

A-21-3
K-9-

Adam Skrzecz

METODYKA BADAŃ I KRYTYCZNEJ OCENY RÓWNOWAG
CIECZ-CIECZ-PARA W UKŁADACH DWUSKŁADNIKOWYCH

Praca doktorska
wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

Promotor: Prof. dr Andrzej Bylicki

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.193/80



70000000011364

Warszawa 1979

Promotorowi

Panu Profesorowi dr. Andrzejowi Bylickiemu
składam serdeczne podziękowania za życzliwą
pomoc i opiekę naukową w czasie wykonywania
pracy.

Pragnę podziękować

Panu Docentowi dr. Andrzejowi Mączyńskiemu
za życzliwą pomoc i współpracę przy realizacji
badań naukowych oraz liczne rady i wskazówki.



B 193/80

1. Cel i zakres pracy.....	1.
2. Przegląd literaturowy.....	3.
2.1. Podstawy termodynamiczne równowag fazowych.....	3.
2.2. Równania korelacyjne.....	10.
2.2.1. Wstęp.....	10.
2.2.2. Równanie Wilsona.....	12.
2.2.3. Równanie NRTL.....	13.
2.2.4. Równanie Palmera-Smitha.....	15.
2.2.5. Równanie UNIQUAC.....	16.
2.2.6. Równanie UNIFAC.....	18.
2.3. Metody badań równowag ciec-ciecz-para.....	20.
2.3.1. Badanie równowag ciec-ciecz-para.....	20.
2.3.2. Badanie równowag ciec-ciecz.....	22.
2.3.3. Aparaty i metody badań równowag ciec-ciecz-para w obszarze dwóch faz ciekłych.....	23.
3. Część eksperymentalna.....	34.
3.1. Wyznaczanie wzajemnej rozpuszczalności.....	34.
3.2. Wyznaczanie temperatur wrzenia mieszanin dwufazowych.....	35.
3.3. Używane substancje.....	36.
3.4. Wyniki doświadczeń.....	38.
3.4.1. Rozpuszczalność.....	38.

3.4.1.1. Rozpuszczalność w układzie woda-octan metylu.	38
3.4.1.2. Rozpuszczalność w układzie woda-octan etylu.	38
3.4.1.3. Rozpuszczalność w układzie woda-octan propylu.	43
3.4.1.4. Rozpuszczalność w układzie woda-octan izopropylu. ..	43
3.4.1.5. Rozpuszczalność w układzie woda-octan butylu.	47
3.4.1.6. Rozpuszczalność w układzie woda-octan izobutylu. ..	47
3.4.1.7. Rozpuszczalność w układzie woda-octan pentylu.	51
3.4.1.8. Rozpuszczalność w układzie woda-octan izopentylu. ..	51
3.4.2. Temperatuty wrzenia mieszanin dwufazowych.	55
4. Część obliczeniowa.	59
4.1. Opis danych rozpuszczalności	59
4.2. Korelacja rozpuszczalności w szeregach homologicznych. ...	61
4.3. Opis prężności par mieszanin dwufazowych.	65
4.4. Wyznaczanie parametrów równania NRTL z danych doświadczalnych.	68
4.4.1. Opis metody.	68
4.4.2. Wyniki obliczeń.	71
4.4.3. Dyskusja korelacji. ..	85
4.5. Wyznaczanie równowag ciecż-para.	86
4.5.1. Wstęp	86
4.5.2. Równowagi ciecż-para układów badanych eksperymentalnie.	88
4.5.2.1. Równowagi ciecż-para w układzie woda-octan metylu. ...	88
4.5.2.2. Równowagi ciecż-para w układzie woda-octan etylu. ..	88

4.5.2.3. Równowagi ciecz-para w układzie woda-octan propylu.....	.92.
4.5.2.4. Równowagi ciecz-para w układzie woda-octan butylu.....	.92.
4.5.2.5. Równowagi ciecz-para w układzie woda-octan izopentylu.....	.96.
4.5.2.6. Równowagi ciecz-para w układach woda - - pozostałe estry.....	.96.
4.5.3. Dyskusja wyliczonych równowag ciecz-para.....	101.
4.6. Wyznaczanie wzajemnej rozpuszczalności z równowag ciecz-para.....	103.
5. Zestawienie wyników pracy.....	105.
6. Spis symboli.....	107.
7. Literatura.....	110.
8. Załączniki.....	119.
8.1. Program wyznaczający stałe równania NRTL z danych wzajemnej rozpuszczalności i prężności par mieszaniny dwufazowej.	120.
8.2. Program wyznaczający izotermiczne i izobaryczne równowagi ciecz-para dla żądanych składów ze stałych równania NRTL	125.
8.3. Program wyznaczający wzajemną rozpuszczalność dla zadanych stałych równania NRTL.	131.

1. CEL I ZAKRES PRACY.

Celem przedstawionej pracy było opracowanie metodyki wyznaczania i korelacji równowag ciecz-ciecz-para układów dwuskładnikowych w szczególności utworzonych przez wodę i związki organiczne. Znajomość parametrów równowagi ciecz-para układów tworzących dwie fazy ciekłe, jest niezbędna do projektowania, optymalizacji i realizacji procesów ich rozdzielania na drodze destylacyjnej, stąd też wynika znaczenie praktyczne tego typu danych. Badania eksperymentalne równowag ciecz-para układów rozwarstwiających się są bardzo trudne, a spotykane sporadycznie dane literaturowe różnią się znacznie między sobą.

W niniejszej pracy podjęto próbę opracowania nowej metody **wyznaczania** równowag ciecz-para układów rozwarstwiających się w oparciu o dane doświadczalne równowag ciecz-ciecz, prężności par dwufazowych mieszanin ciekłych oraz obliczenia oparte o model NRTL dobrze opisujący zarówno równowagi ciecz-ciecz jak i równowagi ciecz-para oraz pozwalający na używanie parametrów binarnych do opisu układów wieloskładnikowych.

Do badań wybrano mieszaniny utworzone przez wodę i szereg octanów alkilowych oraz wodę i szereg octanów izoalkilowych, co z racji znacznych różnic własności poszczególnych przedstawicieli szeregów pozwala na daleko idące uogólnienia.

Część eksperymentalna objęła zbadanie wzajemnych rozpuszczalności układów woda-octany w zakresie temperatur 290 K - 360 K oraz wyznaczenie temperatur wrzenia badanych mieszanin dwufazowych w zakresie ciśnień 26 kPa - 101 kPa .

Wyznaczono zależności temperaturowe rozpuszczalności w poszczególnych układach, jak i w seriach homologicznych, przebieg

temperaturowych zależności prężności par mieszanin dwufazowych, temperaturowe zależności stałych równania korelacyjnego i ich obszar stosowalności oraz izotermiczne i izobaryczne równowagi ciecz-para badanych układów.

Dla badanych układów przeprowadzono porównania :

- eksperymentalnych danych wzajemnej rozpuszczalności z analogicznymi danymi literaturowymi.
- wyliczonych równowag ciecz-para ze zmierzonymi danymi dostępnymi w literaturze.
- wyliczonych równowag ciecz-ciecz, uzyskanych w oparciu o literaturowe równowagi ciecz-para, z wielkościami eksperymentalnymi.

2. PRZEGLĄD LITERATURY.

2.1. Podstawy termodynamiczne równowag fazowych.

Ogólnym warunkiem równowagi termodynamicznej jest osiągnięcie przez układ minimalnej wartości energii Gibbsa, co w przypadku równowag fazowych sprowadza się do równości potencjałów chemicznych μ składników we wszystkich współistniejących fazach i braku gradientów temperatury T i ciśnienia P .

$$\mu_i'(T, P, x_1', x_2', \dots, x_n') = \mu_i''(T, P, x_1'', x_2'', \dots, x_n'') = \mu_i'''(T, P, x_1''', x_2''', \dots, x_n''') \quad /2.1/$$

$$T' = T'' = T''' \quad /2.2/$$

$$P' = P'' = P''' \quad /2.3/$$

Potencjał chemiczny składnika w roztworze doskonałym jest opisany równaniem :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{\circ}(T, P) + RT \ln x_i \quad /2.4/$$

gdzie μ_i° - potencjał składnika i w stanie standardowym.

Dla roztworu rzeczywistego potencjał chemiczny składnika jest zależny od aktywności a_i

$$a_i = x_i \gamma_i \quad /2.5/$$

stąd wzór /2.4/ przyjmie postać :

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) = \mu_i^{\circ}(T, P) + RT \ln x_i \gamma_i \quad /2.6/$$

gdzie współczynnik aktywności γ_i opisuje odchylenia od doskonałości.

Zależność /2.6/ pozwala na zapisanie dla równowagi ciec-ciecz warunku równości potencjałów /2.1/ w postaci :

$$x_1' \gamma_1'(T, P, x_1', x_2', \dots, x_n') = x_1'' \gamma_1''(T, P, x_1'', x_2'', \dots, x_n'') \quad /2.7/$$

Równowagi fazowe można również opisać przy pomocy równości lotności składników w fazach będących w równowadze, co dla równowagi ciecz - para sprowadza się do zależności:

$$f_i^V = f_i^L \quad /2.8/$$

gdzie f_i^L oznacza lotność składnika "i" w fazie ciekłej.

Lotność składnika "i" fazy parowej $/f_i^V/$ jest opisana zależnością:

$$f_i^V = y_i \phi_i P \quad /2.9/$$

a współczynnik lotności par składnika "i" $/\phi_i/$ można przedstawić równaniem:

$$\phi_i = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{v}_i^V - \frac{RT}{P} \right) dP \right] \quad /2.10/$$

w którym \bar{v}_i^V oznacza cząstkową molową objętość składnika "i".

Dla ciśnień tzw. średnich / do 2×10^3 kPa / do wyznaczania objętości molowej gazu rzeczywistego $/v^V/$ używane jest zazwyczaj wirialne równanie stanu ograniczone do drugiego współczynnika wirialnego $/B/$, jako wystarczające do opisu niedoskonałości fazy gazowej.

$$v^V = \frac{RT}{P} \left(1 + \frac{B}{v^V} \right) \quad /2.11/$$

W przypadku dwuskładnikowych mieszanin gazowych, drugi współczynnik wirialny jest opisany wzorem:

$$B = B_{11}y_1^2 + 2B_{12}y_1y_2 + B_{22}y_2^2 \quad /2.12/$$

a współczynniki wirialne B_{11} , B_{22} , B_{12} charakteryzują wzajemne oddziaływania par cząsteczek 1-1, 2-2 oraz 1-2, przy czym

$$B_{12} = B_{21} \quad /2.13/$$

Lotność dowolnego składnika fazy ciekłej $/f_i^L/$ jest opisana

równaniem:

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i^{oL} \quad /2.14/$$

gdzie f_i^{oL} - lotność czystego składnika w stanie standardowym.

$$f_i^{oL} = P_{oi} \phi_i^o \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{P_{oi}}^P v_{oi}^L dP \right] \quad /2.15/$$

Wyrażenie eksponentalne w równaniu 2.15, tzw. poprawka Poyntinga, określa wpływ zmian ciśnienia na lotność składnika fazy ciekłej, który przy niskich ciśnieniach, do kilku barów, jest z reguły pomijany.

Współczynnik lotności czystego składnika ϕ_i^o pod ciśnieniem pary nasyconej jest opisany równaniem /2.16/ analogicznym do równania /2.10/ ze zmienionymi granicami całkowania.

$$\phi_i^o = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^{P_{oi}} \left(v_{oi}^v - \frac{RT}{P} \right) dP \right] \quad /2.16/$$

Po połączeniu powyższych równań, równowaga ciec - para jest opisana zależnością:

$$x_i \gamma_i P_{oi} = y_i^P \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{P_{oi}}^P \left(v_i^v - v_{oi}^L - \frac{RT}{P} \right) dP \right] \quad /2.17/$$

która, przy uwzględnieniu tylko drugiego współczynnika wirialnego i po przyjęciu pewnych założeń upraszczających, dla składnika "1" mieszaniny dwuskładnikowej, sprowadza się do równania:

$$\frac{x_1 \gamma_1 P_{o1}}{y_1^P} = \exp \left[\frac{(v_{o1}^L - B_{11})(P_{o1} - P) + \delta_{12} y_2^2 P}{RT} \right] \quad /2.18/$$

$$\text{gdzie } \delta_{12} = 2B_{12} - (B_{11} + B_{22}) \quad /2.19/$$

Przy tzw. niskich ciśnieniach, nawet do 5×10^2 kPa, gdy można zaniedbać wpływ ciśnienia na niedoskonałość fazy parowej, człon

eksponenty jest pomijany i równanie /2.18/ jest upraszczane do postaci:

$$x_i \gamma_i P_{oi} = y_i P \quad /2.20/$$

Po przyjęciu w całym zakresie stężeń wartości współczynnika aktywności $\gamma = 1$ /roztwór doskonały/ uzyskuje się równanie opisujące prawo Raoulta.

Niedoskonałość mieszaniny jest opisywana wprowadzonymi przez Scatcharda funkcjami nadmiarowymi, zdefiniowanymi jako różnica pomiędzy wartością funkcji termodynamicznej dla mieszaniny rzeczywistej i mieszaniny idealnej w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury. Dla mieszanin ciekłych funkcje nadmiarowe można wyrazić przy pomocy współczynników aktywności γ opisanych równaniem 2.6 .

$$g^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad /2.21/$$

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad /2.22/$$

$$s^E = - R \sum x_i \ln \gamma_i - RT \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} \quad /2.23/$$

$$h^E = - RT^2 \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} \quad /2.24/$$

Z pomiarów równowag fazowych ciecz - para dla mieszaniny o zadanym składzie można posługując się równaniem /2.18/ lub /2.20/ wyznaczyć współczynniki aktywności składników, a z równania /2.21/ można wyznaczyć nadmiarową energię Gibbsa. Dysponując takimi danymi dla różnych składów, można dopiero uogólnić posiadane informacje o układzie na pełny zakres stężeń przy pomocy równań korelacyjnych, nadając postać analityczną najczęściej funkcji nadmiarowej energii Gibbsa lub funkcji współczynników aktywności.

$$g^E/RT = f_1(x, \text{parametry równania}) \quad /2.25/$$

$$\gamma_i = f_2(x, \text{parametry równania}) \quad /2.26/$$

Niektóre najczęściej używane równania omówiono w dalszym ciągu pracy.

W mieszaninie zmiany cząstkowych molowych własności poszczególnych składników są ze sobą powiązane równaniem Gibbsa-Duhema, które po wprowadzeniu funkcji nadmiarowych oraz w odniesieniu do 1 mola mieszaniny przybiera postać:

$$s^E dT - v^E dP + \sum x_i d\mu_i^E = 0 \quad /2.27/$$

Po podstawieniu zależności /2.22/ i odpowiednich przekształceniach równanie Gibbsa-Duhema można zapisać dla warunków izotermicznych w postaci:

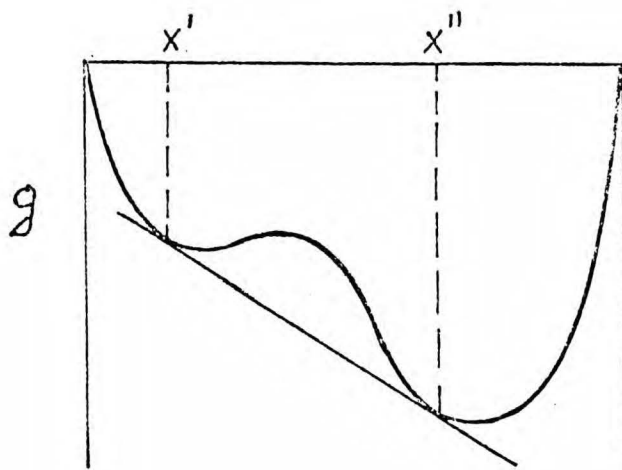
$$- \frac{v^E}{RT} dP + \sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad /2.28/$$

a dla warunków izobarycznych w postaci:

$$\frac{h^E}{RT^2} dT + \sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad /2.29/$$

Równania te wiążą pomiędzy sobą zmiany współczynników aktywności, stąd w układzie dwuskładnikowym znając zależność współczynnika aktywności jednego ze składników od stężenia można wyznaczyć wartości współczynnika aktywności dla drugiego składnika.

Zgodnie z termodynamicznym warunkiem równowagi mieszanina ciekła ulega rozwarstwieniu, gdy w danych warunkach /T,P/ suma energii Gibbsa dwóch rozdzielających się faz jest mniejsza od energii Gibbsa roztworu homogenicznego o tym samym składzie sumarycznym. Dla mieszanin dwuskładnikowych przedstawiono to graficznie na rys. 2.1 .



2.1. Molowa energia Gibbsa jako funkcja składu w układzie rozwarstwiającym się.

Warunek ten można zapisać :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{T,P} < 0 \quad /2.30/$$

Sens geometryczny warunku /2.30/ oznacza, że krzywa opisująca przebieg molowej energii Gibbsa /g/ musi być wypukła w jakimś fragmencie obszaru stężeń / rys. 2.1 /, a więc jedynie dodatnie odchylenia od doskonałości mogą prowadzić do rozdzielenia się faz.

