.96	68.26	333.87	507.5	6.8	0.299
Oktan	95.68	88.72	356.55	568.8	9.6	0.398
Dekan	117.40	109.18	372.70	617.7	12.4	0.489
Heksadekan	184.38	170.56	409.17	722.0	19.36	0.742
i-Butan	52.70	47.79	286.27	408.2	3.8	0.183
i-Pentan	63.00	58.02	311.11	460.4	5.2	0.227
neo-Pentan	63.85	58.01	297.54	433.8	4.5	0.197
Cykloheksan	63.00	58.68	375.98	553.5	4.92	0.213
Cyklopentan	53.25	49.15	351.01	511.7	4.5	0.236
Etylen	27.30	24.88	211.00	282.4	1.7	0.089
Benzene	52.25	48.36	384.44	562.2	4.8	0.212

Zaproponowana metoda gwarantuje szybkie i łatwe otrzymanie parametrów dla równania COR.

VIII.5.2. Wyniki obliczeń przy użyciu nowej metody i wnioski

VIII.5.2.1. Substancje czyste

Parametry równania COR wyznaczone metodą opisaną powyżej, przedstawiono w tablicach VIII.10 i VIII.11.

Tablica VIII.10 Parametry równania COR wyznaczone z uogólnionej korelacji (VIII.8 - 10)

Substancja	v_0 cm ³ /mol	V_w cm ³ /mol	T^* K	T_c K	c	ω
Toluen	64.08	59.51	381.37	591.8	6.08	0.263
Etylobenzen	74.91	69.74	390.20	617.2	7.11	0.302
Propylobenzen	85.94	79.97	396.37	638.2	8.24	0.344
Butylobenzen	97.11	90.20	401.68	660.5	9.58	0.393
Kumen	85.93	79.96	399.34	650.0	7.75	0.326
Pseudokumen	93.44	86.85	399.15	649.2	9.11	0.376
Metylocklohe.	75.69	70.47	373.56	572.1	5.30	0.233

Tabela VIII.11 Ostateczne wartości parametrów równania COR po optymalizacji

Substancja	v_0 cm ³ /mol	T^*/K		c
		Pełny zakres	Jeden punkt	
Toluen	64.08	393.67	393.64	6.08
Etylobenzen	74.91	402.45	402.16	7.11
Propylobenzen	85.94	407.78	407.94	8.24
Butylobenzen	97.11	412.81	412.60	9.58
Kumen	85.93	406.73	406.45	7.75
Pseudokumen	93.44	411.20	411.43	9.11
Metylocklohe.	75.69	385.59	385.88	5.30

Parametry równania COR zostały użyte do obliczeń badanych własności dla czystych węglowodorów cyklicznych.

Kluczowym miejscem zaproponowanego algorytmu jest wyznaczanie parametru energetycznego T^* . Intuicyjnie wydaje się, że dokładność opisu badanych własności jest uzależniona od jakości posiadanych danych prężności pary. Stwierdzono, że zupełnie dobre wyniki można otrzymać stosując do wyznaczania tego parametru jedną wartość prężności pary, najlepiej blisko temperatury wrzenia. Otrzymana wartości T^* różni się niewiele od obliczonej przy użyciu danych prężności pary w pełnym zakresie od punktu krytycznego do punktu potrójnego (tablica VIII.11). Opis badanych własności termodynamicznych układów niepolarnych dla obu zestawów parametrów również różni się niewiele. Możliwość takiego postępowania jest bardzo istotna gdy nie dysponujemy danymi prężności pary w pełnym zakresie. Proponowana procedura operowania jedną daną prężności pary pozwala na zastosowanie opracowanego algorytmu nawet w przypadku słabo zbadanych substancji.

Wyniki obliczeń przedstawiono w tablicy VIII.12.

Tabela VIII.12 Średnie odchylenia standardowe dla badanych własności obliczone zgodnie z zaproponowaną metodą

Substancja	p^{sat} %	v^l %	B %	β_T %	V vs. P. %
Toluen	0.4	0.3	26.	12.	0.7
Etylobenzen	0.1	1.0	29.	35.	1.0
Propylobenzen	0.3	0.7	35.	37.	0.6
Kumen	0.5	0.6	29.	38.	0.6
Butylobenzen	0.6	1.0	39.	40.	0.9
Pseudokumen	0.2	0.2	34.	35.	-
Metylocykloh.	0.3	0.6	25.	20.	-

Jak wynika z tablicy VIII.12 dla substancji czystych opracowana metoda daje wyniki opisu prężności pary, objętości ortobarycznej, zależności objętości od ciśnienia i współczynnika wirialnego na poziomie błędu eksperymentalnego. Jakość opisu tych własności jest znacznie lepsza niż przy użyciu innych równań stanu i jednocześnie bliska dokładności opisu metodami stosowanymi zwyczajowo do korelacji danych eksperymentalnych dla poszczególnych własności (np. równanie Antoine'a dla prężności pary w wąskim przedziale temperatur).

VIII.5.2.2. Mieszanki

Dla porównania obliczenia dla mieszanin przeprowadzono przy użyciu trzech równań: PR, YL oraz COR z nową metodą wyznaczania parametrów. We wszystkich przypadkach zastosowano specyficzne dla każdego równania reguły mieszania oparte na teorii jednego gazu van der Waalsa (patrz dodatek 3).

W tablicy VIII.13 przedstawiono wyniki predykcji i korelacji równowag ciecz - para dla mieszanin dwuskładnikowych złożonych z kumenu i węglowodorów cyklicznych. Dla wszystkich trzech równań obliczenia przeprowadzono dwoma metodami: (1) predykcja (tzn. parametr binarny $k_{12} = 0$), (2) korelacja. Widać wyraźnie, że nowa metoda dla większości badanych układów daje znacznie lepsze wyniki niż równania PR, YL. W niektórych przypadkach predykcja przy pomocy zaproponowanej metody jest lepsza niż korelacja równaniami sześciennymi.

Opracowana metoda oparta na równaniu COR daje opis danych równowag ciecz - para dla układów dwuskładnikowych w układach niepolarnych porównywalny z wynikami korelacji tych danych metodą " γ/ϕ " (tabela VIII.14). Przy czym obie metody opisują wyniki na poziomie błędu eksperymentalnego.

Dla większości układów dysponowano pomiarami w kilku temperaturach. Korelacja danych w różnych temperaturach pozwoliła stwierdzić, że

zależność parametru binarnego od temperatury może być pominięta.

Tablica VIII.13 Wyniki obliczeń dla równowagi ciecż - para

Układ Kumen +	Temp. K	Równanie PR			Równanie YL			Równanie COR		
		Pred %	Korelacja		Pred %	Korelacja		Pred %	Korelacja	
			%	k_{12}		%	k_{12}		%	k_{12}
Toluen	363.15	3.0	1.5	-0.0075	2.8	1.6	-0.0065	3.4	0.2	0.007
	373.15	2.5	1.3	-0.0064	2.4	1.4	-0.0059	3.2	0.1	0.008
	383.15	2.0	1.2	-0.0055	2.0	1.2	-0.0051	3.1	0.1	0.008
Etylobenzen	373.15	1.2	1.0	-0.0025	1.2	1.1	-0.0016	0.5	0.1	0.001
Propylobenzen	363.15	1.0	0.7	-0.0023	0.8	0.6	0.0013	0.3	0.2	-0.000
	373.15	0.7	0.7	-0.0010	0.7	0.6	0.0013	0.2	0.2	-0.000
	383.15	0.7	0.7	0.0	0.7	0.6	0.0012	0.2	0.1	-0.000
Butylobenzen	373.15	0.9	0.9	-0.0006	1.8	0.9	0.0048	1.3	0.2	0.002
	383.15	1.0	0.9	-0.0012	1.6	0.8	0.0043	1.2	0.2	0.002
Pseudokumen	373.15	0.8	0.4	0.0025	2.0	1.0	0.0063	0.7	0.2	0.001
	383.15	1.1	0.6	0.0034	1.8	0.9	0.0059	0.6	0.1	0.001
Metylocykloh.	373.15	2.5	0.7	0.0082	2.8	0.7	0.0091	1.0	0.2	0.003

Tabela VIII.14 Wyniki korelacji metodą " γ/ϕ "

Układ Kumen +	Temp. K	NRTL %	UNI- QUAC %	WIL- SON %
Toluen	363.15	0.1	0.1	0.1
	373.15	0.1	0.1	0.1
	383.15	0.1	0.1	0.1
Etylobenzen	373.15	0.1	0.1	0.1
Propylobenzen	363.15	0.1	0.1	0.1
	373.15	0.2	0.2	0.1
	383.15	0.2	0.2	0.2
Butylobenzen	373.15	0.2	0.2	0.2
	383.15	0.2	0.1	0.1
Pseudokumen	373.15	0.1	0.1	0.1
	383.15	0.1	0.1	0.1
Metylocykloh.	373.15	0.2	0.2	0.2

Z punktu widzenia jednolitego opisu istotne było sprawdzenie jak opracowana metoda pozwala przewidzieć zależność objętości cieczy od ciśnienia dla mieszanin niepolarnych. Zmierzone tę własność dla czterech układów dla jednego składu w dwóch temperaturach. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli VIII.15. Dla porównania obliczenia wykonano także przy użyciu równań PR i YL. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że opracowana nowa metoda jednolitego opisu posiada następujące cechy:

- daje znacznie lepsze wyniki niż pozostałe równania;
- błąd przewidywania zależności objętości cieczy od ciśnienia jest na poziomie błędu doświadczalnego;

- użycie parametru binarnego wyznaczonego z równowagi ciecz - para
nie poprawia wyników

Tablica VIII.15 Wyniki obliczeń dla zależności objętości cieczy od
ciśnienia

Układ Kumen +	Temp. K	Równanie PR		Równanie YL		Równanie COR	
		k_{12}	%	k_{12}	%	k_{12}	%
Toluen	318.15	0.0	2.1	0.0	2.1	0.0	0.9
		-0.0064	2.2	-0.0059	2.3	0.0080	1.0
	333.15	0.0	1.9	0.0	1.8	0.0	0.7
		-0.0064	2.0	-0.0059	1.8	0.0	0.8
Etylobenzen	318.15	0.0	1.5	0.0	1.6	0.0	0.8
		-0.0025	1.6	-0.0016	1.6	0.0014	0.9
	333.15	0.0	1.7	0.0	2.1	0.0	0.7
		-0.0025	1.7	-0.0016	2.0	0.0014	0.8
Propylobenzen	318.15	0.0	2.3	0.0	1.9	0.0	0.6
		-0.0010	2.3	0.0012	2.0	-0.0004	0.7
	333.15	0.0	1.8	0.0	1.7	0.0	0.9
		-0.0010	1.9	0.0012	1.7	-0.0004	1.0
Butylobenzen	318.15	0.0	1.9	0.0	1.8	0.0	0.9
		-0.0012	1.8	0.0048	1.8	0.0028	1.0
	333.15	0.0	2.0	0.0	1.6	0.0	1.0
		-0.0012	2.1	0.0048	1.8	0.0028	1.0

IX. Zestawienie wyników i wnioski

1. Przeprowadzono analizę równań stanu pod kątem ich przydatności do jednolitego opisu prężności pary, objętości ortobarycznej cieczy, objętości ortobarycznej pary, zależności objętości cieczy od ciśnienia, współczynnika ściśliwości izotermicznej jedno i dwuskładnikowych układów utworzonych przez związki niepolarne.
2. Do badań wybrano dziewięć równań, w tym pięć sześciennych:
Penga - Robinsona (PR),
Shmidta - Wenzla (SW),
Yu - Lu (YL),
Fullera (F),
"Cubis Chain Of Rotators" (CCOR)
oraz cztery niesześciennie:
"Chain Of Rotators" (COR),
"Perturbed Hard Chain Theory" (PHCT),
Boublika - Aldera - Chena - Kręglewskiego (BACK),
Boublika - Kohlera - Svejdy (BKS).
3. Wykonano własne modyfikacje niektórych równań mające na celu zwiększenie ich przydatności do jednolitego opisu.
4. Dla równania BKS określono zależność parametrów od temperatury.
5. Wykazano, że równanie BACK ma błędną konstrukcję i nie nadaje się do obliczeń dla temperatur różniących się znacznie od temperatury krytycznej.

6. Wstępne badanie równań przeprowadzono dla czystych substancji wzorcowych (benzen, cykloheksan). Otrzymane wyniki pozwoliły na ocenę dokładności przedstawienia przez poszczególne równania wybranych własności termodynamicznych. Do dalszych badań wybrano cztery równania: PR, YL, COR i PHCT.
7. Dla wybranych czterech równań przeprowadzono obliczenia własności czystych węglowodorów cyklicznych.
8. Dla równań COR i PHCT opracowano uogólnioną korelację, pozwalającą przewidywać wartości parametrów dla związków niepolarnych.
9. Przeprowadzono szeroką analizę metod statystycznych stosowanych w estymacji parametrów modeli termodynamicznych.
10. Wykazano, że ze względu na dokładność pomiarów, jakość modeli termodynamicznych oraz wciąż nierozwiązane problemy estymacji parametrów modeli nieliniowych jedyną możliwą do zastosowania w niniejszej pracy jest metoda najmniejszych kwadratów.
11. Zmodyfikowano funkcję celu wyrażając ją względem współczynnika lotności co pozwoliło maksymalnie skrócić czas obliczeń.
12. Udowodniono, że zmodyfikowana funkcja celu wyrażona przez lotność jest tożsama ze zwykle używaną funkcją celu wyrażoną przez ciśnienie.
13. Opracowano oryginalny algorytm obliczania objętości cieczy i pary z równania stanu typu van der Waalsa, tzn. będącego sumą członów

przyciągającego i odpychającego.

14. Opracowano algorytm obliczania prężności pary czystej substancji z równania stanu.
15. Opracowano algorytm obliczania ciśnienia równowagowego i składu fazy gazowej dla danej temperatury i składu fazy ciekłej dla mieszanin wieloskładnikowych.
16. Przygotowano zestaw danych doświadczalnych pozwalający na testowanie metod jednolitego opisu własności termodynamicznych substancji czystych i mieszanin.
17. Stwierdzono, że dla wybranych układów dane literaturowe są nie wystarczające i wymagają uzupełnienia poprzez przeprowadzenie pomiarów. W szczególności brak było danych równowagi ciecz - para, zależności objętości cieczy od ciśnienia i współczynnika ściśliwości izotermicznej.
18. Wykonano pomiary prężności pary dla sześciu czystych węglowodorów.
19. Dane prężności pary dla czystych substancji skorelowano równaniem Antoine'a metodą największej wiarygodności. Analiza danych pozwoliła stwierdzić wysoką jakość zarówno użytych substancji jak i metody pomiarowej.
20. Zmierzone izotermy całkowitej prężności pary dla sześciu układów dwuskładnikowych utworzonych przez kumen z węglowodorami cyklicznymi

Dla większości układów pomiary zostały wykonane w trzech temperaturach.

21. Otrzymany zestaw precyzyjnych danych prężności pary substancji czystych i mieszanin dwuskładnikowych uzyskany przy zastosowaniu tej samej metody doświadczalnej i tej samej aparatury dla związków o dużej czystości idealnie nada się do testowania metod jednolitego opisu własności termodynamicznych układów złożonych ze związków niepolarnych.
22. Zastosowano metodę piezometryczną do pomiaru zależności objętości cieczy od ciśnienia w zakresie od 1 do 50 barów oraz do wyznaczenia współczynnika ściśliwości izotermicznej.
23. Wykonano pomiary zależności objętości cieczy od ciśnienia oraz współczynnika ściśliwości izotermicznej dla pięciu substancji czystych w dwóch temperaturach.
24. Wykonano pomiary zależności objętości cieczy od ciśnienia oraz współczynnika ściśliwości izotermicznej dla czterech układów dwuskładnikowych złożonych z kumenu i węglowodorów cyklicznych.
25. Otrzymany materiał doświadczalny (prężność pary, zależność objętości cieczy od ciśnienia oraz współczynnik ściśliwości izotermicznej) uzupełniony danymi literaturowymi objętości ortobarycznej i drugiego współczynnika wirialnego stanowiły podstawę do testowania opracowanej metody jednolitego opisu tych własności termodynamicznych.

26. Doświadczenia dotychczasowych obliczeń pozwoliły skonstruować nową metodę jednolitego opisu opartą o równanie COR uzupełnione uogólnioną korelacją parametrów.
27. Na podstawie wykonanych obliczeń stwierdzono, że dla czystych węglowodorów cyklicznych prężność pary, objętość ortobaryczna, zależność objętości cieczy od ciśnienia i współczynnik wirialny są opisywane opracowaną metodą w granicach błędu eksperymentalnego.
28. Parametry obliczone nową metodą wraz z teorią jednego płynu van der Waalsa zastosowano do opisu prężności pary układów dwuskładnikowych. Stwierdzono, że opracowana metoda daje możliwość korelacji danych doświadczalnych mieszanin dwuskładnikowych na poziomie dokładności eksperymentu. Nie stwierdzono wpływu temperatury na parametr binarny.
29. Bardzo dobre wyniki uzyskano również w przewidywaniu zależności objętości cieczy od ciśnienia dla układów dwuskładnikowych przy użyciu nowej metody.