Dla dwuskładnikowego roztworu rzeczywistego nadmiar energii Gibbsa /g^E/ można zapisać jako różnicę energii swobodnej mieszaniny rzeczywistej /g/ i mieszaniny idealnej.

$$g^E = g - \left[x_1 g_{o1} + x_2 g_{o2} + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \right] \quad /2.31/$$

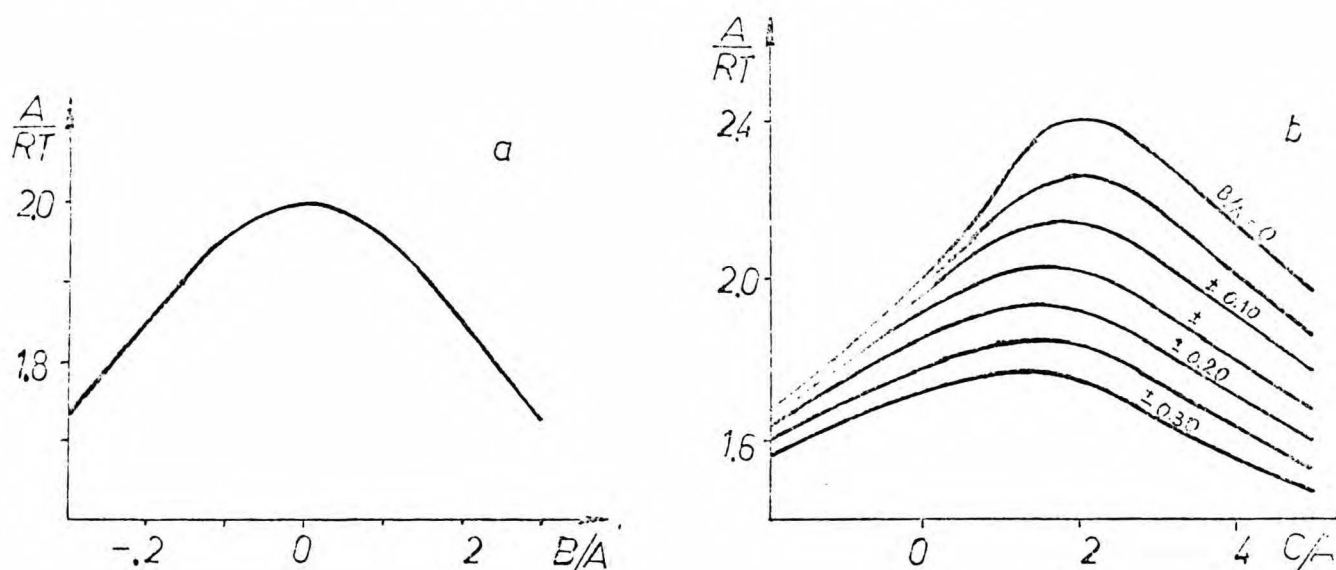
Po dwukrotnym zróżniczkowaniu względem składu równania /2.31/ i podstawieniu do zależności /2.30/ uzyskuje się warunek rozwarstwienia układu dwuskładnikowego.

$$\left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x^2}\right)_{T,P} + RT\left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2}\right) < 0 \quad /2.32/$$

Podstawiając do nierówności /2.32/ drugą pochodną wyrażenia opisującego nadmiar energii Gibbsa, otrzymuje się warunek rozdziału faz, który jest zależny tylko od zastosowanej formy opisu. Przy użyciu równania Redlicha-Kistera /2.44/ z jedną stałą, warunkiem występowania dwóch faz ciekłych w układzie będzie:

$$\frac{A}{RT} > 2 \quad /2.33/$$

Prausnitz i Shain [95] w zależności od wielkości i stosunków stałych równania Redlicha-Kistera /2.44/ wyliczyli obszary, w których będzie następował rozdział na dwie fazy ciekłe. Wyniki tych obliczeń przedstawiono na rys. 2.2 .



2.2. Minimalna wartość A/RT w układach rozwarstwiających się.

a- $C=0$ wg równania /2.44/

b- uwzględnia wpływ wszystkich stałych równania /2.44/

2.2. Równania korelacyjne.

2.2.1. Wstęp.

W zależności od przyjętej postaci analitycznej funkcji nadmiarowej energii Gibbsa /2.25/ jako funkcji składu uzyskuje się różne formy równań korelacyjnych. Przegląd stosowanych równań z ich szczegółowym omówieniem można znaleźć w wielu monografiach [34, 36, 37, 61]. Do połowy lat 60-tych do najczęściej używanych korelacji można zaliczyć równania Margulesa, Redlicha-Kistera, van Laara, czy Wohla, które dla układów dwuskładnikowych łącznie z wyrażeniami opisującymi współczynniki aktywności przedstawiono w tabelicy /2.1/. Wohl do opisu funkcji nadmiarowej energii Gibbsa /2.21/ użył efektywnego ułamka objętościowego z opisanego równaniem

$$z_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad /2.37/$$

gdzie q_1 , q_2 oznaczają efektywne objętości cząsteczek.

Warto zaznaczyć, że równania przedstawione w tabelicy /2.1/ dobrze opisują jedynie ciekłe mieszaniny jednofazowe i są szczególnymi przypadkami równania Wohla po wprowadzeniu założeń upraszczających.

Równania proponowane do opisu mieszanin rozwarstwiających się omówiono w dalszym ciągu pracy.

Tablica 2.1

Najczęściej używane równania dla układów dwuskładnikowych.

Równanie	Nadmiarowa energia Gibbsa	Współczynniki aktywności
Równanie Margulesa	$\frac{\delta^E}{RT} = x_1 x_2 (x_1 A_{21} + x_2 A_{12})$ /2.38/	$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2x_2 (A_{21} - A_{12})]$ /2.39/ $\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2x_1 (A_{12} - A_{21})]$ /2.40/
Równanie van Laara	$\frac{\delta^E}{RT} = \frac{x_1 x_2 A_{12} A_{21}}{x_1 A_{12} + x_2 A_{21}}$ /2.41/	$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{x_1 A_{12}}{x_2 A_{21}}\right)^2}$ /2.42/ $\ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{x_2 A_{21}}{x_1 A_{12}}\right)^2}$ /2.43/
Równanie Redlicha-Histera	$\frac{\delta^E}{RT} = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots]$ /2.44/	$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A + B(3x_1 - x_2) + C(5x_1 - x_2)(x_1 - x_2) + \dots]$ /2.45/ $\ln \gamma_2 = x_1^2 [A - B(3x_2 + x_1) - C(5x_2 - x_1)(x_1 - x_2) + \dots]$ /2.46/
Równanie Scatchard	$\frac{\delta^E}{RT} = \left(x_1 + x_2 \frac{q_2}{q_1}\right) x_1 x_2 \left(x_1 A_{21} \frac{q_1}{q_2} + x_2 A_{12}\right)$ /2.47/	$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[A_{12} + 2x_1 \left(A_{21} \frac{q_1}{q_2} - A_{12}\right)\right]$ /2.48/ $\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[A_{21} + 2x_2 \left(A_{12} \frac{q_2}{q_1} - A_{21}\right)\right]$ /2.49/

2.2.2. Równanie Wilsona .

Wilson [137] zaproponował opis funkcji nadmiaru potencjału /2.27/ w oparciu o teorię Flory-Huginsa i lokalne ułamki objętościowe równaniem prezentowanym obecnie w postaci:

$$\frac{E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 A_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 A_{21}) \quad /2.50/$$

gdzie stałe A_{12} , A_{21} są zdefiniowane jako funkcje objętości molowych cieczy oraz parametrów energetycznych.

Współczynniki aktywności składników mieszaniny ciekłej są opisane równaniami /2.51/ i /2.52/ :

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right) \quad /2.51/$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + A_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right) \quad /2.52/$$

Równanie Wilsona /2.50/ nie opisuje dobrze układów, w których występują ekstrema logarytmów aktywności oraz nie może być stosowane do układów z ograniczoną mieszalnością [79].

Pomimo tych niedogodności jest ono obecnie szeroko stosowane ze względu na możliwość używania parametrów binarnych do opisu układów wieloskładnikowych.

Dla układów z ograniczoną mieszalnością Wilson [137, 104] proponował mnożenie całego równania przez stałą C określaną doświadczalnie.

$$g^E / RT = - C \sum_i x_i \ln \sum_j x_j A_{ji} \quad C > 1 \quad /2.53/$$

Jednak wyliczona luka mieszalności dla układu woda - glikol butylowy [104] różniła się znacznie od danych doświadczalnych.

Tsuboka i Katayama [127] zaproponowali rozszerzenie równania /2.50/ o człon zawierający funkcję objętości molowych czystych składników.

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 A_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 A_{21}) + x_1 \ln(x_1 + x_2 \frac{v_2}{v_1}) + x_2 \ln(x_2 + x_1 \frac{v_1}{v_2}) \quad /2.54/$$

Równanie to zawierało tylko dwa parametry charakteryzujące układ dwuskładnikowy i wg autorów [127] można je stosować do opisu równowag ciecz-para układów z ograniczoną rozpuszczalnością jak i do opisu równowag ciecz-ciecz. Wyliczone wg równania /2.54/ trójskładnikowe równowagi ciecz-ciecz wykazały w wielu przypadkach [127] lepszą zgodność z doświadczeniem, niż wyniki otrzymane z równania NRTL /2.55/, w którym występują trzy parametry charakteryzujące każdą parę składników.

2.2.3. Równanie NRTL

Renon i Prausnitz [99] w oparciu o teorię dwóch cieczy Scotta [109] oraz składy lokalne przedstawili równanie NRTL / Non Random Two Liquid /, które nadmiar potencjału termodynamicznego opisuje wzorem /2.55/ :

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad /2.55/$$

gdzie $\tau_{21} = \frac{C_{21}}{RT}$ $\tau_{12} = \frac{C_{12}}{RT}$ /2.56/

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{21} \tau_{21}) \quad G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad /2.57/$$

oraz $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ /2.58/

Parametry C_{21} , C_{12} charakteryzują oddziaływania między cząsteczkami,

a współczynnik α charakteryzuje tendencje do mieszania się składników w sposób niecałkowicie bezładny. W swoich pracach Renon [98,99] udowodnił, że w znacznym zakresie temperatur można przyjąć liniową zależność poszczególnych parametrów równania.

Współczynniki aktywności opisane równaniem NRTL mają postać :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad /2.59/$$

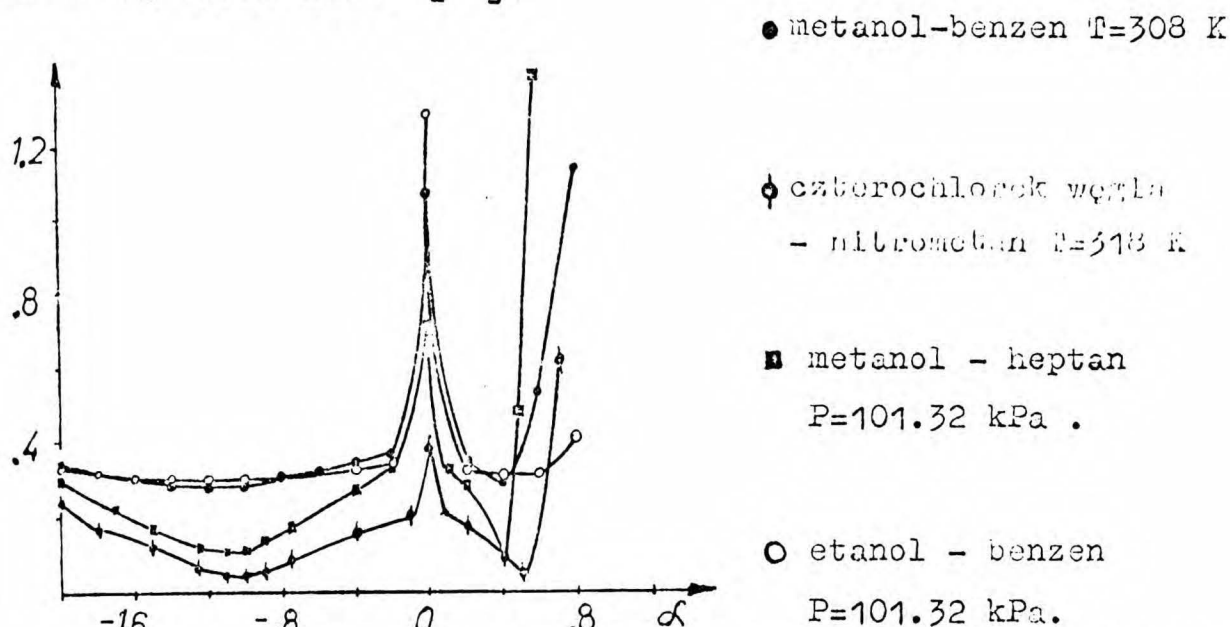
$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad /2.60/$$

Zaletami równania NRTL jest jego stosowalność do opisu równowag ciec-z-para jak i równowag ciec-z-ciec oraz możliwość używania parametrów binarnych do opisu układów wieloskładnikowych.

Renon [98,99] sklasyfikował mieszaniny binarne w siedem klas w zależności od polarności i autoasocjacji czystych związków i przypisał im pewne stałe wartości współczynnika α w zakresie 0.2-0.47. Jednak w późniejszych pracach współczynnik ten dla niektórych układów był znacznie zmieniany. Marina i Passios [64] podczas badań nad wpływem współczynnika α , w zakresie od -2.0 do 0.7, na dokładność korelacji stwierdzili, że dla różnych typów układów istnieją dwie wartości współczynnika α , przy których odchylenia są najmniejsze ; jedna dla $\alpha = -1.0$, a druga w przedziale $0.2 \leq \alpha \leq 0.5$, co przedstawiono na rys. 2.3 (wg [64]). W obszarze dodatnich wartości współczynnika α niewielka zmiana jego wartości może spowodować znaczny wzrost odchyleń, czego nie zaobserwowano w obszarze ujemnym.

Równanie NRTL ze współczynnikiem $\alpha = -1.0$ nazwali równaniem

LEMF / Local Effective Mole Fraction / [64] wykazując jego przydatność /mniejsze odchylenie/ dla trójskładnikowych równowag ciecz-ciecz [64].



rys. 2.3. Zależność odchylenia standardowego współczynników aktywności od parametru α wg [64].

Równanie NRTL /2.55/ z jego rozszerzeniami na dodatnie i ujemne wartości współczynnika alfa, zostało użyte do opisu własnych danych eksperymentalnych równowag ciecz-ciecz-para.

2.2.4. Równanie Palmera-Smitha.

Palmer i Smith [85] zaproponowali równanie oparte również na teorii dwóch cieczy Scotta [109] i składach lokalnych. Oddziaływanie międzycząsteczkowe opisali przy pomocy stosunku prężności par i ciepła parowania substancji czystych i mieszaniny. Nadmiar potencjału termodynamicznego oraz współczynniki aktywności mają postać matematyczną analogiczną jak w równaniu NRTL /2.55, 2.59, 2.60 / .

$$\frac{3}{RT} \ln \gamma_i = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad /2.55/$$

Inaczej zostały tylko zdefiniowane poszczególne oznaczenia:

$$\tau_{21} = \ln P_{21}/P_{01} \quad \tau_{12} = \ln P_{12}/P_{02} \quad /2.61/$$

$$G_{21} = \exp \left[\frac{\Delta h_{21} - \Delta h_{11}}{RT} + \ln \left(\frac{P_{21}}{P_{01}} \right) \right] \quad /2.62/$$

$$G_{12} = \exp \left[\frac{\Delta h_{12} - \Delta h_{22}}{RT} + \ln \left(\frac{P_{12}}{P_{02}} \right) \right]$$

gdzie Δh_{i1} oznacza molową entalpie parowania a $P_{21}, \Delta h_{21}$ charakteryzują własności hipotetycznej mieszaniny, w której występują tylko oddziaływania binarne różnych cząsteczek. Parametry oddziaływań wyznaczone z pomiarów eksperymentalnych spełniają zależności:

$$P_{12} = P_{21} \quad \Delta h_{12} = \Delta h_{21} \quad /2.63/$$

Równanie to dobrze opisywało układy dwuskładnikowe, jednak przewidywana luka mieszalności w układzie trójskładnikowym znacznie różniła się od danych doświadczalnych [85].