X. Literatura

1. Peng D. Y., Robinson D. B.; *Ind. Eng. Chem. Fundm.*, 15, 1976, 59
2. Schmidt G., Wenzel H.; *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1980, 1503
3. Yu J. M., Lu B. C. Y., Iwai Y.; *Fluid Phase Eq.*, 37, 1987, 207
4. Fuller G. G.; *Ind. Eng. Chem. Fundm.*, 15, 1976, 254
5. Kim H., Lin H. M., Chao K. C.; *Ind. Eng. Chem. Fundm.*, 25, 1986, 75
6. Beret S., Prausnitz J. M.; *AIChEJ.*, 21, 1975, 1123
7. Chien C. H., Greenkorn R. A., Chao K. C., *AIChE J.*, 29(4), 1983, 560
8. Chen S. S., Kręglewski A.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81(10), 1977, 1084
9. Svejda P., Kohler F.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87, 1983, 672
10. Rowlinson J. S., Swinton F. L.; "Liquids and liquids mixtures", Butterworths, 1982
11. Partington J. R.; "An advanced treatise on physical chemistry", Longmans, 1955, str. 265
12. Antoine C.; *C. R. Acad. Sci., Paris*, 1888, 107, 681, 836, 1143
13. Wagner W., *Cryogenics*, 13, 1973, 470
14. Smith B. D., Srivastava; "Thermodynamic data for pure compounds", Elsevier, 1986
15. Van Ness H. C., Abbott M. M.; "Classical thermodynamic of nonelectrolyte solution", Prentice - Hall, 1982
16. Prausnitz J. M., Lichtenthaler R. N., de Azevedo G. E.; "Molecular thermodynamic of fluid - phase equilibria", Prentice - Hall, 1986
17. Wilson G. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1964, 127
18. Renon H., Prausnitz J. M.; *AIChE J.*, 14, 1968, 135
19. Abrams D. S., Prausnitz J. M.; *AIChE J.*, 21, 1975, 116
21. Redlich O., Kister A.; *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1948, 341
21. Van Laar I. J.; *Z. Phys. Chem.*, 72, 1910, 723
22. Chueh P. L., Prausnitz J. M.; "Computer calculation for high - pressure vapor - liquid equilibria", Prentice - Hall, 1968
23. Macdonald J. R.; *Rev. Mod. Phys.*, 41, 1969, 316
24. Benson M. S., Winnick J.; *J. Chem. Eng. Data*, 21, 1976, 432
25. Tait P. G. w Thomson C. W., Murray J. (Editors); "Physics and chemistry of the voyage of H. M. S. Challenger"
26. Tamman G.; *Z. Phys. Chem.*, 17, 1895, 620
27. Gibbison R. E., Kincaid J. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938, 511
28. Gibbison R. E., Loeffler O. M.; *J. Phys. Chem.*, 43, 1939, 207
29. Gibbison R. E., Loeffler O. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1939, 2515
30. Wohl A.; *Z. Phys. Chem.*, 99, 1921, 234
31. Hudleston L. J.; *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, 97
32. Francis A. W.; *Ind. Eng. Chem.* 49, 1957, 1779
33. Rackett M. G.; *J. Chem. Eng. Data*, 15, 1970, 514
34. McCarty R. D.; *J. Chem. Thermodynamics*, 14, 1982, 837
35. Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E.; "The properties of gases and liquids", McGraw-Hill Book Company, 1986
36. Prigogine I.; "Molecular theory of solutions", North - Holland, 1957
37. Flory P. J., *Discussions Faraday Soc.*; 49, 1970, 7
38. Vera J. M., Prausnitz J. M.; *Chem. Eng. J.*, 3, 1972, 1
39. Anderson T. F., Prausnitz J. M.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19, 1980, 1
40. Sandler S. I.; *Fluid Phase Eq.*, 19, 1985, 233
41. Abbott M. M.; *Fluid Phase Eq.*, 37, 1987, 29
42. Gubbins K. E.; *AIChEJ.*, 19(4), 1973, 684
43. Barker J. A., Henderson D.; 47(11), 1967, 4714
44. Carnahan N. F., Starling K. E.; *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, 635
45. Boublik T.; *Mol. Phys.*, 27, 1974, 1415

46. Kihara T.; Rev. Mod. Phys., 25(4), 1953, 831
47. Guggenheim E. A.; Mol. Phys., 9, 1965, 199
48. Scott R. L. w Henderson D. (Editor); "Physical chemistry an advanced treatise", Vol. 8A, Chapter 1, Academic Press, New York, 19
49. Redlich O., Kwong J. N. S.; Chem. Rev., 44, 1949, 233
50. Alder B. J., Young D. A., Marle M. A.; J. Chem. Phys., 56(6), 1972, 3013
51. Soave G.; Chem. Eng. Science, 27, 1972, 1197
52. Fermeglia M., Mollerup J.; Chem. Biochem. Eng. Q., 1(2/3), 1987, 95
53. Skjold - Jorgensen S.; Fluid Phase Eq., 19, 1983, 273
54. Ewing M. B., Marsh K. N.; J. Chem. Thermodynamics, 9, 1977, 357
55. Vetere A.; Chem. Eng. Sci.; 38(8), 1983, 1281
56. Donohue M. D., Prausnitz J. M.; AIChEJ., 24, 1978, 849
57. Cotterman R. L., Schwarz B. J., Prausnitz J. M.; AIChEJ., 32, 1986, 1787
58. Harmens A.; Cryogenics, 17, 1973, 519
59. Harmens A., Knapp H.; Ind. Eng. Chem. Fundm., 19, 1980, 291
60. Kubic W. L.; Fluid Phase Eq., 9, 1982, 79
61. Adachi Y., Lu B. C. Y., Sugie H.; Fluid Phase Eq., 13, 1983, 133
62. Adachi Y., Lu B. C. Y.; AIChEJ., 30, 1984, 991
63. Kumar K. H., Starling K. E.; Ind. Eng. Chem. Fundm., 21, 1982, 255
64. Yu J. M., Adachi Y., Lu B. C. Y. w Chao K. C., Robinson R. L., Jr. (Editors); "Equations of state. Theories and applications", ACS Series 182, 1978
65. Machat V., Boublick T.; Fluid Phase Eq., 21, 1985, 1
66. Simnick J. J., Lin H. M., Chao K. C. w Chao K. C., Robinson R. L., Jr. (Editors); "Equations of state. Theories and applications", ACS Series 182, 1978
67. Chien C. H., Greenkorn R. A., Chao K. C.; AIChEJ., 29(4), 1983, 560
68. Boublick T., Nezbeda I.; Chem. Physics Letters, 46, 1977, 315
69. Prigogine I., Bellemans A., Naar - Colin C.; J. Chem. Phys., 26(4), 1957, 751
70. Donohue M. D., Vimalchand P.; Fluid Phase Eq., 40, 1988, 185
71. Gmehling J., Liu D. D., Prausnitz J. M.; Chem. Eng. Sci., 34, 1979, 951
72. Morris W. O., Vimalchand P., Donohue M. D.; Fluid Phase Eq., 32, 1987, 103
73. Vimalchand P., Donohue M. D.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 24, 1985, 246
74. Leland T. W., Rowlinson J. S., Sather G. A.; Trans. Faraday Soc., 64, 1968, 1447
75. Stryjek R., Vera J. M.; Fluid Phase Eq., 25, 1986, 279
76. Huron M. J., Vidal J.; Fluid Phase Eq., 3, 1979, 255
77. Whiting W. B., Prausnitz J. M.; Fluid Phase Eq., 9, 1982, 119
78. Bronsztajn I. N., Semiendajev K. A., "Poradnik matematyczny", Moskwa, "Nauka", 1986
79. Mathias D. M., Boston J. F., Watanasiri S.; AIChEJ., 30(2), 1984, 182
80. Michelsen M. L., Mollerup J.; AIChEJ., 38(8), 1986, 1389
81. Anderson T. F., Prausnitz J. M.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19, 1980, 9
82. Asselineau L., Bogdanic G., Vidal J.; Fluid Phase Eq., 3, 1979, 273
83. Heidemann R. A.; Fluid Phase Eq., 14, 1983, 55
84. Michelsen M. L.; Fluid Phase Eq., 4, 1980, 1
85. Michelsen M. L.; Fluid Phase Eq., 9, 1982, 1
86. Michelsen M. L.; Fluid Phase Eq., 9, 1980, 21
87. Han S. J., Lin H. M., Chao K. C.; Chem. Eng. Sci., 43(9), 1988, 2327
88. Hala E., Pick J., Fried V., Vilim O.; "Vapour - liquid equilibrium", Pergamon Press, 1967

89. Malanowski S.; Fluid Phase Eq., 8, 1982, 197
90. Malanowski S.; Fluid Phase Eq., 9, 1982, 311
91. Zięborak K.; "Teoria roztworów ciekłych w stanie równowagi", Warszawa, 1961
92. Aim K, Hala E.; "Measurement of Vapor - liquid equilibria at low and normal pressures", Summer School of Experimental Methods in the Thermodynamics of Fluids, Zakopane, September 11 - 17, 1988
93. Weissberger A. (editor); "Physical method of chemistry", John Wiley & Sons, 1974
94. Malanowski S.; "Równowaga ciecz - para", PWN, Warszawa, 1974
95. Kojima K.; "Measurement of Vapor - liquid equilibria at low and moderate pressures", Summer School of Experimental Methods in the Thermodynamics of Fluids, Zakopane, September 11 - 17, 1988
96. Bridgman P. W.; "The Physics of high pressure", Bell and Sons, London, 1949
97. Whalley E., In: Richard D. T., Wickman F. E. (editors); "Chemistry and geochemistry of solutions at high temperatures and pressures", Pergamon Press, Oxford, 1981
98. Partington J. R.; "An advanced treatise on physical chemistry", Longmans, 1955, str. 57
99. Tekac V., Cibulka I., Holub R.; Fluid Phase Eq., 19, 1985, 33
100. Amagat E. H.; Ann. Chim. Phys., Ser. 5, 11, 1877, 520
101. Kay W. B.; Ind. Eng. Chem., 28, 1936, 1014
102. Cook D.; Trans. Faraday Soc., 41, 1953, 716
103. Duncan W. A., Sharidan J. P., Swinton F. L.; Trans. Faraday Soc., 62, 1966, 1090
104. Ewing M. B., Marsh K. N., Stokes R. H.; J. Chem. Thermodyn., 4, 1972, 637
105. Millero F. J., Curry R. W., Drost - Hansen W.; J. Chem. Eng. Data, 14, 1969, 422
106. Diaz Peña M., McGlashan M. L.; Trans. Faraday Soc., 55, 1959, 2018
107. Holder G. A., Whalley E.; Trans. Faraday Soc., 58, 1962, 2095
108. Battino R.; Chem. Rev., 71, 1971, 5
109. Handa Y. P., Benson G. C.; Fluid Phase Eq., 3, 1979, 185
110. van Isterbeek A., van Deal W.; Physica, 28, 1962, 861
111. Petit J. C., Ter Minassian L.; J. Chem. Thermodyn., 6, 1974, 1139
112. Li I. F., Semenov L. V., Galle A. A., Pultsin M. N.; Zh. Fiz. Khim., 58(10), 1984, 2435
113. Tymiński B., Klepańska A.; Inż. Chem., 9(1), 1979, 259
114. Linek J., Fried V., Pick J.; Coll. Czech. Chem. Commun., 30(5), 1965, 1358
115. Funk E. W., Chai F. C., Prausnitz J. M.; J. Chem. Eng. Data, 17, 1972, 24
116. Jain D. V. S., Vadi P. K.; J. Chem. Thermodyn., 8, 1976, 493
117. Raju B. N., Ranganathan R., Rao M. N., Indian Chem. Engr. Trans., 5, 1963, 82
118. Skinner J. F., Cussler E. L., Fuoss R. M., J. Phys. Chem., 72(3), 1968, 1057
119. Mopsik F. I.; J. Chem. Phys., 50(6), 1969, 2559
120. Gupta A. C., Hanks R. W.; Thermochemica Acta, 21, 1977, 143
121. Sasuga T., Kawanishi S., Masauki T.; J. Phys. Chem., 84, 1980, 2595
122. Rogalski M., Malanowski S.; Fluid Phase Eq., 5, 1980, 97
123. Świątosławski W.; "Ebuliometric measurement", Reinhlod Publ., New York, 1945
124. Chyliński K, Fraś Z., Stryjek R.; Scientific Instrumentation, 1989 w druku
125. Willingham C. J., Taylor W. J., Pignocco J. M., Rossini E. D.; J.

- Research Natl. Bur. Standards, 35, 1945, 219
126. Forziati A. F., Norris W. R., Rossini F. D.; J. Research Natl. Bur. Standards, 43, 1945, 555
127. Timmermans J.; "Physico - chemical constants of pure organic compounds", Elsevier, 1950
128. Anderson T. F., Abrams D. S., Grens E. A.; AIChE J., 24, 1978, 20
129. Kemeny S., Skjold - Jorgensen S., Toth K., Manczinger J.; AIChE J., 28, 1982, 20
130. Peneloux A., Deyneux R., Canals E., Neau E.; J. de Chim. Phys., 73, 1976, 706
131. Gregorowicz J., Kiciak K., Malanowski S., Fluid Phase Eq., 38, 1987, 97
132. Figurski G., Gregorowicz J., Malanowski S.; Termochimica Acta, w druku
133. Gregorowicz J., Fermeglia M., Soave G.; Praca przygotowana do druku w Chem. Eng. Sci.
134. Marquardt D. W.; SIAM J. Appl. Math., 11, 1963, 431
135. Choliński J., Szafranski A., Wyrzykowska - Stankiewicz D.; "Computer - aided second virial coefficient data for organic individual compounds and binary systems", PWN - Polish Scientific Publishers, Warszawa 1986
136. Matsuo S., van Hook A.; J. Phys. Chem., 88, 1984, 1032
137. Alcart E., Tarajdos G., Diaz Pena M.; J. Solution Chem. 12(1), 1983, 41
138. Burkat R.; J. Chem. Thermodyn., 7, 1975, 271
139. Zwanzig R. W.; J. Chem. Phys., 27(8), 1954, 1420
140. Bondi A.; "Physical properties of molecular crystals, liquids, and glasses", John Wiley & Sons, 1968

Dodatek 1. Wyniki pomiarów równowagi ciecz - para

Tablica D1.1. Prężność pary kumenu

T/K	P/kPa
385.319	31.399
383.102	29.169
380.775	26.974
378.274	24.766
375.565	22.550
372.614	20.314
369.418	18.113
365.831	15.872
361.812	13.641
357.197	11.409
351.853	9.199

Tablica D1.2. Prężność pary toluenu

T/K	P/kPa
384.185	102.503
383.240	99.786
381.105	93.861
379.196	88.788
376.914	83.030
375.383	79.339
373.235	74.383
371.140	69.783
369.279	65.890
367.086	61.522
364.780	57.175
362.934	53.869
361.206	50.913
359.956	48.863

Tablica D1.3. Prężność pary propylobenzenu

T/K	P/kPa
391.207	30.977
388.756	28.575
386.094	26.143
384.235	24.548
383.256	23.738
380.082	21.275
376.967	19.064
374.315	17.330
373.097	16.583
370.015	14.799
365.606	12.530
362.197	10.980
359.738	9.961
354.732	8.123

Tablica D1.4. Prężność pary butylobenzenu

T/K	P/kPa
392.660	15.499
389.408	13.790
385.502	11.951
384.418	11.475
383.802	11.220
382.686	10.753
380.314	9.822
376.016	8.309
373.873	7.627
372.047	7.081

Tablica D1.5. Równowaga ciecz - para dla układu kumen - toluen w temperaturze 363.15 K

x_{kum}	P/kPa	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	54.202	0.987	1.000	0.
0.0481	52.200	0.988	1.000	-2.
0.3627	39.592	0.995	0.998	-9.
0.4544	35.872	0.996	0.997	-10.
0.5089	33.686	0.997	0.997	-10.
0.5093	33.683	0.997	0.997	-10.
0.5641	31.457	0.997	0.996	-10.
0.6624	27.515	0.998	0.994	-9.
0.7547	23.851	0.999	0.992	-8.
0.8495	20.124	1.000	0.990	-5.
0.9524	16.139	1.000	0.988	-2.
1.0000	14.366	1.000	0.987	0.

Tablica D1.6. Równowaga ciecz - para dla układu kumen - toluen w temperaturze 373.15 K

x_{kum}	P/kPa	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	74.166	0.986	1.000	0.
0.0480	71.492	0.987	1.000	-2.
0.3624	54.525	0.994	0.998	-10.
0.4539	49.523	0.996	0.997	-11.
0.5084	46.571	0.997	0.996	-11.
0.5088	46.549	0.997	0.996	-11.
0.5635	43.657	0.997	0.996	-11.
0.6617	38.391	0.998	0.994	-10.
0.7540	33.462	0.999	0.992	-8.
0.8488	28.463	1.000	0.990	-6.
0.9521	23.111	1.000	0.987	-2.
1.0000	20.718	1.000	0.986	0.

Tablica D1.7. Równowaga ciecz - para dla układu kumen - toluen w temperaturze 383.15 K

x_{kum}	P/kPa	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	99.506	0.986	1.000	0.
0.0480	95.993	0.988	1.000	-2.
0.3620	73.628	0.994	0.998	-10.
0.4535	67.062	0.996	0.997	-11.
0.5079	63.215	0.997	0.996	-11.
0.5083	63.200	0.997	0.996	-11.
0.5630	59.374	0.997	0.996	-11.
0.6611	52.401	0.998	0.994	-10.
0.7534	45.939	0.999	0.992	-8.
0.8482	39.417	1.000	0.990	-6.
0.9518	32.430	1.000	0.988	-2.
1.0000	29.223	1.000	0.986	0.

Tablica D1.8. Równowaga ciecz - para dla układu kumen - propylo-benzen w temperaturze 363.15 K

x_{kum}	P/kPa	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	11.400	0.990	1.000	0.
0.0508	11.536	0.991	1.000	-1.
0.1594	11.848	0.993	1.000	-4.
0.2532	12.114	0.994	0.999	-6.
0.3489	12.386	0.996	0.999	-7.
0.4477	12.673	0.997	0.998	-8.
0.5004	12.823	0.997	0.997	-8.
0.4913	12.815	0.997	0.998	-8.
0.5476	12.999	0.998	0.997	-8.
0.6457	13.280	0.999	0.996	-7.
0.7424	13.565	0.999	0.994	-6.
0.8415	13.860	1.000	0.993	-4.
0.9488	14.185	1.000	0.991	-2.
1.0000	14.343	1.000	0.990	0.

Tablica D1.9. Równowaga ciecż - para dla układu kumen - propylo-
benzen w temperaturze 373.15 K

x_{kum}	P/kPa	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	16.636	0.990	1.000	0.
0.0509	16.830	0.991	1.000	-2.
0.1594	17.253	0.993	1.000	-4.
0.2533	17.622	0.994	0.999	-6.
0.3490	17.989	0.996	0.999	-7.
0.4478	18.377	0.997	0.998	-8.
0.5005	18.595	0.997	0.997	-8.
0.4914	18.587	0.997	0.998	-8.
0.5477	18.817	0.998	0.997	-8.
0.6458	19.223	0.999	0.996	-7.
0.7425	19.602	0.999	0.994	-6.
0.8416	20.011	1.000	0.993	-4.
0.9488	20.448	1.000	0.991	-2.
1.0000	20.680	1.000	0.990	0.

Tablica D1.10. Równowaga ciecż - para dla układu kumen - propylo-
benzen w temperaturze 383.15 K

x_{kum}	P/kPa	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	23.712	0.990	1.000	0.
0.0509	23.976	0.991	1.000	-2.
0.1595	24.540	0.993	1.000	-4.
0.2533	25.038	0.994	0.999	-6.
0.3491	25.533	0.996	0.999	-7.
0.4915	26.325	0.997	0.998	-8.
0.5478	26.625	0.998	0.997	-8.
0.6458	27.178	0.999	0.996	-7.
0.7425	27.689	0.999	0.994	-6.
0.8416	28.245	1.000	0.993	-4.
0.9488	28.829	1.000	0.991	-2.
1.0000	29.152	1.000	0.990	0.

Tablica D1.11. Równowaga ciecz - para dla układu kumen - butylo-
benzen w temperaturze 373.15 K

x_{kum}	P/kPa	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	7.392	1.006	1.000	0.
0.0410	7.914	1.005	1.000	1.
0.1354	9.176	1.004	1.000	2.
0.2681	10.956	1.003	1.000	4.
0.3414	11.966	1.002	1.001	4.
0.4384	13.231	1.002	1.001	4.
0.4970	14.029	1.001	1.001	4.
0.7480	17.393	1.000	1.003	3.
0.8477	18.732	1.000	1.004	2.
0.9497	20.081	1.000	1.005	1.
1.0000	20.745	1.000	1.006	0.