2.2.5. Równanie UNIQUAC.

Abrams i Prausnitz [1] do opisu nadmiaru potencjału termodynamicznego mieszanin ciekłych nieelektrolitów zaproponowali równanie UNIQUAC / Universal Quasichemical /. Równanie to opiera się na siatkowym trójwymiarowym modelu cieczy uwzględniając różnice wielkości i kształtu cząsteczek oraz oddziaływania międzycząsteczkowe.

$$g^E = g^E/\text{combinatorial}/ + g^E/\text{residual}/ \quad /2.64/$$

Poszczególne człony równania /2.64/ opisane są wzorami :

$$\frac{g^E}{RT} / \text{combinatorial}/ = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right) \quad /2.65/$$

$$\frac{g^E}{RT} / \text{residual}/ = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \quad /2.66/$$

Średni ułamek powierzchni występujący w obu równaniach został opisany wzorem :

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad /2.67/$$

a średni ułamek segmentów wzorem :

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad /2.68/$$

Równanie /2.65/ zawiera wyłącznie parametry strukturalne czystych składników r /parametr objętościowy/, q /parametr proporcjonalny do powierzchni zewnętrznej cząsteczek/, wyznaczone z danych strukturalnych cząsteczki /długość wiązań, kąty pomiędzy wiązaniami/, a równanie /2.66/ zawiera także parametry energetycznego oddziaływania cząsteczek zdefiniowane zależnościami /2.69/

$$\tau_{12} = \exp(-C_{12}/RT) \quad \tau_{21} = \exp(-C_{21}/RT) \quad /2.69/$$

Współczynnik aktywności przyjmuje postać analogiczną do równania /2.64/

$$\ln \gamma_1 = \ln \delta_1 /combinatorial/ + \ln \delta_1 /residual/ \quad /2.70/$$

gdzie

$$\ln \delta_1 /combinatorial/ = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z q_1}{2} \cdot \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left(1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) \quad /2.71/$$

$$\ln \delta_1 /residual/ = -q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \quad /2.72/$$

Wartości pomocnicze l określono :

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad /2.73/$$

Analogiczne równania /2.67 - 2.73/ opisują własności i współczynniki aktywności drugiego składnika.



Abrams i Prausnitz [1] wykazali, że równanie UNIQUAC jest ogólną postacią wielu opracowanych wcześniej równań, jak równanie Wilsona, NRTL, van Laara, Scatcharda-Hamera, czy Margulesa, które można wyprowadzić z równań /2.64-2.66/ wprowadzając założenia upraszczające.

2.2.6. Równanie UNIFAC.

Fredenslund, Jones i Prausnitz [26] opierając się na opracowanym wcześniej równaniu UNIQUAC [1], udziale grup funkcyjnych i ich wzajemnych oddziaływaniach przedstawili równanie UNIFAC /UNIQUAC Functional group Activity Coefficients/. Współczynniki aktywności opisane tym równaniem wychodzą z postaci analogicznej do równania UNIQUAC /2.70/. Pierwszy człon współczynnika aktywności można wyliczyć wyłącznie z własności czystych substancji identycznie jak w równaniu UNIQUAC /2.71/. Człon drugi opisuje oddziaływanie pomiędzy grupami obliczane z parametrów wyznaczanych z równowag fazowych.

$$\ln \gamma_{i/\text{residual}} = \sum_k V_{k(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k(i)}) \quad /2.74/$$

gdzie $V_{k(i)}$ - ilość grup typu k w cząsteczce i

Γ_k - grupowy współczynnik aktywności

$\Gamma_{k(i)}$ - grupowy współczynnik aktywności dla czystego składnika i .

Grupowy współczynnik aktywności Γ_k jest funkcją grupowego parametru pola powierzchni Q_k , grupowego ułamka powierzchniowego θ i parametru grupowych oddziaływań Ψ powiązanych ze sobą wzorami.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \frac{\sum_m (\theta_m \Psi_{km})}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad /2.75/$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad /2.76/$$

$$X_m = \frac{\sum_j V_m(j) x_j}{\sum_j \sum_n V_n(j) x_j} \quad /2.77/$$

$$\Psi_{mn} = \exp \left(- a_{mn} / T \right) \quad /2.78/$$

gdzie a_{mn} określa różnicę pomiędzy energetycznymi oddziaływaniami grup m-n i grup n-n, przy czym a_{mn} jest różne od a_{nm} .

W swojej pracy Fredenslund i wsp. [26] podali grupowe parametry objętościowe i powierzchniowe oraz parametry ich wzajemnych oddziaływań energetycznych dla 18 typów najczęściej występujących grup funkcyjnych. Parametry te pozwalają na stosunkowo szerokie przewidywanie współczynników aktywności, a co dalej idzie równowag fazowych tak w układach binarnych jak i wieloskładnikowych. Rasmussen [96] rozszerzył te parametry grupowe na układy alkoholi drugorzędowych i kwasów organicznych, a wydana ostatnio monografia Fredenslunda i wsp. [27] zawiera poprawione parametry dla dalszych grup.

Obecnie do opisu równowag fazowych ciecz - ciecz i ciecz - para najszersze zastosowanie ma równanie NRTL, które przyjęto do opisu własnych danych eksperymentalnych.

2.3. Metody badań równowag ciecż-ciecż-para.

2.3.1. Badania równowag ciecż-para.

Metody wyznaczania równowag ciecż-para dzielone są zazwyczaj na metody statyczne, dynamiczne i chromatograficzne.

Metody statyczne polegają na oznaczeniu ciśnienia oraz składu / po ustaleniu się równowagi termodynamicznej / dwóch współistniejących faz ciekłej i gazowej w stałej temperaturze bez występowania zjawiska wrzenia. Bardzo istotne jest dokładne odgazowanie próbki, co osiągnięte jest zazwyczaj poprzez wielokrotne zestalenie i odparowanie próbki pod próżnią. Zaletami metod statycznych są małe objętości używanych próbek, możliwości stosowania ich w szerokim zakresie ciśnień oraz dobre ustalenie się stanu równowagi. Wady ich to : skomplikowane urządzenie pomocnicze, termostat o wysokiej dokładności ± 0.001 K /, urządzenia do wprowadzania próbek, ich odgazowywania i pobierania, a także stosunkowo długi czas potrzebny na oznaczenie jednego stanu równowagi.

Wśród metod dynamicznych można wyróżnić metodę destylacyjną, cyrkulacyjną, transpiracyjną i przepływową. Metoda destylacyjna polega na oddestylowaniu z wrzącego roztworu pary, która po skondensowaniu jest analizowana. Jest to metoda bardzo prosta i historycznie najstarsza, choć obecnie rzadko już stosowana. Jej główną wadą jest konieczność używania dużych ilości badanej substancji, a także niebezpieczeństwo częściowej kondensacji na ściankach przyrządu. Pomimo tych trudności, wyniki uzyskane tą metodą przez Zawidzkiego [138] dla wielu układów, jak np. benzen-chlorek etylenu, benzen-czterochlorek węgla, pirydyna-woda są bardzo dokładne.

Metody cyrkulacyjne, przeważnie z obiegiem obu faz, są najczęściej stosowanymi metodami dynamicznymi. Polegają one na tym, że mieszanina cieczy i pary doprowadzona do komory równowagowej aparatu rozdziela się na dwa niezależne strumienie, które po przejściu przez zbiorniki faz, skąd mogą być pobierane do analizy, łączą się i są wprowadzane do odparownika. Opisy wielu aparatów, w tym również najbardziej rozpowszechnionych, jak Othmera, Buszmakina, zmodyfikowanego ebulliometru Świętosławskiego-Zięboraka, Gillespiego i in. znajdują się w ogólnie dostępnych monografiach [37, 61, 35, 16, 34]. Zaletą metod cyrkulacyjnych jest łatwość i krótkotrwałość wykonywanych pomiarów.

Metody transpiracyjne są stosowane wyłącznie do układów o bardzo niskich prężnościach par. Polegają one na przepuszczaniu znanej ilości gazu obojętnego przez szereg płuczek, w których ulega on pełnemu nasyceniu parami cieczy, a następnie na "odzyskaniu" par, np. przez wymrożenie, i określeniu ich ilości i składu.

Metody przepływowe polegają na podawaniu substancji poprzez systemy dozujące i mieszalnik do komory równowagowej, w której następuje rozdział faz. Mają one zastosowanie głównie do układów nietrwałych lub reagujących, w których nie można stosować innych metod wyznaczania równowag cieczeni-para.

Metody chromatograficzne są głównie stosowane do oznaczania współczynników aktywności lotnej substancji rozpuszczonej w nielotnym rozpuszczalniku i polegają na przepuszczeniu gazu przez rozpuszczalnik utrzymywany w stałej temperaturze. Mają one głównie zastosowanie do badań w obszarach granicznych o małych stężeniach.

Hala [37] i Malanowski [61] przedstawili szczegółowe warunki,

które powinien spełniać przyrząd do oznaczania równowag cieczo-para :

- nie mogą występować gradienty stężeń we wrzącej cieczy.
- para będąca w równowadze z cieczą nie może ulegać częściowej kondensacji.
- ściany odparownika nie mogą być nadmiernie przegrzewane, gdyż może to spowodować lokalne całkowite odparowanie cieczy.
- kondensat powracający do ogrzewacza powinien być dokładnie mieszany z cieczą .
- pary nie mogą zawierać kropelek cieczy i przenosić ich do zbiornika kondensatu.
- przyrząd powinien umożliwiać dokładny pomiar ciśnienia i temperatury wrzenia oraz umożliwiać pobieranie i odbiór próbek bez przerywania pracy przyrządu.

Niezależnie od wymienionych powyżej własności istotnymi cechami dobrego aparatu są : prosta konstrukcja, szybkie ustalanie się stanu równowagi oraz mała objętość próbki potrzebna do przeprowadzenia pomiaru.

2.3.2. Badanie równowag ciecz-ciecz.

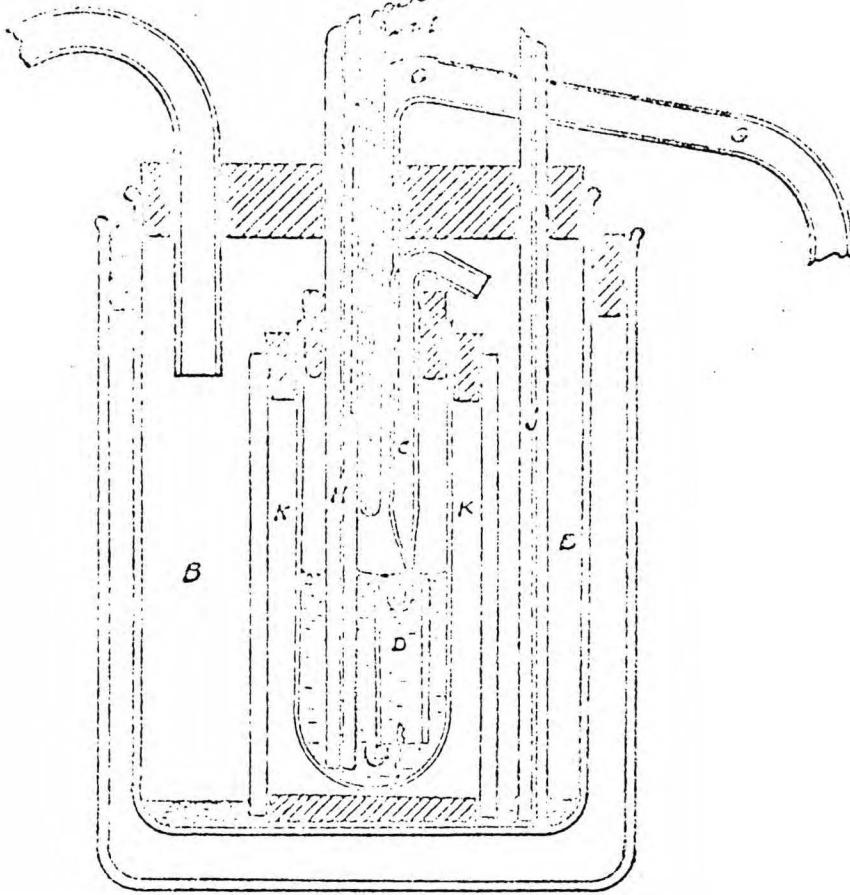
W układach dwuskładnikowych równowagi ciecz-ciecz wyznaczane mogą być bezpośrednio poprzez jednoczesną analizę faz ciekłych będących w równowadze, bądź też przez porównanie wyznaczonych niezależnie wzajemnych rozpuszczalności składników w tej samej temperaturze. Rozpuszczalności te wyznaczane są najczęściej metodą określenia temperatury pojawienia się w układzie drugiej fazy, tzw. temperatury zmętnienia, bądź też metodą analityczną.

2.3.3. Aparaty i metody badań równowag ciecż-para w obszarze dwóch faz ciekłych.

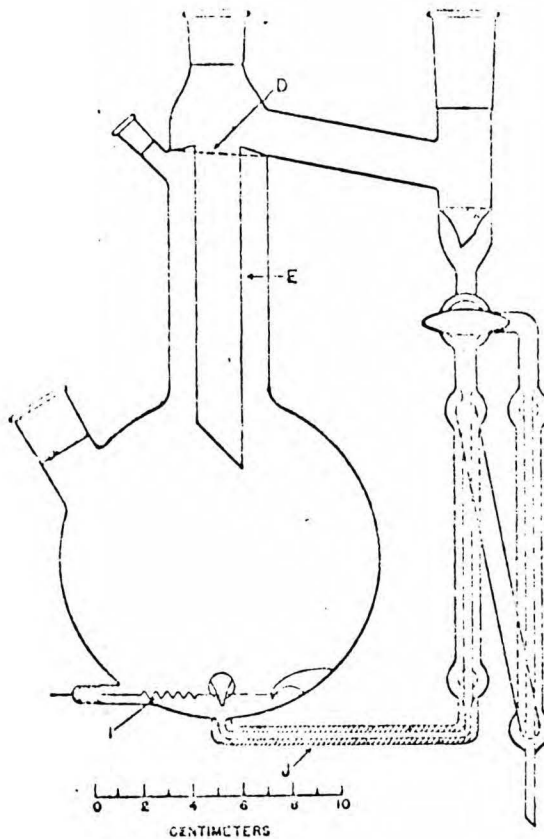
Przegląd aparatów używanych dotychczas do oznaczeń równowag ciecż-para w układach mieszających się całkowicie, można znaleźć w wielu pracach, np. Hali [35, 37], Malanowskiego [61] czy Brzostowskiego i Galskiej [16]. Co roku ukazują się coraz to nowe rozwiązania czy udoskonalenia aparaturowe.

W przypadku metod dynamicznych, aparaty używane do badań równowag ciecż-para w obszarach, w których występują dwie fazy ciekłe / z reguły dwufazowy kondensat/, są przeważnie modyfikacjami dotychczas używanych aparatów wyposażonymi najczęściej dodatkowo w systemy mieszania, które mają ułatwić osiągnięcie stanu równowagi i analizę kondensatu. Pierwszym przyrządem do pomiaru równowagi ciecż-para w układach, w których występują dwie nie mieszające się cieczce, był przyrząd Stockhardt'a i Hull'a [122] opublikowany w 1931 r. Składał się on z kolby i połączonej przewodem chłodnicy wodnej, którą w momencie odbioru obracano umożliwiając swobodny spływ kondensatu do podstawionego zbiorniczka. Skład pary określano jako przeciętną kilku próbek, a skład cieczy jako średnią składu przed i po pobraniu kondensatu. Przyrząd ten dawał parę bogatszą w składnik bardziej lotny. Jasper [44], badając układ woda-alkohol izobutylový, oddestylowywał z kolby małą ilość par, które po kondensacji homogenizował alkoholem izobutylovým.

Aparat zbudowany przez Colburna [21] i opublikowany w 1943 r. został przedstawiony na rys. 2.4. Pary wprowadzano do wewnętrznego naczynia przez przewód /C/ tak, aby barbotowały w cieczy, a zastosowanie tulei /D/ przyspieszało osiągnięcie stanu równowagi.



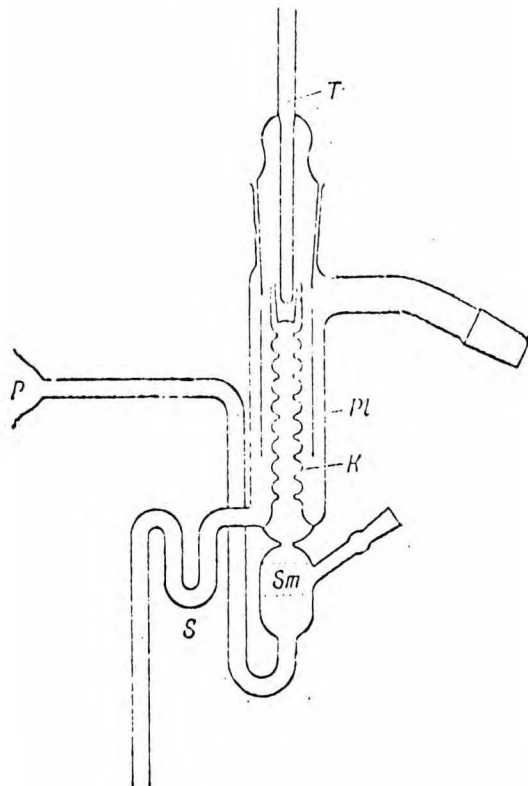
rys.2.4 Aparat równowagowy Colburna wg [21].