Tablica D1.12. Równowaga ciecz - para dla układu kumen - butylo-
benzen w temperaturze 383.15 K

x_{kum}	P/kPa	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	10.934	1.005	1.000	0.
0.0412	11.661	1.005	1.000	1.
0.1359	13.402	1.004	1.000	2.
0.2687	15.793	1.003	1.000	3.
0.3420	17.146	1.002	1.001	4.
0.4389	18.930	1.002	1.001	4.
0.4885	19.899	1.001	1.001	4.
0.5483	20.982	1.001	1.002	4.
0.6454	22.756	1.001	1.002	4.
0.7482	24.634	1.000	1.003	3.
0.8478	26.469	1.000	1.004	2.
0.9498	28.323	1.000	1.005	1.
1.0000	29.238	1.000	1.005	0.

Tablica D1.13. Równowaga ciecz - para dla układu kumen - pseudo-kumen w temperaturze 373.15 K

x_{kum}	P/kPa	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	11.746	1.021	1.000	0.
0.0362	12.077	1.019	1.000	2.
0.1260	12.910	1.016	1.000	7.
0.2424	13.980	1.012	1.001	12.
0.3419	14.876	1.009	1.002	14.
0.4419	15.781	1.006	1.004	16.
0.5483	16.705	1.004	1.006	16.
0.5730	16.950	1.004	1.007	15.
0.6606	17.684	1.002	1.009	14.
0.7448	18.430	1.001	1.011	12.
0.7853	18.780	1.001	1.013	11.
0.8708	19.535	1.000	1.016	7.
0.9518	20.230	1.000	1.019	3.
1.0000	20.675	1.000	1.021	0.

Tablica D1.14. Równowaga ciecz - para dla układu kumen - pseudo-kumen w temperaturze 383.15 K

x_{kum}	P/kPa	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	16.984	1.021	1.000	0.
0.0363	17.452	1.020	1.000	2.
0.1262	18.572	1.016	1.000	7.
0.2426	20.031	1.012	1.001	12.
0.3422	21.242	1.009	1.002	15.
0.4422	22.489	1.007	1.004	17.
0.5486	23.752	1.004	1.006	17.
0.5732	24.086	1.004	1.007	16.
0.6609	25.117	1.002	1.009	15.
0.7450	26.103	1.001	1.012	13.
0.7854	26.574	1.001	1.013	11.
0.8709	27.607	1.000	1.016	8.
0.9518	28.568	1.000	1.019	3.
1.0000	29.155	1.000	1.021	0.

Tablica D1.15. Równowaga ciecz - para dla układu kumen - metylocykloheksan w temperaturze 373.15 K

x_{kum}	P/kPa	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	98.782	1.193	1.000	0.
0.0443	95.414	1.171	1.000	23.
0.1615	86.686	1.121	1.005	71.
0.2746	78.387	1.083	1.015	102.
0.3762	70.912	1.057	1.027	116.
0.4642	64.359	1.039	1.039	120.
0.5257	59.703	1.030	1.049	118.
0.4929	62.192	1.035	1.044	120.
0.5671	56.525	1.024	1.056	115.
0.6684	48.588	1.013	1.075	101.
0.7686	40.476	1.006	1.094	78.
0.8667	32.255	1.002	1.114	49.
0.9603	24.153	1.000	1.133	16.
1.0000	20.641	1.000	1.141	0.

Dodatek 2. Wyniki pomiarów zależności objętości cieczy od ciśnienia

Tablica D2.1. Gęstości i objętości molowe badanych układów pod ciśnieniem atmosferycznym.

Układ	T/K	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	$V/cm^3 \cdot mol^{-1}$
Kumen	318.15	0.84045	143.014
	333.15	0.82740	145.269
Toluen	318.15	0.84348	109.240
	333.15	0.82919	111.123
Etylobenzen	318.15	0.84492	125.656
	333.15	0.83138	127.702
Propylobenzen	318.15	0.84081	142.953
	333.15	0.82805	145.155
Butylobenzen	318.15	0.84008	159.774
	333.15	0.82785	162.134

Tablica D2.2. Wyniki pomiarów zależności objętości cieczy od ciśnienia dla kumenu

Temperatura 318.15 K		Temperatura 333.15 K	
P/kPa	$V/cm^3 \cdot mol^{-1}$	P/kPa	$V/cm^3 \cdot mol^{-1}$
101.3	143.014	101.3	145.266
362.9	142.976	366.4	145.222
875.6	142.903	916.9	145.134
1393.2	142.829	1.375.4	145.060
1886.1	142.760	1.876.0	144.981
2427.1	142.684	2.373.1	144.902
2881.4	142.621	2.903.3	144.819
3446.9	142.543	3.341.2	144.751
4170.5	142.444	4.202.7	144.619
4969.5	142.336	4.982.6	144.500

Tablica D2.3. Wyniki pomiarów zależności objętości cieczy od ciśnienia dla toluenu

Temperatura 318.15 K		Temperatura 333.15 K	
P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹	P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹
101.3	109.240	101.3	111.123
376.9	109.209	369.9	111.087
856.5	109.153	865.1	111.022
1603.6	109.068	1348.1	110.959
2363.1	108.983	1899.4	110.880
3104.5	108.899	2373.9	110.826
3862.1	108.815	3026.3	110.744
4923.3	108.699	3684.5	110.661
		4313.4	110.582
		4967.0	110.501

Tablica D2.4. Wyniki pomiarów zależności objętości cieczy od ciśnienia dla etylobenzenu

Temperatura 318.15 K		Temperatura 333.15 K	
P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹	P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹
101.3	125.656	101.3	127.702
405.7	125.618	400.5	127.660
898.6	125.556	894.6	127.590
1389.7	125.495	1390.2	127.520
1889.3	125.433	1886.3	127.451
2381.9	125.373	2387.2	127.381
2886.5	125.311	2887.2	127.312
3386.5	125.251	3388.5	127.244
4202.7	125.153	4191.4	127.135
5029.3	125.054	4998.5	127.026

Tablica D2.5. Wyniki pomiarów zależności objętości cieczy od ciśnienia dla propylobenzenu

Temperatura 318.15 K		Temperatura 333.15 K	
P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹	P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹
101.3	142.953	101.3	145.155
370.4	142.915	412.5	145.107
849.5	142.849	906.1	145.030
1373.7	142.777	1400.3	144.953
1887.3	142.706	1903.4	144.875
2372.9	142.640	2425.9	144.795
2891.8	142.570	2900.1	144.723
3376.9	142.505	3386.5	144.650
4240.3	142.390	4214.1	144.526
5024.8	142.286	4946.3	144.417

Tablica D2.6. Wyniki pomiarów zależności objętości cieczy od ciśnienia dla butylobenzenu

Temperatura 318.15 K		Temperatura 333.15 K	
P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹	P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹
101.3	159.774	101.3	162.134
374.9	159.732	409.0	162.082
893.9	159.655	894.1	162.001
1370.7	159.585	1395.3	161.918
1888.8	159.509	1888.6	161.836
2380.1	159.437	2451.7	161.744
2859.3	159.368	2895.0	161.672
3469.1	159.280	3484.2	161.577
4211.0	159.173	4243.1	161.455
5036.1	159.056	4989.9	161.336

Tablica D2.7. Wyniki pomiarów zależności objętości cieczy od ciśnienia dla układu kumen - toluen (ułamek molowy kumenu 0.5128)

Temperatura 318.15 K		Temperatura 333.15 K	
P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹	P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹
101.3	126.519	101.3	128.610
401.2	126.480	369.9	128.570
898.9	126.416	913.1	128.491
1401.8	126.352	1406.3	128.420
1897.1	126.289	1907.9	128.348
2400.2	126.226	2400.0	128.277
2872.6	126.166	2902.1	128.206
3391.0	126.101	3396.6	128.136
4199.7	126.001	4200.0	128.023
5000.8	125.903	5006.1	127.911

Tablica D2.8. Wyniki pomiarów zależności objętości cieczy od ciśnienia dla układu kumen - etylobenzen (ułamek molowy kumenu 0.4714)

Temperatura 318.15 K		Temperatura 333.15 K	
P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹	P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹
101.3	133.843	101.3	135.984
398.0	133.803	381.9	135.942
902.1	133.736	887.6	135.865
1394.2	133.671	1395.3	135.790
1899.1	133.605	1894.6	135.716
2396.5	133.540	2378.4	135.644
2889.0	133.476	2878.2	135.571
3388.0	133.412	3367.4	135.500
4187.9	133.309	4183.1	135.382
5030.1	133.202	4936.7	135.274

Tablica D2.9. Wyniki pomiarów zależności objętości cieczy od ciśnienia dla układu kumen - propylobenzen ułamek molowy kumenu 0.5027)

Temperatura 318.15 K		Temperatura 333.15 K	
P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹	P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹
101.3	142.988	101.3	145.227
381.9	142.949	401.7	145.180
413.0	142.945	914.1	145.098
903.1	142.876	1405.3	145.021
1325.3	142.817	1896.4	144.944
1843.7	142.745	2402.5	144.865
2352.0	142.675	2882.5	144.791
2851.0	142.607	3445.1	144.705
3361.3	142.537	4185.1	144.592
4178.8	142.427	4990.9	144.470
5020.5	142.314		

Tablica D2.10. Wyniki pomiarów zależności objętości cieczy od ciśnienia dla układu kumen - butylobenzenu (ułamek molowy kumenu 0.4834)

Temperatura 318.15 K		Temperatura 333.15 K	
P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹	P/kPa	V/cm ³ ·mol ⁻¹
101.3	151.679	101.3	153.977
413.5	151.633	396.0	153.928
889.1	151.564	885.6	153.848
1372.2	151.495	1387.0	153.767
1887.6	151.421	1882.8	153.687
2386.4	151.349	2391.4	153.605
2875.7	151.280	2877.2	153.528
3377.4	151.209	3414.7	153.443
4175.0	151.098	4253.9	153.311
5015.7	150.980	5010.6	153.193