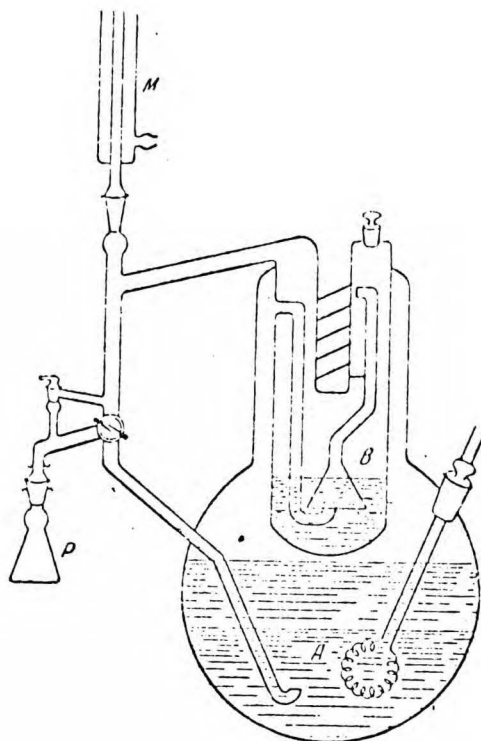
rys.2.5 Aparat równowagowy Smitha i Bonnera wg [117].

Całe naczynie równowagowe było umieszczone w płaszczu powietrznym /K/, który z kolei był otoczony zewnętrznym płaszczem /B/ z przepływającą parą. Pary opuszczające naczynie równowagowe poprzez rurkę /G/ były kondensowane i pobierane do analizy. W trakcie pomiaru używano cieczy o składzie zbliżonym do składu równowagowego, którą wprowadzano do komory równowagowej kapilarą /H/; nadmiar kondensatu był odprowadzany poprzez syfon /I/.

Hande i Norman [38] do badań układu alkohol allilowy-woda-trójchloroetylen w obszarze dwufazowego destylatu używali zarówno aparatu destylacyjnego zaopatrzonego w mieszadło, jak i aparatu przepływowego. W metodzie przepływowej ciekłe składniki umieszczone w oddzielnych naczyniach wypychano przy pomocy rtęci do odparownika, skąd pary przechodziły do zbiornika z cieczą „dochozącą” do stanu równowagi, a następnie do odbieralnika. Analizowano zarówno skład kondensatu, jak i cieczy równowagowej. Podobnym aparatem przepływowym różniącym się tylko budową komory parowej posługiwał się Pratt [90]. Reinders i Minjer [97] w badaniach układu woda-aceton-chloroform używali przyrządu składającego się z kolby zaopatrzonej w mieszadło i chłodnicy zwrotnej; pary pobierano do analizy poprzez kran boczny. Smith i Bonner [117] używali zmodyfikowanego aparatu Othmera [80] zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne rys. 2.5. Kondensat spływający z chłodnicy był okresowo odbierany / ok. 10 ml co pół godziny / i analizowany lub zawracany poprzez kapilarę /J/ do kolby. Rura /E/ i uszczelnienie /D/ zapobiegało niepożądanemu powrotowi kondensatu. Izobara temperatur wrzenia była wyznaczana osobno przy pomocy ebulliometru Świętosławskiego. Aparat Smitha i Bonnera był później używany przez wielu badaczy do wyznaczania równowag ciecż-para.



rys.2.6 Przepływowy aparat Cathali i wsp. wg [20].



rys.2.7 Aparat Udovienki i Fatkuliny wg [128].

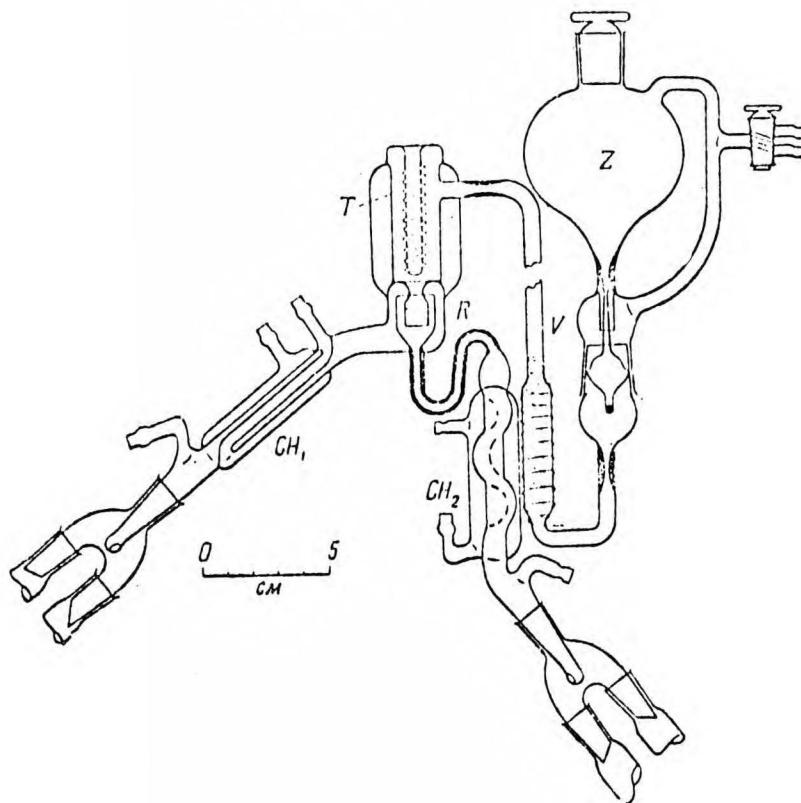
Catnala, Hardie i Leclere [20] używali aparatu przepływowego rys. 2.6., w którym przegrzana para /P/ mieszała się ze wstępnie ogrzaną cieczą w komorze /Sm/, a po ustaleniu się równowagi w rurze Vigraux /K/ następowało rozdzielenie faz /PL/ i niezależny odbiór obu faz /O,S/.

Rius [100] w swoim aparacie do badań układów wielofazowych zastosował serpentynę, na której, wg autora, mieszanina nie zdążyła się rozwarstwić przed pobraniem do analizy.

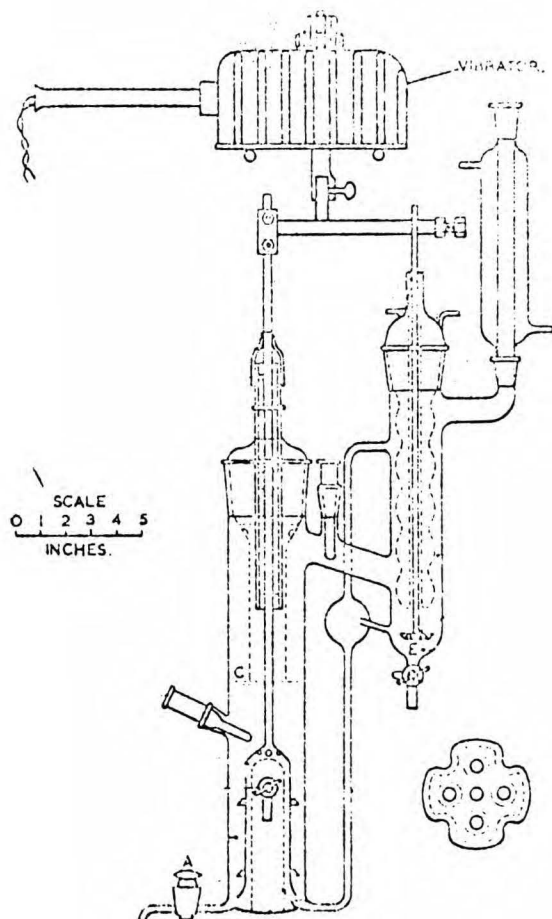
Udovienko i Fatkulina [128], rys.2.7. ,zmodyfikowali aparat Scatcharda [103] . Otrzymane w kolbie /A/ pary przechodziły przez komorę równowagową z cieczą /B/, skąd kierowano je do chłodnicy /M/ i zwracano do kolby lub odbierano do analizy /P/.

Wickert [136] używał zmodyfikowanego aparatu Othmera, który umożliwiał równomierny powrót do kotła obu faz ciekłych. Vilim, Hala i wsp. [133] używali przyrządu przepływowego przedstawionego na rys. 2.9. Mieszaninę ciekłą ze zbiornika /Z/, poprzez układ zwężek i odparowywalnik, wprowadzano do komory równowagowej /R/ połączonej z separatorem, skąd fazy przez chłodnice /CH₁, CH₂/ odprowadzano do odbieralników. Przyrząd ten wykorzystywano tylko dla układów nie reagujących, w zakresie jednofazowej mieszaniny ciekłej. Do badań temperatur wrzenia układów rozwarstwiających się, Świętosławski i Olszewski [125] zaproponowali ebuliometrię , w których warstwę o niższej entalpii parowania / niezależnie od gęstości/ wprowadzali zawsze do dolnej części grzejnika cieczy uzyskując bardzo wysoką stabilność temperatury powyżej 0.005° C.

Smirnova i Moraczewskij [115] używali zmodyfikowanego przyrządu Buszmakina [19] z mieszadłem magnetycznym. Ilość par / 1ml/



rys.2.9 Przepływowy aparat Vilima, Hali i wap. wg [133].



rys.2.10 Aparat Ellisa i Garbetta wg [24].

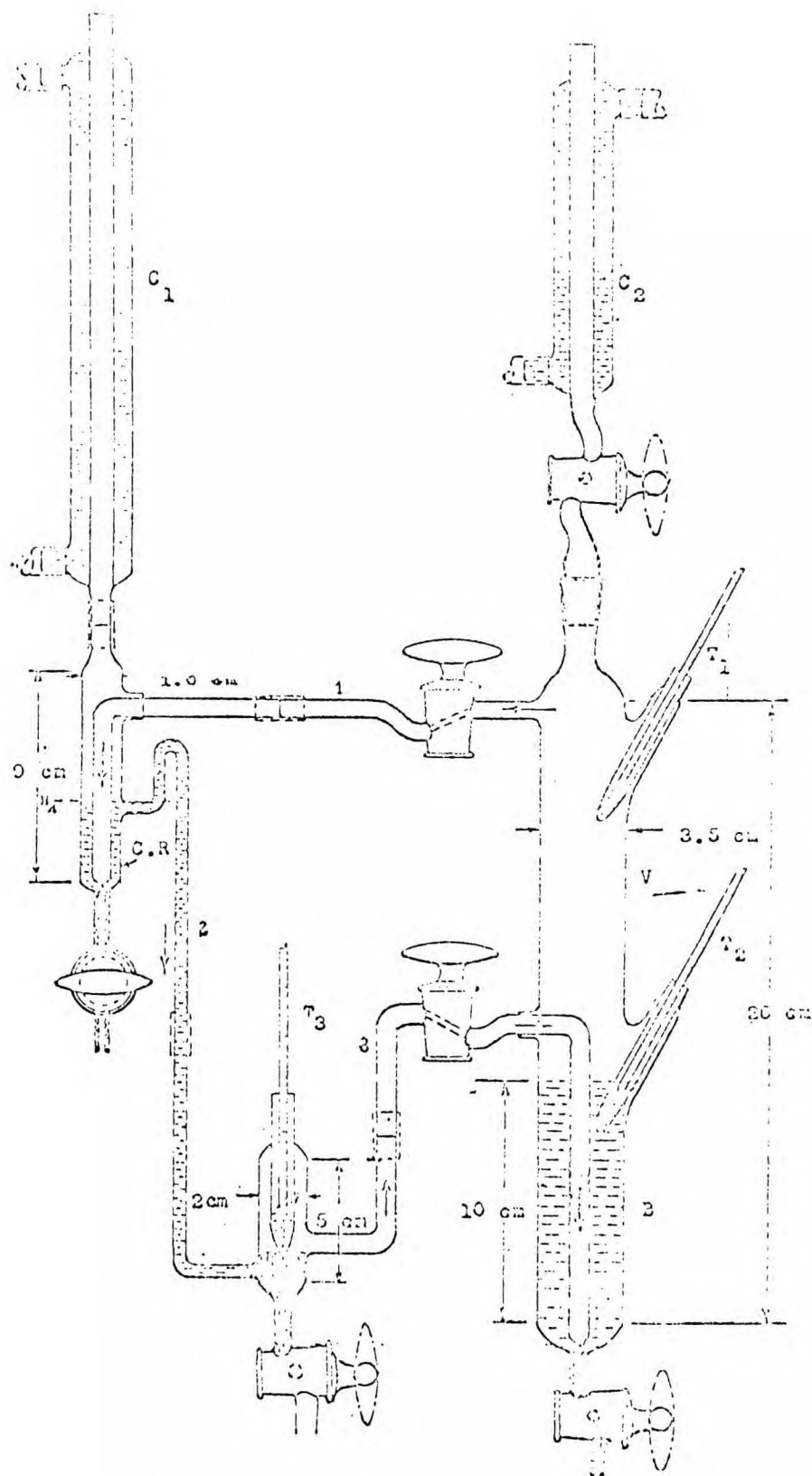
ulegające kondensacji w odbieralniku zanurzonym w mieszaninie chłodzącej była, wg autorów, zbyt mała w stosunku do wsadu /200 ml/, aby w znaczący sposób zmienić skład cieczy. Aparat ten, podobnie jak normalny aparat Buszmakina, był przeznaczony do pracy przy ciśnieniu atmosferycznym i obniżonym. Pominięto w nim pomiar temperatury jako obarczony zbyt dużymi błędami. Ellis i Garbett [24]/rys. 2.10/ użyli mieszadła wibrującego, które zapewniało dobre mieszanie zarówno wrzącej cieczy jak i kondensatu. Porywanie kropli cieczy przez parę wyeliminowano poprzez zastosowanie płaskich przegród.

Ogrodnikov, Kogan i Niemcov [78] do pomiarów równowag ciecz-para układów z ograniczoną mieszalnością używali przyrządu cyrkulacyjnego wyposażonego w mieszadło magnetyczne z komorą równowagową zapewniającą dobry rozdział par od cieczy.

Raju, Ranganathan i Rao [94] zaproponowali aparat cyrkulacyjny /rys. 2.11/ , w którym przepływające pary mieszają kondensat nie dopuszczając do jego rozwarstwienia się w zbiorniku /C.R /, a powtórnie odparowany kondensat miesza ciecz w ogrzewaczu /B/. Po ustaleniu się równowagi /ok. 2 godz./, do skalibrowanego i wymrożonego naczynia, pobierano kondensat do analizy , a po ochłodzeniu wyznaczano skład i ilość cieczy w zbiorniku /B/.

Kato, Konishi i Hirata [48] zastosowali metodę badania punktu wrzenia i punktu rosy. Maffiolo i Vidol [60] zaproponowali dla warunków izotermicznych szybką metodę oznaczania równowag ciecz-para poprzez pobieranie mikrostrzykawką fazy gazowej do analizy chromatograficznej.

Van Zandijcke i Verhoeve [137] używali przyrządu opartego na ebulliometrze Świętosławskiego do oznaczania temperatur wrzenia



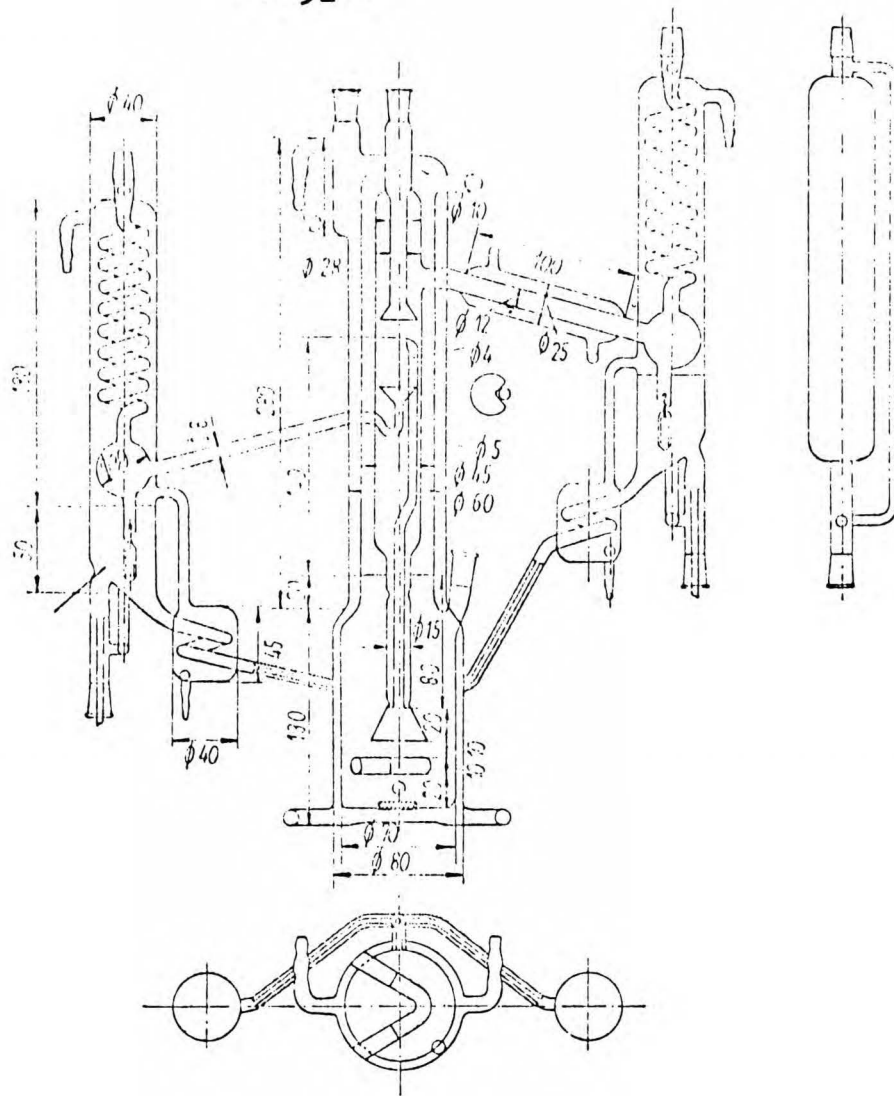
rys.2.11 Aparat cyrkulacyjny Raju i wsp. wg [94].

w układach rozwarstwiających się. Iino i wsp. [42] posługiwali się ulepszonym aparatem Smitha i Bonnera [117], który pozwalał im na homogenizację odebranego kondensatu przy pomocy trzeciego składnika i chromatograficzną analizę tej mieszaniny.