Dodatek 3. Wzory dla wybranych równań stanu

1. Równanie Penga - Robinsona (PR)

Ciśnienie

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V \cdot (V+b) + b \cdot (V-b)}$$

$$b = b_c = 0.07780 \cdot R \cdot T_c / P_c$$

$$a_c = 0.45724 \cdot R^2 \cdot T_c^2 / P_c$$

$$a = \alpha \cdot a_c$$

$$\alpha = [1 + m \cdot (1 - (T_r)^{1/2})^2]$$

$$m = 0.37464 + 1.5422 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2$$

Wielomian względem współczynnika ściśliwości

$$Z^3 - (1-B) \cdot Z^2 + (A - 3 \cdot B^2 - 2 \cdot B) \cdot Z - (A \cdot B - B^2 - B^3) = 0$$

$$A = \frac{a \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad B = \frac{a \cdot P}{R \cdot T} \quad Z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

Współczynnik lotności dla czystej substancji

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z-B) + \frac{A}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot B} \cdot \ln \left[\frac{Z+B \cdot (1-\sqrt{2})}{Z+B \cdot (1+\sqrt{2})} \right]$$

Reguły mieszania

$$a = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad ; \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot (a_i \cdot a_j)^{1/2}$$

$$b = \sum_i x_i \cdot b_i$$

Współczynnik lotności składnika i w mieszaninie

$$\ln \hat{\phi}_k = b_k \cdot (Z-1)/b - \ln(Z-B) + \frac{A}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot B} \cdot \left[\frac{2 \cdot \sum x_i \cdot a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right] \cdot \ln \left[\frac{Z+B \cdot (1-\sqrt{2})}{Z+B \cdot (1+\sqrt{2})} \right]$$

Drugi współczynnik wirialny dla czystej substancji

$$B = b - \frac{a}{R \cdot T}$$

Pochodna ciśnienia po objętości

$$\left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T = - \frac{R \cdot T}{(V-b)^2} + \frac{2 \cdot a \cdot (v+b)}{(V^2+2 \cdot b \cdot V-b^2)^2}$$

2. Równanie Schmidta - Wenzla (SW)

Ciśnienie

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V^2 + u \cdot b \cdot V + w \cdot b^2}$$

$$u + w = 1, \quad w = -3 \cdot \omega$$

$$b = b_c = \Omega_b(\omega) \cdot R \cdot T_c / P_c$$

$$a_c = \Omega_a(\omega) \cdot R^2 \cdot T_c^2 / P_c$$

$$\Omega_b = \beta_c \cdot \xi_c, \quad \Omega_a = (1 - \xi_c \cdot [1 - \beta_c])^3$$

$$\xi_c = \frac{1}{3 \cdot (1 + \beta_c \cdot \omega)}$$

Natomiast β_c otrzymuje się rozwiązując równanie:

$$(6 \cdot \omega + 1) \cdot \beta_c^3 + 3 \cdot \beta_c^2 + 3 \cdot \beta_c - 1 = 0 \quad (D3.1)$$

Jeśli równanie (D3.1) ma więcej niż jeden pierwiastek to wybiera się najmniejszy dodatni (zachodzi to gdy $\omega < -0.057$).

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T_r, \kappa)$$

$$\alpha(T_r, \kappa) = \left[1 + \kappa(T_r, \kappa) \cdot (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2$$

$$\kappa(T_r, \kappa) = \begin{cases} \kappa_o + (5 \cdot T_r - 3 \cdot \kappa_o - 1)^2 / 70 & \text{dla } T_r \leq 1 \\ \kappa_o + (4 - 3 \cdot \kappa_o - 1)^2 / 70 & \text{dla } T_r > 1 \end{cases}$$

$$\kappa_o = 0.465 + 1.347 \cdot \omega - 0.528 \cdot \omega^2$$

Wielomian względem współczynnika ściśliwości

$$Z^3 - [1 - B \cdot (u - 1)] \cdot Z^2 + [A + B^2 \cdot (w - u) - u \cdot B] \cdot Z - (A \cdot B + w \cdot B^2 + u \cdot B^3) = 0$$

$$A = \frac{a \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad B = \frac{a \cdot P}{R \cdot T} \quad Z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

Współczynnik lotności dla czystej substancji

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) + \frac{A}{B \cdot \sqrt{u^2 - 4 \cdot w}} \cdot \ln \frac{2 \cdot Z + B \cdot \sqrt{u^2 - 4 \cdot w}}{2 \cdot Z + B \cdot \sqrt{u^2 - 4 \cdot w}}$$

Drugi współczynnik wirialny dla czystej substancji

$$B = b - \frac{a}{R \cdot T}$$

Pochodna ciśnienia po objętości

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{R \cdot T}{(V - b)^2} + \frac{a \cdot (2 \cdot v + u \cdot b)}{(V^2 + u \cdot b \cdot V + w \cdot b^2)^2}$$

3. Równanie Fullera (F)

Ciśnienie

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V \cdot (V + c \cdot b)}$$

$\beta_c = b/V_c$ dla temperatury krytycznej

$$c(\beta) = \left[\sqrt{\frac{1-3}{\beta-4}} - \frac{3}{2} \right] / \beta$$

$$b = \Omega_b(\beta) \cdot R \cdot T_c / P_c, \quad \Omega_b(\beta) = \beta \cdot \frac{(1-\beta) \cdot (2+c \cdot \beta) - (1+c \cdot \beta)}{(2+c \cdot \beta) \cdot (1-\beta)^2}$$

$$a(T) = \Omega_a(\beta) \cdot \alpha(T) \cdot R^2 \cdot T_c^2 / P_c, \quad \Omega_a(\beta) = \frac{(1+c \cdot \beta)^2 \cdot \Omega_b(\beta)}{\beta \cdot (1-\beta)^2 \cdot (2+c \cdot \beta)}$$

$$\alpha(T) = \left[1 + q(\beta) \cdot (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2$$

$$q(\beta) = (\beta/0.26)^{1/4} \cdot m$$

$$m = 0.480 + 1.574 \cdot \omega - 0.176 \cdot \omega^2$$

$$Z_c = \frac{P_c \cdot V_c}{R \cdot T_c} = \frac{(1-\beta_c) \cdot (2+c_c \cdot \beta_c) - (1+c_c \cdot \beta_c)}{(2+c_c \cdot \beta_c) \cdot (1-\beta_c)^2} \quad (D3.2)$$

$$\beta = \beta_c + (\beta_o - \beta_c) \cdot \left[\frac{2}{1 + \exp[\Theta \cdot (T_r - 1)]} - 1 \right]$$

Przy czym β_c wyznacza się z równania (D3.2).

$$\beta_o / \beta_c = 7.7880 - 36.8316 \cdot Z_c + 50.7061 \cdot Z_c^2$$

$$\Theta = 10.9356 + 0.0285 \cdot \bar{P}$$

$$\bar{P} = \sigma^{1/4} \cdot M - \text{parachora}$$

σ - napięcie powierzchniowe

M - masa molowa

Wielomian względem współczynnika ściśliwości

$$Z^3 - [B \cdot (c-1) - 1] \cdot Z^2 + [A - c \cdot B \cdot (B+1)] \cdot Z - A \cdot B = 0$$

$$A = \frac{a \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad B = \frac{a \cdot P}{R \cdot T} \quad Z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

Współczynnik lotności dla czystej substancji

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z-B) + \frac{A}{c \cdot B} \cdot \ln \frac{Z+c \cdot B}{Z}$$

Drugi współczynnik wirialny dla czystej substancji

$$B = b - \frac{a}{R \cdot T}$$

Pochodna ciśnienia po objętości

$$\left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T = - \frac{R \cdot T}{(V-b)^2} + \frac{a \cdot (2 \cdot V + c \cdot b)}{(V^2 + c \cdot b \cdot V)^2}$$

4. Równanie Yu - Lu (YL)

Ciśnienie

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V \cdot (V+c) + b \cdot (3 \cdot V+c)}$$

$$a = \alpha(T_r, \omega) \cdot \Omega_{ac}(\omega) \cdot R^2 \cdot T_c^2 / P_c$$

$$\Omega_{ac}(\omega) = 0.468630 - 0.0378304 \cdot \omega + 0.00751969 \cdot \omega^2$$

$$\lg \alpha = M(\omega) \cdot (A_0 + A_1 \cdot T_r + A_2 \cdot T_r^2) \cdot (1 - T_r)$$

Dla $\omega \leq 0.49$

$$M(\omega) = 0.406846 + 1.87907 \cdot \omega - 0.792636 \cdot \omega^2 + 0.737519 \cdot \omega^3$$

$$A_0 = 0.530843; A_1 = -0.39244; A_2 = 0.26507$$

Dla $0.49 \leq \omega \leq 1.0$

$$M(\omega) = 0.581981 - 0.171416 \cdot \omega + 1.84441 \cdot \omega^2 -$$

$$1.19047 \cdot \omega^3$$

$$A_0 = 0.79355; A_1 = -0.53409; A_2 = 0.37273$$

$$b = \Omega_{bc}(\omega) \cdot R \cdot T_c / P_c$$

$$\Omega_{bc}(\omega) = 0.0892828 - 0.0340903 \cdot \omega - 0.00518289 \cdot \omega^2$$

$$c = \Omega_{cc}(\omega) \cdot R \cdot T_c / P_c$$

$$\Omega_{cc}(\omega) = w \cdot \Omega_{bc}(\omega)$$

$$u = 1.70083 + 0.648463 \cdot \omega + 0.895926 \cdot \omega^2$$

$$u - w = 3 \Rightarrow w = u - 3$$

Wielomian względem współczynnika ściśliwości

$$Z^3 - (C+2 \cdot B-1) \cdot Z^2 + [A-C-3 \cdot B \cdot (B+1)] \cdot Z - B \cdot [C \cdot (B+1)+A] = 0$$

$$A = \frac{a \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad C = \frac{c \cdot P}{R \cdot T} \quad Z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