Vijayaraghavan i wsp. [132] używali zmodyfikowanego przyrządu Ellisa i Garbetta [24] wyposażonego w wirujący perforowany cylinder w zbiorniku cieczy oraz mieszadło mechaniczne w zbiorniku kondensatu. Packer [83] zaproponował przyrząd recyrkulacyjny, w którym próbki pary były pobierane bezpośrednio do analizy chromatograficznej. Gardy [29] używał aparatu przepływowego, do którego ciecz i pary dochodziły niezależnymi strumieniami stykając się ze sobą podczas grawitacyjnego spływu 6-metrową spiralną rurką umieszczoną w płaszczu termostatującym.

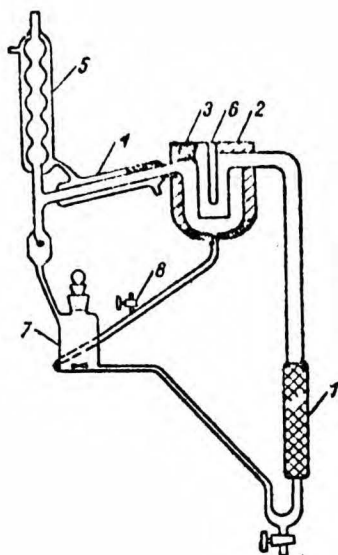
Ciecz i para opuszczające rurkę równowagową były pobierane do analizy chromatograficznej. Schmidt i wsp. [106] do wyznaczenia heteroazeotropów używali rozbudowanego cyrkulacyjnego przyrządu równowagowego, przedstawionego na rys. 2.12, z mieszadłem magnetycznym i termostatowaną komorą równowagową.

Do oznaczania równowag ciecz-para w układach rozwarstwiających się wykorzystywano również destylacyjną metodę Zawidzkiego [138]. Zastosowanie mieszadła mechanicznego oraz zasysania par poprzez ogrzewany kran pozwalało, po wymrożeniu, na ilościowe odebranie dwufazowego kondensatu, który homogenizowano i poddawano analizie. Metody tej użyto do oznaczenia trójskładnikowych równowag ciecz-para : pirydyna-benzen-woda [121] , akrylan metylu-metanol-woda [70] , octan etylu-kwas akrylowy-woda [70] . Wadą tej metody były duże ilości mieszaniny potrzebne do wyznaczenia jednego punktu równowagi.



rys.2.12 Przyrząd do oznaczania heteroazeotropów Schmitta
i wsp. wg [106].

O wiele mniejsze ilości substancji były potrzebne w zaproponowanym cyrkulacyjnym aparacie równowagowym [112] będącym modyfikacją ebulliometru Świętosławskiego i aparatu Gillespiego / rys.2.13 /.



- 1 - grzejnik - odparowywacz,
- 2 - rozdzielacz faz,
- 3 - szlif do połączenia z chromatografem gazowym,
- 4 - chłodnica,
- 5 - chłodnica zwrotna,
- 6 - gniazdo termometryczne,
- 7 - zbiornik cieczy badanej,
- 8 - kran do poboru cieczy równowagowej do analizy.

Rys. 2.13. Schemat cyrkulacyjnego aparatu równowagowego wg [112] .

Aparat ten charakteryzuje się możliwością odbierania par w stanie gazowym bezpośrednio do analizy chromatograficznej /3/. Mieszadło magnetyczne w zbiorniku cieczy /7/ homogenizuje mieszaninę dwufazowego kondensatu i cieczy wyczerpanej. Aparat połączony z chromatografem użyto do zbadania układu woda-chlorek metylenu-aceton [114] .

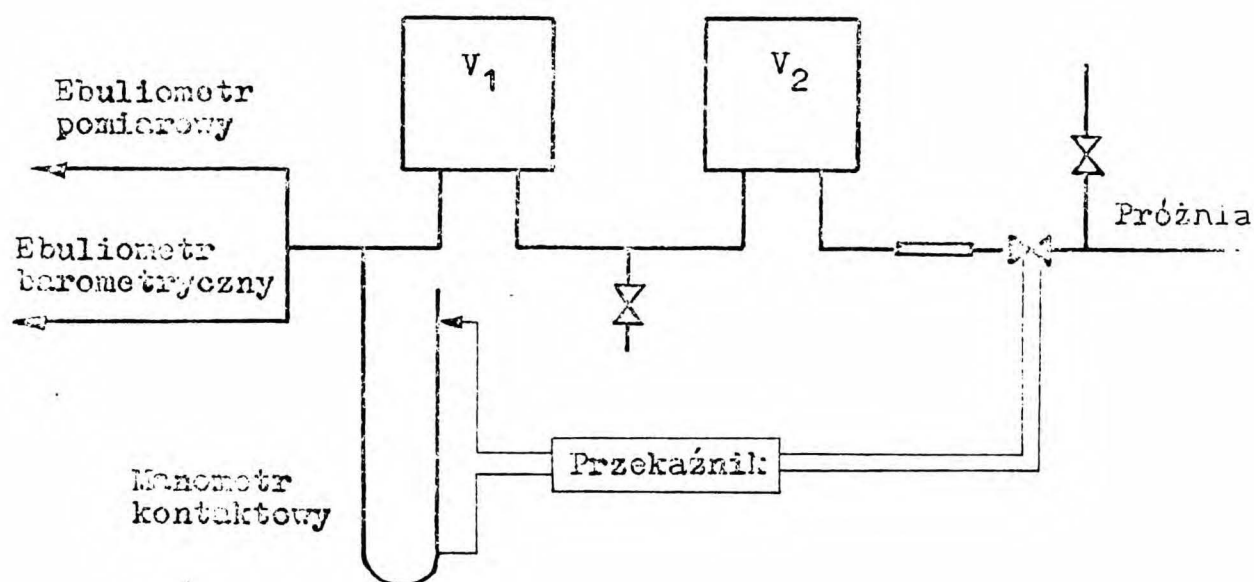
3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.

3.1. Wyznaczanie wzajemnej rozpuszczalności.

Wzajemna rozpuszczalność w układach estry-woda była badana metodą syntetyczną, zaproponowaną przez Alexejewa [4] w 1886 r. i polegającą na wyznaczeniu temperatury pojawienia się drugiej fazy w zamkniętym układzie o znanym składzie. Pomimo pozornej prostoty metody, uchwycenie momentu pojawienia się drugiej fazy w układach woda-octany jest kłopotliwe i wymagało dużej uwagi i wielokrotnego powtarzania pomiarów. W badanych układach, dla mieszanin o dużej zawartości estru, za wystąpienie drugiej fazy przyjmowano pojawienie się śladów zmętnienia we wnętrzu fazy. Dla mieszanin o dużej zawartości wody za wystąpienie drugiej fazy przyjmowano pojawienie się zauważalnych śladów fazy organicznej na powierzchni cieczy. Dokładność oznaczenia temperatury pojawiania się drugiej fazy wahała się od 0.2 K do 0.6 K. Do badań posłużono się termostatem U-10, wypełnionym wodą destylowaną, połączonym ze szklaną komorą pomiarową, w której umieszczano ampulkę z badaną próbką ogrzaną lub oziębioną do temperatury odpowiadającej pełnej rozpuszczalności. Dopiero w temperaturze komory pomiarowej nastąpił rozdział na dwie fazy. Temperaturę komory i termostatu zmieniało stopniowo aż do wyznaczenia temperatury pojawienia się drugiej fazy. Wykonane równoległe analizy zawartości wody w równowagowej fazie organicznej /dokładność oznaczenia wody metodą Fischera w badanych próbkach - 0.002 % wag. H₂O/ wykazały zgodność z wynikami pomiarów temperatur pojawienia się fazy wodnej dla wyższych estrów, co przyjęto za potwierdzenie poprawności przyjętej metody badań. W układzie woda - octan metylu zmierzono współczynnik załamania światła równowagowej warstwy wodnej i porównano go z krzywą wzorcową. Uzyskany wynik również potwierdził rezultaty otrzymane metodą Alexejewa.

3.2. Wyznaczanie temperatur wrzenia mieszanin dwufazowych.

Temperatury wrzenia mieszanin dwufazowych w funkcji ciśnienia w układach woda-cstry, wyznaczano w pojedynczym ebuliometrze Świętosławskiego, połączonym z układem manostatującym /rys. 3.1/ zaproponowanym przez Mączyńskiego [68], z zastosowaniem jako czujnika kontaktowego manometru rtęciowego.



Rys. 3.1. Schemat używanego układu manostatującego .

Ciśnienie wyznaczano metodą pomiarów porównawczych stosując ebuliometr barometryczny napełniony wodą destylowaną.

Metoda pomiarów ebuliometrycznych, dokładne opisy przyrządów i ich szczegółowe rysunki zostały przedstawione w licznych pracach profesora Świętosławskiego i jego uczniów [124, 124a, 125, 125a, 140, 61].

Do pomiarów używano platynowego termometru oporowego E-my Syce technik AB o dokładności 0.01 K.

W trakcie badań stwierdzono stałość temperatur wrzenia mieszanin dwufazowych w szerokim zakresie stosunku faz doprowadzanych do odparownika.

3.3. Używane substancje.

W pracy posłużono się handlowymi odczynnikami pochodzącymi z różnych firm, wg specyfikacji, które poddano dalszemu oczyszczaniu oraz wodę jednokrotnie destylowaną.

octan metylu - cz. f-my International Enzymes Limited,

octan etylu - cz.d.a. - f-my Lachema Chemapol,

octan propylu - cz. f-my POCH,

octan izopropylu - ^{cz.} f-my POCH,

octan butylu - cz. - f-my POCH,

octan izobutylu - cz. - f-my POCH,

octan pentylu - cz.d.a. - f-my POCH,

octan izopentylu - cz. - f-my Prolabo-Rhone Poulenc.

Oczyszczanie estrów przeprowadzono metodą destylacyjną na laboratoryjnej kolumnie o 50 PT.

Czystość estrów została zbadana metodą chromatografii gazowej aparatem Pye 104 przy użyciu dedektora płomieniowo-jonizacyjnego, na kolumnie szklanej 360 cm × 4 mm wypełnionej fazą silikonową 11 % OV-17 + QF-1 osadzonej na Gas-Chrom Q 80/100 mesh.

Warunki analizy : gaz nośny N₂ - 60 ml/min, tłumienie × 50, wielkość próbek 0.1 μl. Zawartość wody w estrach oznaczano tradycyjną metodą K. Fischera. Czystość estrów oznaczoną chromatograficznie, temperaturę analizy oraz zawartość wody przedstawiono w tabeli 3.1.

Zbadano trwałość wszystkich estrów w warunkach badań wyznaczając ich stopień rozkładu po kilkugodzinnym przebywaniu w stanie wrzenia. Stopień rozkładu wyliczony ze stężenia jonów wodorowych w warstwie wodnej wahał się od 2.4×10^{-4} do 4.6×10^{-6} .

Tabela 3.1.

Czystość używanych substancji.

Substancje	Analiza GCH		zawartość H ₂ O % wag.
	T/K	czystość %	
octan metylu	293.1	99.99	0.05
octan etylu	293.1	99.99	0.07
octan propylu	308.1	99.99	0.15
octan izopropylu	308.1	99.99	0.28
octan butylu	318.1	99.99	0.19
octan izobutylu	308.1	99,98	0.11
octan pentylu	353.1	99.92	0.27
octan izopentylu	353.1	99.97	0.08

3.4. Wyniki doświadczalne.

3.4.1. Rozpuszczalności.

3.4.1.1. Rozpuszczalność w układzie woda-octan metylu.

Rozpuszczalność w układzie woda-octan metylu była badana kilkakrotnie [49,23,59,129,25,28]. Jedynie Kendall i Harison [49] zbadali rozpuszczalność octanu metylu w wodzie w znacznym zakresie temperatur 280-360 K; pozostałe prace podają rozpuszczalności w jednej temperaturze.

Własne wyniki pomiarów rozpuszczalności przedstawiono w tabeli 3.2, a na rysunku 3.2 porównano z danymi literaturowymi.

Krzywa ciągła na rysunkach 3.2 - 3.9 /z wyjątkim rys. 3.3.b/ została wykreślona na podstawie stałych równania /4.1/ przedstawionych w tabeli /4.1/.

3.4.1.2. Rozpuszczalność w układzie woda-octan etylu.

Rozpuszczalność w układzie woda-octan etylu była badana wielokrotnie [86,49,23,3,73,34a,2,129,31,8,46,119,123,45,95,84,58,131,72,32,105,74,25,55]. Obejmuje ona jednak tylko wybrane fragmentaryczne zakresy temperatur, jak np. u Altshulera [3], który w obszarze 292-303 K podał aż 40 punktów eksperymentalnych rozpuszczalności octanu etylu w wodzie. W wielu przypadkach dane odnoszą się do jednej temperatury z zakresu 293-303 K [119,46,129,23,123,45,95,23,86,25,55,58], bądź też obejmują tylko rozpuszczalność octanu etylu w wodzie [49,3].

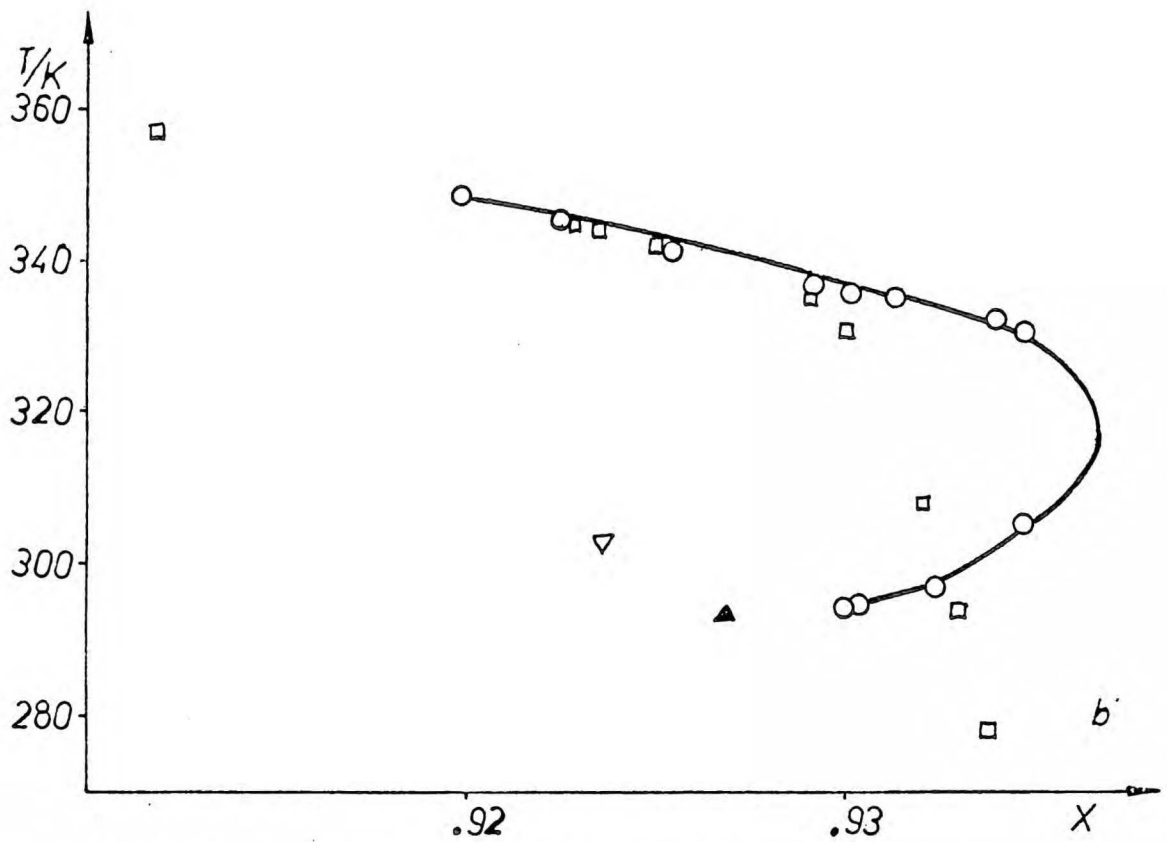
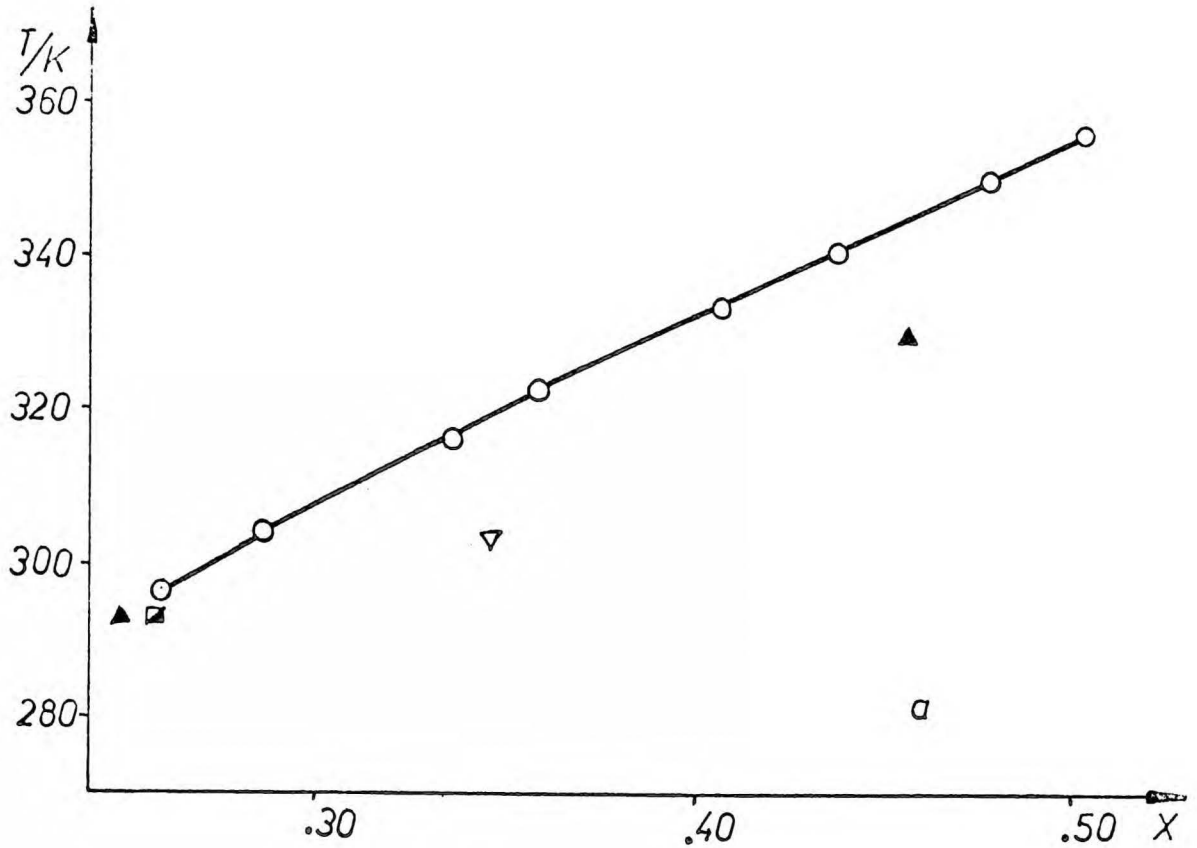
Gayler i Pratt [31] oznaczyli rozpuszczalność octanu etylu w wodzie dwoma metodami: metodą oznaczenia punktu zmętnienia

Tabela 3.2

Rozpuszczalność w układzie woda/1/-octan metylu/2/

F A Z A W O D N A		F A Z A O R G A N I C Z N A	
T/K	x_1	T/K	x_1
294.6	0.9302	296.5	0.2593
295.1	0.9303 *)	304.5	0.2845
297.3	0.9313	316.1	0.3354
305.1	0.9347	322.7	0.3583
331.0	0.9347	333.6	0.4056
332.5	0.9340	341.2	0.4376
335.4	0.9313	350.8	0.4773
336.3	0.9302	357.1	0.5020
337.1	0.9290		
341.6	0.9254		
345.5	0.9225		
348.8	0.9198		

*/ rozpuszczalność oznaczona metodą refraktometryczną.



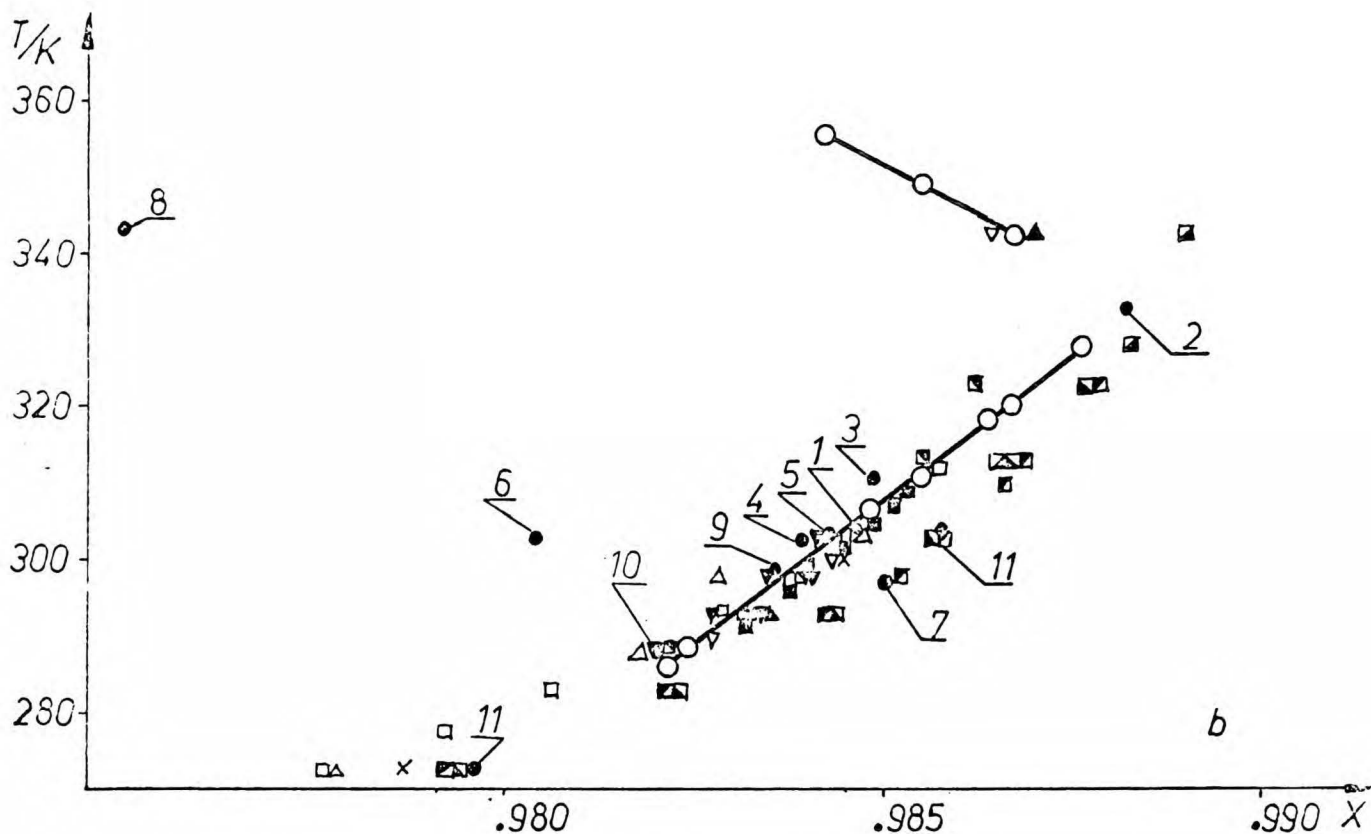
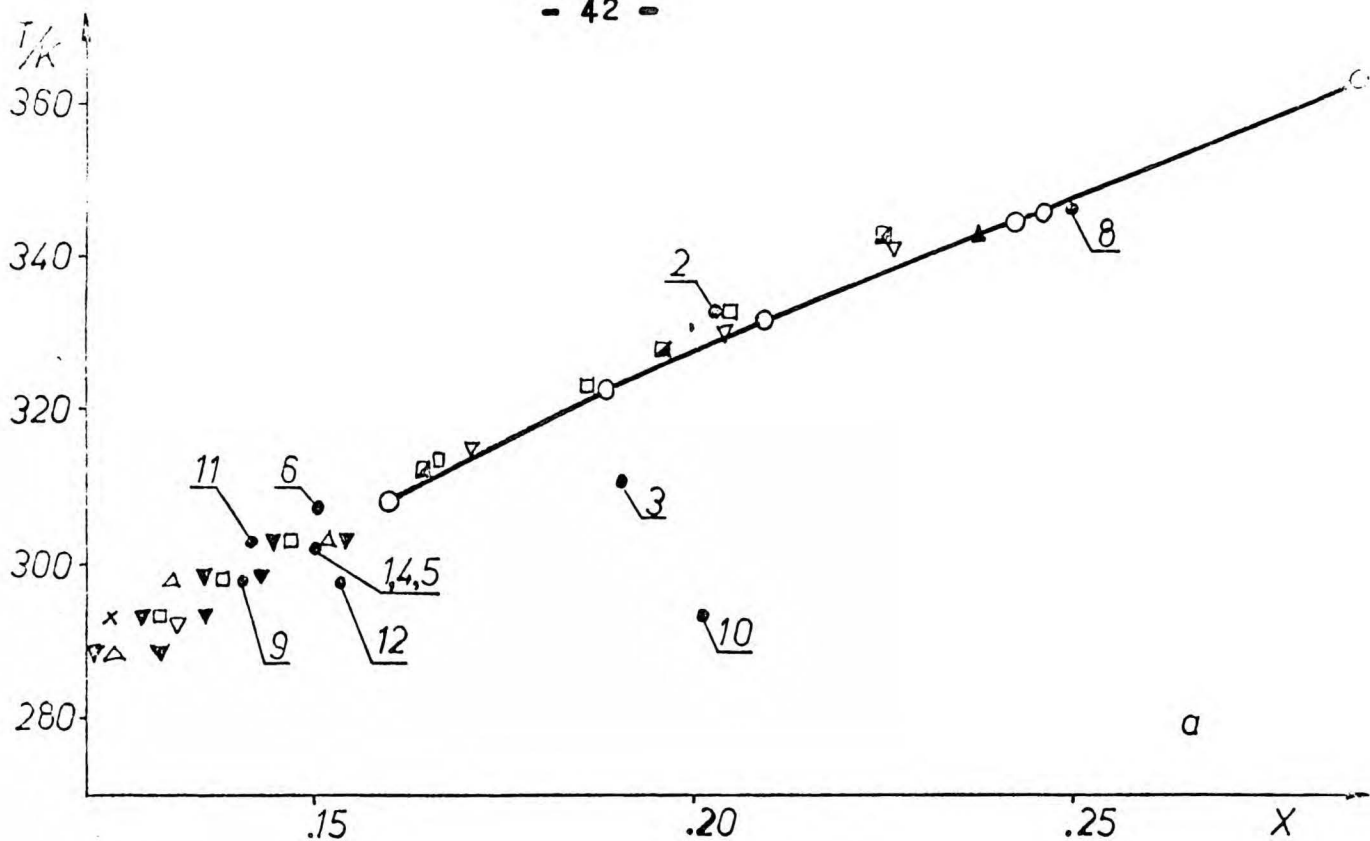
rys.3.2 Wzajemna rozpuszczalność w układzie woda - octan metylu
a - faza organiczna, b - faza wodna,
(X - ułamek molowy wody), \circ - dane własne,
 \square - [49], Δ - [59], ∇ - [129], \blacksquare - [25], \blacksquare - [28].

oraz analizy wody w fazie organicznej odczynnikiem Fischera. Uzyskane przez nich wyniki analityczne są niższe o 0.01 ułamka molowego, co wynikało ze zbyt dużych stężeń wody i przekroczeniem zakresu stosowalności metody Fischera. Analogiczne porównanie metody punktu zmętnienia oraz analizy estru w fazie wodnej poprzez hydrolizę wykazało niewielkie systematyczne różnice składu 0.0004 ułamka molowego. Wyniki własnych pomiarów [113] przedstawiono w tabeli 3.3, a na rysunku 3.3 porównano z danymi literaturowymi.

Tabela 3.3.

Rozpuszczalność w układzie woda /1/-octan etylu /2/

Faza wodna		Faza organiczna	
T/K	x_1	T/K	x_1
285.8	0.9822	307.9	0.1599
289.2	0.9824	322.7	0.1834
307.1	0.9848	332.2	0.2098
311.6	0.9855	344.7	0.2425
318.6	0.9864	346.2	0.2464
320.2	0.9867	364.1	0.2836
327.7	0.9876		
343.0	0.9867		
349.4	0.9855		
356.1	0.9842		



rys.3.3 Wzajemna rozpuszczalność w układzie woda - octan etylu.

a - faza organiczna, b - faza wodna,

(X - ułamek molowy wody), O - dane własne,

- [72], ◻-[73], ◻-[49], ◻-[105], ◻-[32], ◻-[3],
 △-[74], ▲-[2], ▽-[34a], ▽-[31], x-[8], 10-[119],
 20-[123], 30-[46], 40-[129], 50-[45], 60-[95], 70-[23]
 80-[131], 90-[58], 100-[25], 110-[84], 120-[55].

3.4.1.3. Rozpuszczalność w układzie woda-octan propylu.

Rozpuszczalność w układzie woda-octan propylu była badana znacznie rzadziej niż w układzie woda-octan etylu.

Smith i Bonner [118] podali rozpuszczalność w dwóch temperaturach, Belousov [9,10] i Smirnova [116] w swoich pracach podali rozpuszczalności uzyskane w trakcie pomiarów ciecz-para aż do temperatury 356 K, w pozostałych pracach [129,43,111,126a,28] podano wzajemne rozpuszczalności w jednej temperaturze.

Analiza wody, w równowagowej warstwie organicznej w temperaturze 291.3 K, wykonana metodą Fischera, dała wynik znacznie odbiegający od rezultatów uzyskanych metodą punktu zmętnienia / punkt poza zakresem rysunku/. Wynik ten potwierdza rezultaty uzyskane przez Gaylera i Pratta [31] dla układu woda-octan etylu i wynika ze znacznego przekroczenia zakresu metody Fischera. Wyniki pomiarów rozpuszczalności przedstawiono w tabeli 3.4, a na rysunku 3.4 porównano z danymi literaturowymi, które jednak bardzo znacznie różnią się pomiędzy sobą.

3.4.1.4. Rozpuszczalność w układzie woda-octan izopropylu.

Rozpuszczalność w układzie woda-octan izopropylu była badana w pracach [23,39,28].

Jednak wyniki poszczególnych autorów różnią się znacznie pomiędzy sobą. Doolittle [23] podaje rozpuszczalność octanu izopropylu w wodzie w temperaturze 293 K jako równą 0.250 ułamka molowego wody / poza skalę wykresu/ a Hlavaty i Linek [39] - 0.113 ułamka molowego wody w temperaturze 297.5 K. Zawartość wody w równowagowej warstwie estrowej oznaczona metodą Fischera dała również wynik zaniżony o ok. 0.01 ułamka molowego / nie uwidocznił na rysunku/.

Tabela 3.4.