Współczynnik lotności dla czystej substancji

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z-B) + \frac{A}{X} \cdot \ln \left[\frac{2 \cdot Z+C-X}{2 \cdot Z+C+X} \right]$$

$$\text{gdzie } X = \sqrt{B \cdot (9 \cdot B+8 \cdot C)+C^2}$$

Reguły mieszania

$$a = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad ; \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot (a_i \cdot a_j)^{1/2}$$

$$b = \sum_i x_i \cdot b_i \quad c = \sum_i x_i \cdot c_i$$

Współczynnik lotności składnika i w mieszaninie

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{V-b} + \ln \frac{V}{V-b} - \ln Z + \frac{a}{R \cdot T \cdot A^2} \times$$

$$\frac{(b_1 \cdot c + b \cdot c_1) \cdot (2 \cdot V + 3 \cdot b + c) - (3 \cdot b_1 + c_1) \cdot (3 \cdot b \cdot V + c \cdot V + 2 \cdot b \cdot c)}{V^2 + (3 \cdot b + c) \cdot V + b \cdot c} +$$

$$\frac{2 \cdot \sum_j x_j \cdot a_{j1} + a \cdot [2 \cdot b_1 \cdot c + 2 \cdot b \cdot c_1 - (3 \cdot b + c) \cdot (3 \cdot b_1 + c_1)] / A^2}{R \cdot T \cdot A} \times$$

$$\ln \frac{2 \cdot V + (3 \cdot b + c) - A}{2 \cdot V + (3 \cdot b + c) + A}$$

gdzie $A = \sqrt{8b^2 + (b+c)^2}$

Drugi współczynnik wirialny dla czystej substancji

$$B = b - \frac{a}{R \cdot T}$$

Pochodna ciśnienia po objętości

$$\left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T = - \frac{R \cdot T}{(V-b)^2} + \frac{a \cdot (2 \cdot v + c + 3 \cdot b)}{(V^2 + (c + 3 \cdot b) \cdot V - b \cdot c)^2}$$

5. Równanie "Cubic Chain Of Rotators" (CCOR)

Ciśnienie

$$P = \frac{R \cdot T}{V} \cdot \left[\frac{V + 0.77 \cdot b}{V - 0.42 \cdot b} + \frac{0.055 \cdot b \cdot C^R}{V - 0.42 \cdot b} \right] - \frac{a(T)}{V \cdot (V+c)} - \frac{b \cdot d}{V \cdot (V+c) \cdot (V - 0.42 \cdot b)}$$

$$a = \alpha \cdot \Omega_a \cdot R^2 \cdot T_c^2 / P_c$$

$$b = \Omega_b \cdot R \cdot T_c / P_c$$

$$c = \gamma \cdot \Omega_c \cdot R \cdot T_c / P_c$$

$$d = \Omega_d \cdot R^2 \cdot T_c^2 / P_c$$

$$\Omega_b = 0.4756 - 3.396 \cdot Z_c + 8.236 \cdot Z_c^2$$

$$\Omega_c = 0.42 \cdot \Omega_b + 1.0 - 3.0 \cdot Z_c$$

$$\Omega_a = 0.42 \cdot \Omega_b \cdot \Omega_c + \Omega_c + (0.77 + - 0.055 \cdot C^R) \cdot \Omega_b + 3.0 \cdot Z_c^2$$

$$\Omega_d = [(0.77 + - 0.055 \cdot C^R) \cdot \Omega_b \cdot \Omega_c + 0.42 \cdot \Omega_a \cdot \Omega_b - Z_c^3] / \Omega_b$$

$$Z_c = 0.291 - 0.08 \cdot \omega$$

$$C^R = \begin{cases} 24.863 \cdot \omega - 33.368 \cdot \omega^2 + 57.266 \cdot \omega^3 & \text{dla } \omega \geq 0 \\ 0 & \text{dla } \omega < 0 \end{cases}$$

$$\gamma = \exp \left[C_1 \cdot \left(1 - T_r^{C_1} \right) \right]$$

$$C_1 = 7.04333 - 5.00422 \cdot \omega + 1.88597 \cdot \omega^2$$

Drugi współczynnik wirialny dla czystej substancji

$$B = b - \frac{a}{R \cdot T}$$

6. Równanie "Perturbed Hard Chain Theory" (PHCT)

Cisnienie

$$P = \frac{R \cdot T}{v} + \frac{R \cdot T}{v} \cdot c \cdot \frac{4 \cdot (\tau/\tilde{v}) - 2 \cdot (\tau/\tilde{v})^2}{(1 - \tau/\tilde{v})^3} + \frac{R \cdot T}{v} \cdot \tilde{v} \cdot c \cdot \sum_{n,m} \frac{m \cdot A_{nm}}{\tilde{T}^n \cdot \tilde{v}^{m+1}}$$

$$\tau = \pi \cdot \sqrt{2} / 6 \cong 0.7405$$

V - objętość układu złożonego z N cząstek

$v = V/n$ - objętość molowa; $n = N/N_A$

$$\tilde{v} = \frac{v}{N_A \cdot r \cdot v^*}$$

$$\tilde{T} = T/T^*; \quad T^* = \frac{\epsilon \cdot q}{c \cdot k}$$

Współczynnik lotności dla czystej substancji

$$\ln \phi = c \cdot \frac{8 \cdot (\tau/\tilde{v}) - 9 \cdot (\tau/\tilde{v})^2 + 3 \cdot (\tau/\tilde{v})^3}{(1 - \tau/\tilde{v})^3} + c \cdot \sum_{n,m} \frac{A_{nm}}{\tilde{T}^n \cdot \tilde{v}^m} + c \cdot \sum_{n,m} \frac{m \cdot A_{nm}}{\tilde{T}^n \cdot \tilde{v}^m} - \ln Z$$

Drugi współczynnik wirialny dla czystej substancji

$$B = c \cdot v_{\text{mol}}^* \cdot (4 \cdot \tau + A_{11}/\tilde{T} + A_{21}/\tilde{T}^2 + A_{31}/\tilde{T}^3 + A_{41}/\tilde{T}^4)$$

gdzie $v_{\text{mol}}^* = N_A \cdot r \cdot v^*$

Pochodna ciśnienia po objętości

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{R \cdot T}{v^2} \cdot Z + \frac{R \cdot T}{v} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T = \frac{c}{v_{\text{mol}}^*} \cdot \left[\frac{(\tau/\tilde{v})^2 - 2 \cdot (\tau/\tilde{v}) - 2}{(1 - \tau/\tilde{v})^4} \cdot \frac{2 \cdot \tau}{\tilde{v}^2} - \sum_{n,m} \frac{m^2 \cdot A_{nm}}{\tilde{T}^n \cdot \tilde{v}^{m+1}} \right]$$

7. Równanie "Chain Of Rotators" (COR)

Ciśnienie

$$P = \frac{R \cdot T}{v} + \frac{R \cdot T}{v} \cdot \frac{4 \cdot (\tilde{v}/\tau)^2 - 2 \cdot (\tilde{v}/\tau)}{(\tilde{v}/\tau - 1)^3} + \frac{R \cdot T}{v} \cdot \frac{c \cdot (\alpha - 1)}{2} \times$$

$$\left[\frac{3 \cdot (\tilde{v}/\tau)^2 + 3 \cdot \alpha \cdot (\tilde{v}/\tau) - (\alpha + 1)}{(\tilde{v}/\tau - 1)^3} \right] +$$

$$\frac{R \cdot T}{v} \cdot \left[1 + c \cdot (B_0 + B_1/\tilde{T} + B_2 \cdot \tilde{T})/2 \right] \cdot \sum_{n,m} \frac{m \cdot A_{nm}}{\tilde{T}^n \cdot \tilde{v}^m}$$

$$\tau = \pi \cdot \sqrt{2}/6 \cong 0.7405$$

V - objętość układu złożonego z N cząstek

$v = V/n$ - objętość molowa; $n = N/N_A$

$$\tilde{v} = \frac{v}{v_0}; \quad \tilde{T} = T/T^*; \quad T^* = \frac{\epsilon \cdot q}{c \cdot k}$$

Współczynnik lotności dla czystej substancji

$$\ln\phi = \frac{4 \cdot (\tilde{v}/\tau)^2 - 3}{(\tilde{v}/\tau - 1)^2} - \frac{c \cdot (\alpha - 1)}{2} \cdot \left[(\alpha + 1) \cdot \ln \frac{\tilde{v}/\tau}{\tilde{v}/\tau - 1} - \frac{(\alpha + 4) \cdot \tilde{v}/\tau - 3}{(\tilde{v}/\tau - 1)^3} \right] +$$

$$\left[1 + c \cdot (B_0 + B_1/\tilde{T} + B_2 \cdot \tilde{T})/2 \right] \cdot \sum \frac{A_{nm}}{\tilde{T}^n \cdot \tilde{v}^m} + (Z - 1) - \ln Z$$