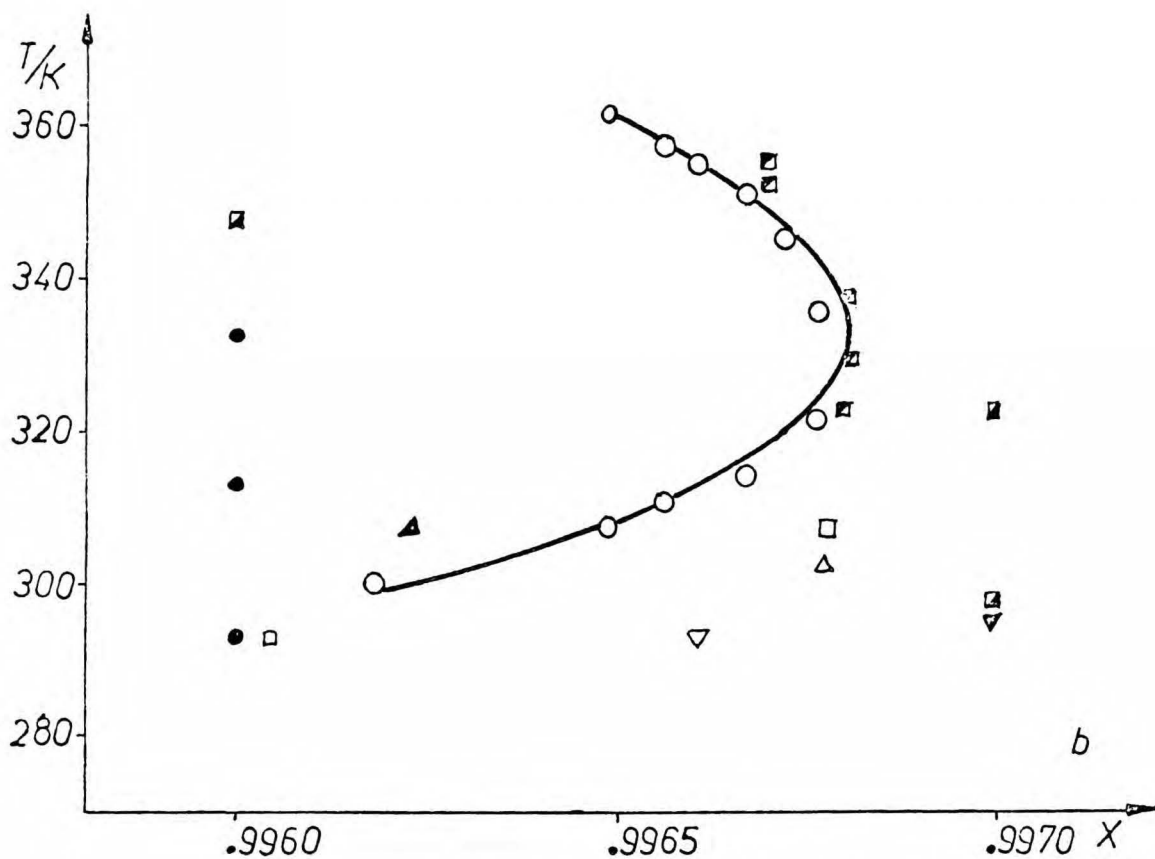
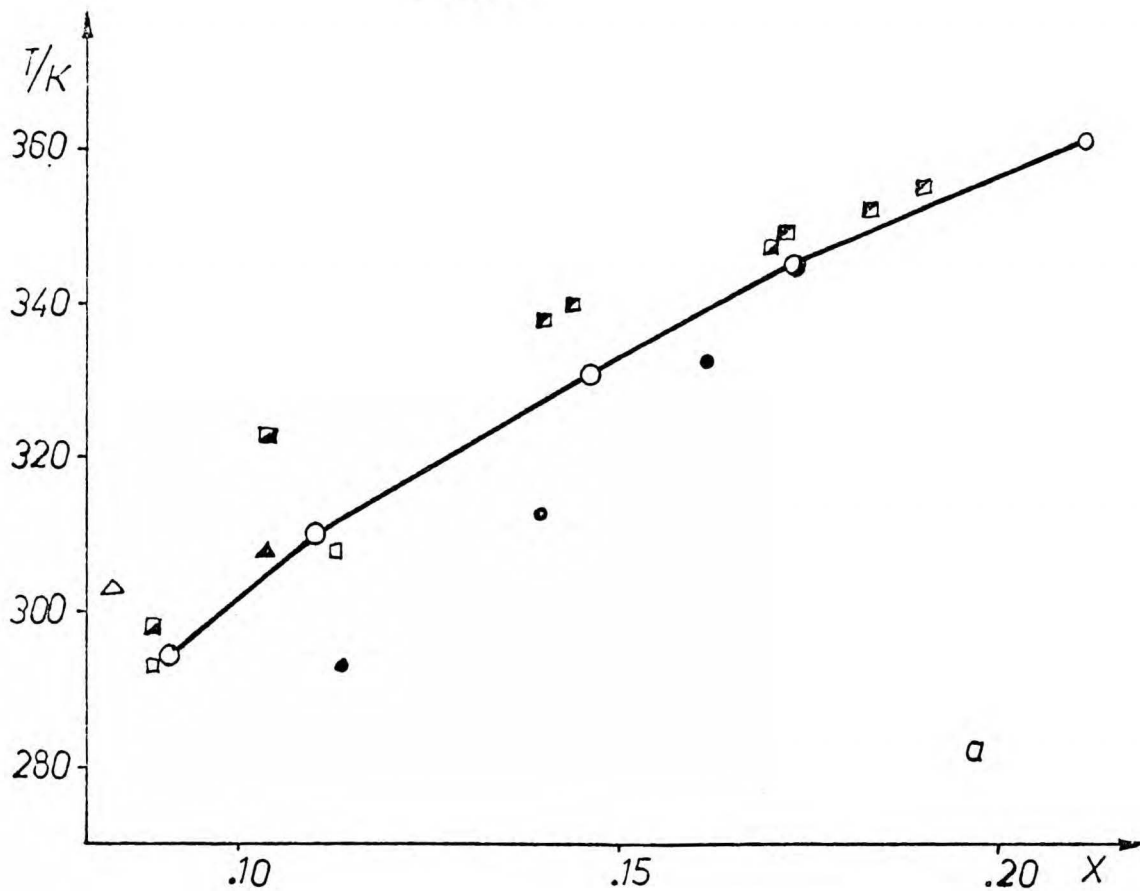
Rozpuszczalność w układzie woda /1/ - octan propylu /2/.

F A Z A W O D N A		F A Z A O R G A N I C Z N A	
T/K	x_1	T/K	x_1
300.2	0.99618	291.3	0.0747 *)
307.9	0.99649	294.0	0.0907
311.5	0.99656	310.3	0.1098
314.2	0.99667	331.3	0.1461
322.4	0.99676	345.9	0.1731
336.4	0.99676	362.7	0.2116
345.6	0.99672		
351.6	0.99667		
355.6	0.99660		
357.8	0.99656		
361.5	0.99649		

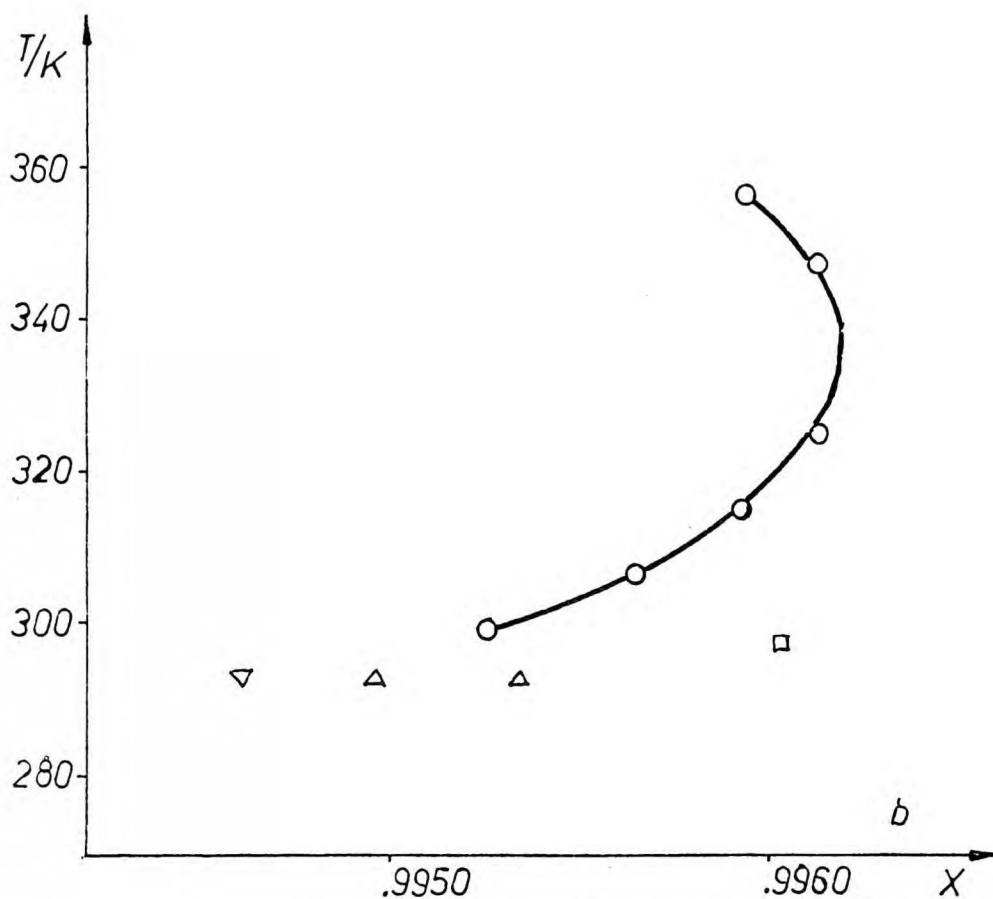
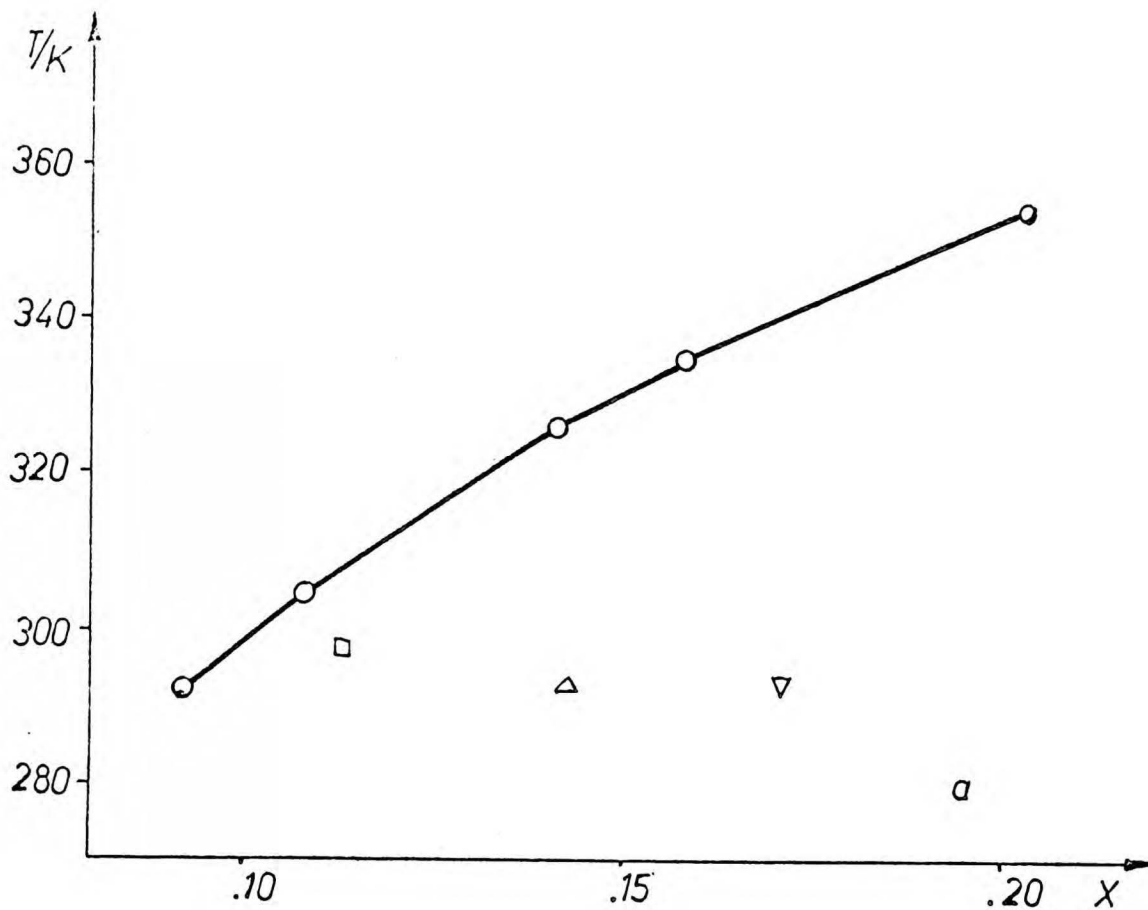
Tabela 3.5.

Rozpuszczalność w układzie woda /1/ - octan izopropylu /2/.

F A Z A W O D N A		F A Z A O R G A N I C Z N A	
T/K	x_1	T/K	x_1
299.5	0.99526	291.3	0.0780 *)
306.7	0.99564	292.3	0.0922
315.3	0.99594	304.6	0.1079
335.5	0.99614	326.4	0.1413
348.2	0.99614	335.1	0.1583
357.1	0.99594	355.1	0.2030



rys.3.4 Wzajemna rozpuszczalność w układzie woda - octan propylu.
 a - faza organiczna, b - faza wodna,
 (X - ułamek molowy wody), \circ - dane własne,
 \square - [118], \triangle - [43], ∇ - [28], \blacksquare - [10], \boxplus - [95], ∇ - [126a],
 \bullet - [111].



rys.3.5 Wzajemna rozpuszczalność w układzie woda - octan izopropylu. a - faza organiczna, b - faza wodna, (X - ułamek molowy wody), ○ - dane własne, □-[39], △-[23], ▽-[28].

analogicznie jak w badanym poprzednio układzie woda-octan propylu oraz układzie woda-octan etylu opisanym przez Gaylera i Pratta [31] Własne wyniki pomiarów rozpuszczalności przedstawiono w tabeli 3.5, a na rysunku 3.5 porównano z danymi literaturowymi.

3.4.1.5. Rozpuszczalność w układzie woda-octan butylu.

Rozpuszczalność w układzie woda-octan butylu była badana przez wielu autorów [82,86,14,23,5,107,88,108,12,77,54,43,81,95] , i została przedstawiona na rys. 3.6. Na rysunku nie umieszczono tylko danych Picka i współprac. [88], którzy w swojej pracy przedstawili rozpuszczalność w postaci wykresu.

Wyniki doświadczalne, łącznie z punktem w temperaturze 290.8 K oznaczonym analitycznie metodą Fischera, przedstawiono na rys. 3.6 i tabeli 3.6. Wynik analizy wody jest zgodny z oznaczeniami rozpuszczalności wykonanymi metodą punktu zmętnienia , gdyż zawartość wody nie przekracza 1% wagowego tj. zakresu metody Fischera.

3.4.1.6. Rozpuszczalność w układzie woda-octan izobutylu.

Rozpuszczalność w układzie woda-octan izobutylu była badana przez kilku autorów [57,13,28,7a] .

Praca Linka [57] obejmuje duży zakres temperatur od 287.7 K do 420.2 K i przedstawia rozpuszczalności octanu izobutylu w wodzie jak i wody w octanie izobutylu. Praca Bomshteina i wsp. [13] też obejmuje obie gałęzie krzywej rozpuszczalności w trochę mniejszym zakresie temperaturowym od 293 K do 353 K, ale nie obserwuje wzrostu rozpuszczalności octanu izobutylu po przekroczeniu temperatury 325K , co wykazały badania własne

Tabela 3.6

Rozpuszczalność w układzie woda /1/ - octan butylu /2/.