Reguły mieszania

$$u_m \cdot V_{0m} = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot u_{ij} \cdot V_{0ij}$$

$$u_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot (u_i \cdot u_j)^{1/2}$$

$$V_{0ij} = (V_{0i} + V_{0j})/2$$

$$c_m = \sum_i x_i \cdot c_i$$

$$T_m^* = \frac{-(1 + B_0 \cdot c_m/2) + \left[(1 + B_0 \cdot c_m/2)^2 + 4 \cdot B_1 \cdot c_m \cdot (u/k \cdot T - B_2 \cdot c_m/2)/2 \right]^{1/2}}{c_m \cdot B_1/T}$$

Współczynnik lotności składnika i w mieszaninie

$$\ln\hat{\phi}_i = -\ln Z + \frac{4 \cdot (\tilde{v}/\tau) - 3}{(\tilde{v}/\tau - 1)^2} - \frac{c_i \cdot (\alpha - 1)}{2} \times$$

$$\left[(\alpha + 1) \cdot \ln \left[\frac{\tilde{v}/\tau}{\tilde{v}/\tau - 1} \right] - \frac{(\alpha + 4) \cdot \tilde{v}/\tau - 3}{(\tilde{v}/\tau - 1)^2} \right] +$$

$$\left[1 + c_i \cdot (B_0 + B_1/\tilde{T} + B_2 \cdot \tilde{T})/2 \right] \cdot \sum_{n,m} \frac{A_{nm}}{\tilde{T}^n \cdot \tilde{v}^m} + (Z - 1) \cdot V_{0i}/V_{0m}$$

$$\left\{ (c_m/2) \cdot (-B_1/\tilde{T} + B_2 \cdot \tilde{T}) \cdot \sum_{n,m} \frac{A_{nm}}{\tilde{T}^n \cdot \tilde{v}^m} - \right.$$

Wielkości R_0 , S_0 , V_0 określone są przez geometrię cząsteczki.

Parametrami dobieranymi są: a , d .

Współczynnik lotności dla czystej substancji

$$\ln\phi = (Z-1) - \ln Z - \left[1 - \frac{R^* \cdot S^* \cdot N_A}{3 \cdot v^*}\right] \cdot \left[1 + \frac{R^* \cdot S^* \cdot N_A}{3 \cdot v^*}\right] \cdot \ln \frac{v - v^*}{v} +$$

$$R^* \cdot S^* \cdot N_A \cdot \left[1 + \frac{R^* \cdot S^* \cdot N_A}{9 \cdot v^*}\right] \cdot \frac{1}{v - v^*} + \frac{(R^* \cdot S^* \cdot N_A)^2}{9} \cdot \frac{1}{(v - v^*)^2} - \frac{a}{R \cdot T \cdot v}$$

Drugi współczynnik wirialny dla czystej substancji

$$B = v^* + R^* \cdot S^* \cdot N_A - a/(R \cdot T)$$

$$\left[1 + c_1 \cdot (B_0 + B_1/\tilde{T} + B_2 \cdot \tilde{T})/2 \right] \cdot \sum_{n,m} \frac{n \cdot A_{nm}}{\tilde{T}^n \cdot \tilde{V}^m} \times$$

$$\frac{1 + c_1 \cdot (B_0 + B_1/\tilde{T} + B_2 \cdot \tilde{T})/2 - \tilde{T} \cdot \left[2 \cdot \sum_j x_j \cdot \frac{u_{1j} \cdot V_{01j}}{k \cdot T} - \frac{u_m \cdot V_{0m}}{k \cdot T} \right] / V_{0m}}{1 + c_m \cdot (B_0 + 2 \cdot B_1/\tilde{T})/2}$$

Drugi współczynnik wirialny dla czystej substancji

$$B = v_0 \cdot \tau \cdot \left[4 + \frac{3 \cdot c \cdot (\alpha - 1)}{2} \right] + v_0 \cdot \left[1 + c \cdot (B_0 + B_1/\tilde{T} + B_2 \cdot \tilde{T})/2 \right] \cdot \sum_n \frac{A_{nm}}{\tilde{T}^n}$$

Pochodna ciśnienia po objętości

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{R \cdot T}{v^2} \cdot Z + \frac{R \cdot T}{v} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\tau \cdot v_0} \cdot \left[\frac{2 - 4 \cdot \tilde{v}/\tau - 4 \cdot (\tilde{v}/\tau)^2}{(\tilde{v}/\tau - 1)^4} + \frac{c \cdot (\alpha - 1)}{2} \cdot \frac{3 - 6 \cdot (\alpha + 1) \cdot \tilde{v}/\tau - 3 \cdot (\tilde{v}/\tau)^2}{(\tilde{v}/\tau - 1)^4} \right] -$$

$$\left[1 + c \cdot (B_0 + B_1/\tilde{T} + B_2 \cdot \tilde{T})/2 \right] \cdot \frac{1}{v_0} \cdot \sum_{n,m} \frac{m^2 \cdot A_{nm}}{\tilde{T}^n \cdot \tilde{V}^{m+1}}$$

8. Równanie Boublika - Aldera - Chena - Kręglewskiego

Ciśnienie

$$P = \frac{1 + (3 \cdot \alpha - 2) \cdot y + (3 \cdot \alpha^2 - 3 \cdot \alpha + 1) \cdot y^2 - \alpha^2 \cdot y^3}{(1 - y)^3} + \sum_{n,m} m \cdot D_{nm} \cdot \left(\frac{u}{k \cdot T} \right)^n \cdot \left(\frac{v^0}{v} \right)^m$$

$$y = 0.74048 \cdot v^0/v$$

v - objętość molowa

v⁰ - molowa objętość najgęstszego upakowania cząsteczek

$$v^0 = v^{00} \left[1 - C \cdot \exp \left[- \frac{3 \cdot u^0}{k \cdot T} \right] \right]^3; \quad C = 0.12$$

$$u/k = u^0 \cdot \left[1 + \frac{\eta}{k \cdot T} \right] / k; \quad \eta = 0 \text{ dla cząsteczek kulistych oraz}$$

$$\eta = 0.6 \cdot \omega \cdot T_c \text{ dla cząsteczek niesymetrycznych}$$

Parametrami dobieranymi są: v^{00} , α , u^0/k .

Współczynnik lotności dla czystej substancji

$$\ln \phi = (\alpha^2 - 1) \cdot \ln(1-y) + \frac{(\alpha^2 + 3 \cdot \alpha) \cdot y - 3 \cdot \alpha \cdot y^2}{(1-y)^2} + \sum_{n,m} D_{nm} \cdot \left(\frac{u}{k \cdot T} \right)^n \cdot \left(\frac{v^0}{v} \right)^m$$

$$+ (Z-1) - \ln Z$$

Pochodna ciśnienia po objętości

$$\left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T = - \frac{R \cdot T}{v^2} \cdot \left[Z + \left[- v \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T \right] \right]$$

$$- v \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T = \frac{(3 \cdot \alpha + 1) \cdot y + 2 \cdot (3 \cdot \alpha^2 - 1) \cdot y^2 - (3 \cdot \alpha - 1) \cdot y^3}{(1-y)^4} +$$

$$\sum_{n,m} m^2 \cdot D_{nm} \cdot \left(\frac{u}{k \cdot T} \right)^n \cdot \left(\frac{v^0}{v} \right)^m$$

9. Równanie Boublika - Kohlera - Svejdya

Ciśnienie

$$P = R \cdot T \cdot \left[\frac{1}{v - v^*} + \frac{R^* \cdot S^* \cdot N_A}{(v - v^*)^2} + (R^* \cdot S^* \cdot N_A)^2 \cdot \frac{3 \cdot v - v^*}{9 \cdot v \cdot (v - v^*)^3} \right] - \frac{a}{v^2}$$

$$R^* = (2 \cdot \pi \cdot d + R_0) / (2 \cdot \pi)$$

$$S^* = \pi \cdot d^2 + R_0 \cdot d + S_0$$

$$v^* = \pi \cdot d^3 / 6 + R_0 \cdot d^2 / 4 + S_0 \cdot d / 2 + V_0$$

Dodatek 4. Stosowane pomocnicze algorytmy numeryczne

1. Metoda Newtona wyznaczania zera funkcji jednej zmiennej

$$x^{n+1} = x^n - \frac{f^n}{f',n}$$

gdzie:

- x - zmienna niezależna
- f - wartość funkcji w punkcie x
- f' - wartość pochodnej funkcji f w punkcie x
- n=0,1,... - numer iteracji

2. Metoda siecznych wyznaczania zera funkcji jednej zmiennej

$$x^{n+1} = x^n - f^n \cdot \frac{x^n - x^{n-1}}{f^n - f^{n-1}}$$

gdzie:

- x - zmienna niezależna
- f - wartość funkcji w punkcie x
- n=0,1,... - numer iteracji

3. Metoda ILLINOI wyznaczania zera funkcji jednej zmiennej

Jest to modyfikacja metody siecznych.

- (1) Wartości początkowe zmiennej niezależnej (x^0 i x^1) wybieramy w ten sposób aby $f^0 \cdot f^1 < 0$
- (2) Jeśli $f^{n+1} \cdot f^n < 0$ to punkt x^{n+2} otrzymujemy jako normalny krok metody siecznych przez punkty: (x^n, f^n) i (x^{n+1}, f^{n+1})
- (3) Jeśli $f^{n+1} \cdot f^n > 0$ to punkt x^{n+2} otrzymujemy jako zero funkcji liniowej przechodzącej przez punkty:

$$(x^{n+1}, f^{n+1}) \text{ i } (x^{n-1}, \alpha \cdot f^{n-1})$$

gdzie $\alpha \in (0,1)$ jest parametrem. Przyjmuje się $\alpha = 1/(2)^k$ przy czym k jest liczbą kroków po którym zależność $f^{n+1} \cdot f^n < 0$ będzie spełniona.



B 274/90

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.274/1990



7000000001983