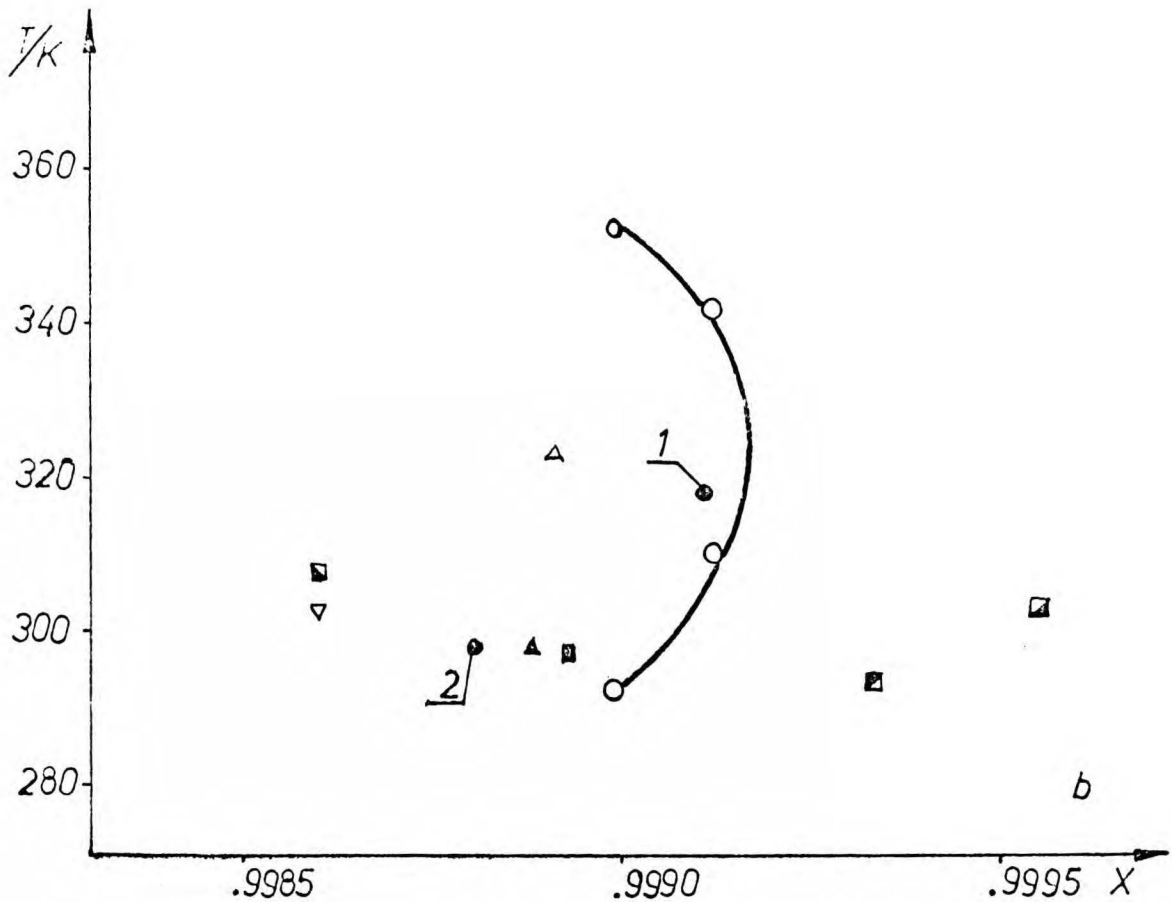
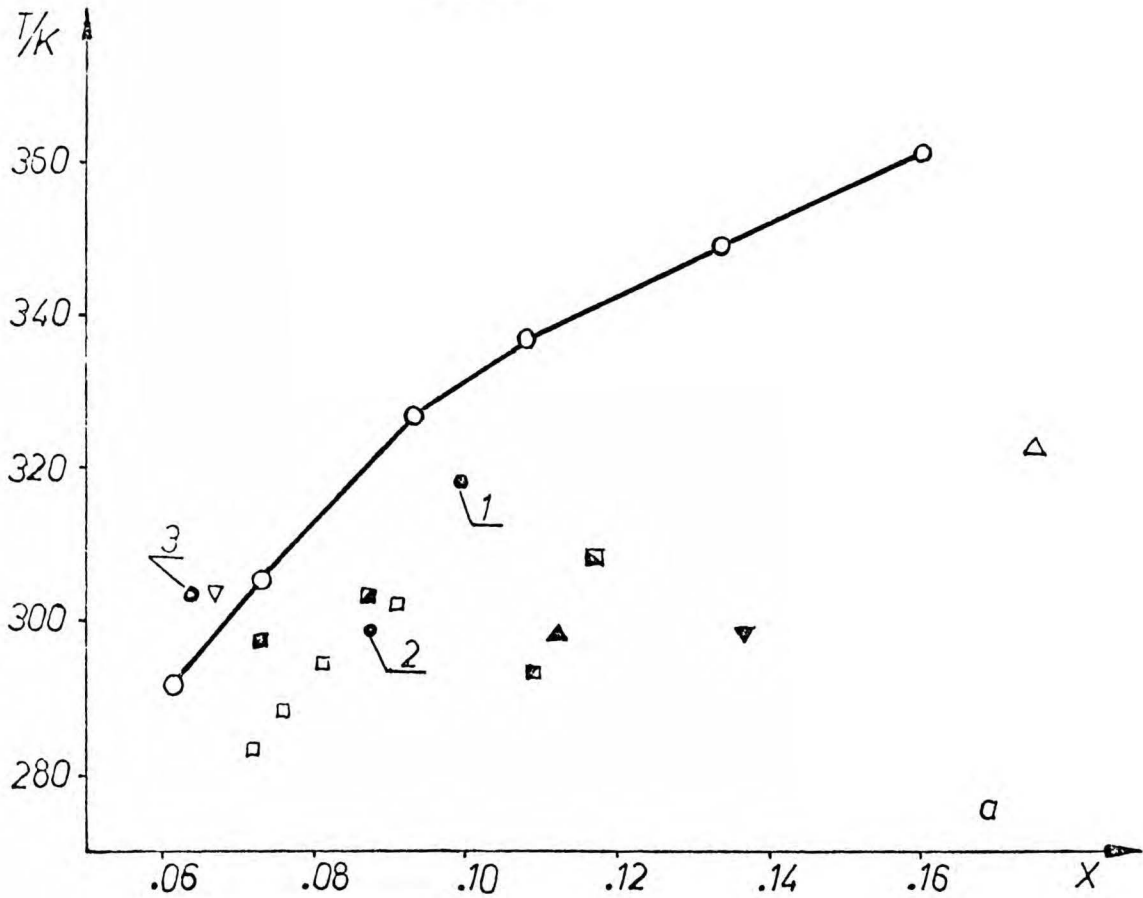
F A Z A W O D N A		F A Z A O R G A N I C Z N A	
T/K	x_1	T/K	x_1
292.1	0.99899	290.8	0.0612 *)
310.3	0.99912	305.0	0.0731
341.8	0.99912	326.9	0.0928
352.2	0.99899	337.1	0.1078
		349.0	0.1342
		361.9	0.1588

Tabela 3.7.

Rozpuszczalność w układzie woda /1/ - octan izobutylu /2/.

F A Z A W O D N A		F A Z A O R G A N I C Z N A	
T/K	x_1	T/K	x_1
293.3	0.99890	290.8	0.0596 *)
304.1	0.99902	297.6	0.0683
316.9	0.99910	324.8	0.0992
333.6	0.99910	342.4	0.1235
342.6	0.99902	353.2	0.1441
352.1	0.99890	359.7	0.1603

*/ analiza wody metodą Fischera.



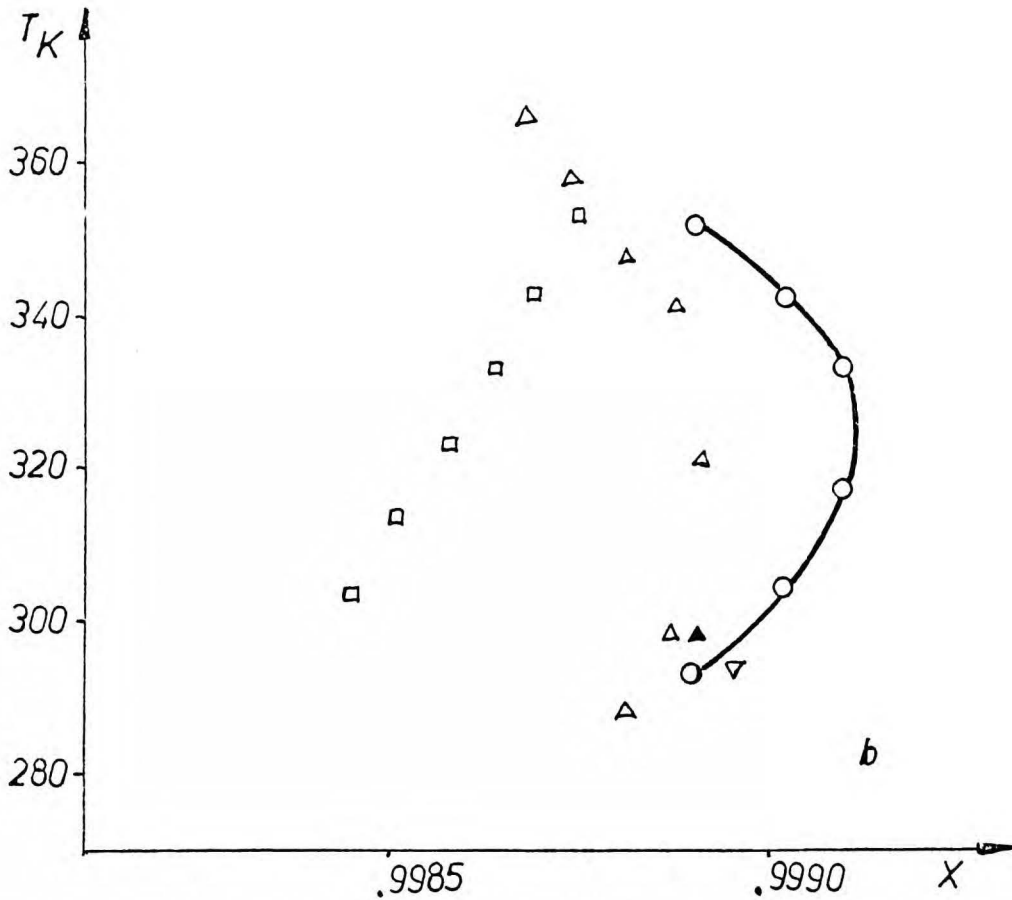
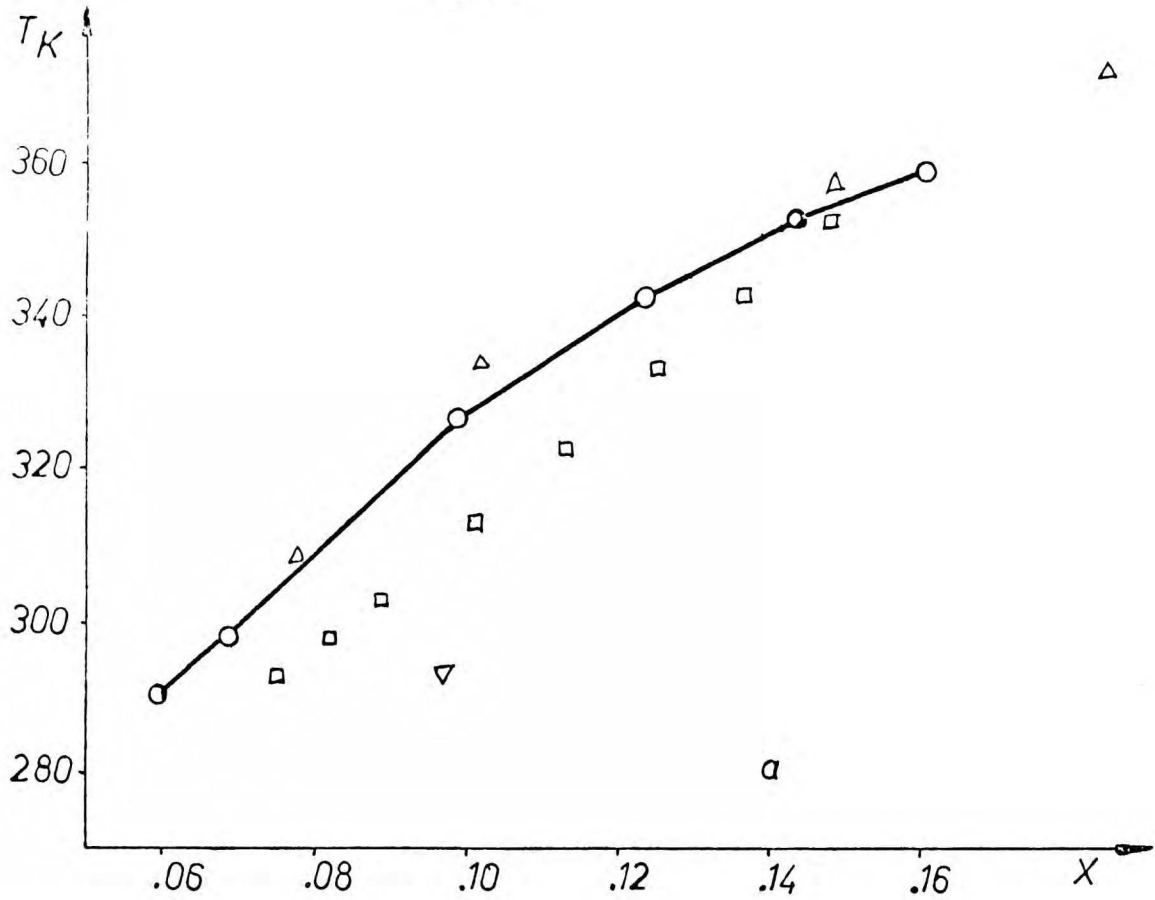
rys.3.6 Wzajemna rozpuszczalność w układzie woda - octan butylu.

a - faza organiczna, b - faza wodna,

(X - ułamek molowy wody), ○ - dane własne,

□-[14], ■-[77], ▣-[23], ▤-[95], ▥-[32], △-[81],

▽-[43], ▲-[54], ▼-[86], 1○-[107], 2○-[55], 3○-[12].



rys.3.7 Wzajemna rozpuszczalność w układzie woda - octan izobutyli. a - faza organiczna, b - faza wodna, (X - ułamek molowy wody), o - dane własne, □-[13], △-[57], ▽-[23], ▲-[7a], ▼-[28].

jak i praca Linka [57]. Wykonana analiza zawartości wody w równowagowej warstwie organicznej w temperaturze 290.8 K potwierdziła wyniki uzyskane metodą punktu zmętnienia. Zmierzone dane rozpuszczalności przedstawiono w tabeli 3.7, a na rys. 3.7 porównano je z danymi literaturowymi.

3.4.1.7. Rozpuszczalność w układzie woda-octan pentylu.

Przedstawiona w literaturze rozpuszczalność w układzie woda-octan pentylu ograniczała się tylko do jednej temperatury [43, 55, 129, 23]. Wynik analizy równowagowej fazy estrowej w temperaturze 290.8 K potwierdził dane otrzymane metodą punktu zmętnienia. Zmierzone dane rozpuszczalności przedstawiono w tabeli 3.8, a na rysunku 3.8 porównano je z danymi literaturowymi.

3.4.1.8. Rozpuszczalność w układzie woda-octan izopentylu.

Rozpuszczalność w układzie woda-octan izopentylu była badana jedynie przez Othmera [82] w temperaturze 296 K \pm 1, Lloyd'a [58] w temperaturze 298 K, Narashimhana [76] w temperaturze 303 K, oraz Andreeva [5] w temperaturze 367 K. Analiza zawartości wody w równowagowej warstwie organicznej w temp. 288.4 K potwierdziła wyniki uzyskane metodą punktu zmętnienia. Zmierzone dane rozpuszczalności przedstawiono w tabeli 3.9, a na rysunku 3.9 porównano je z danymi literaturowymi.

Tabela 3.8.

Rozpuszczalność w układzie woda /1/- octan pentylu /2/ .

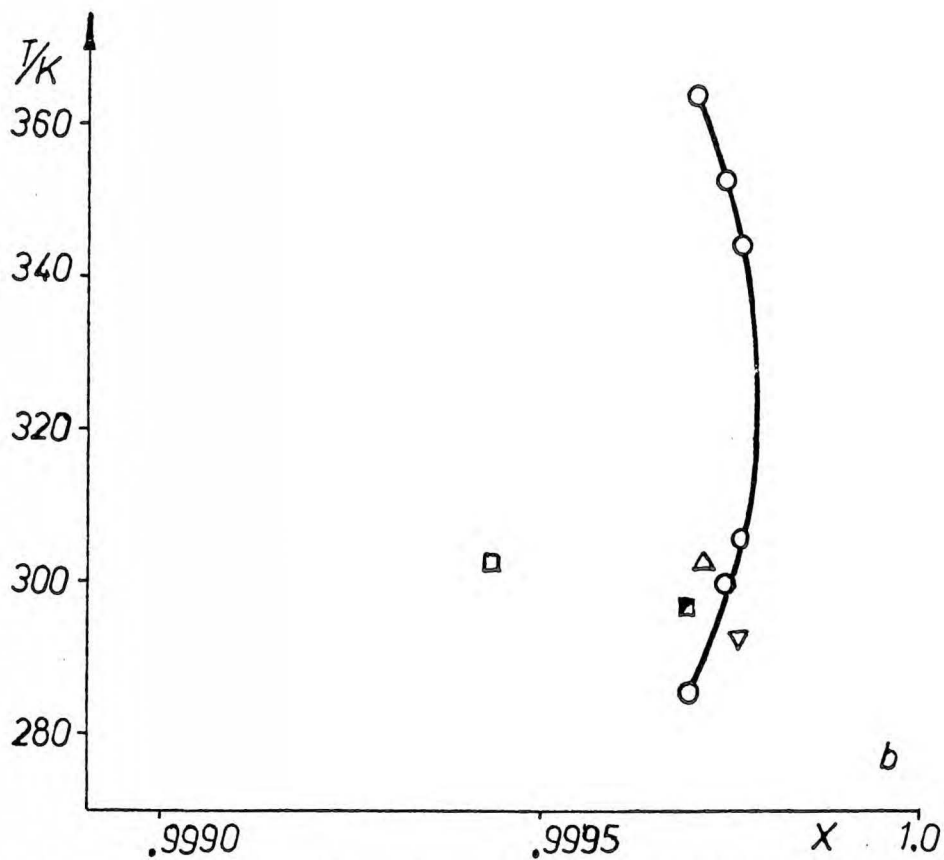
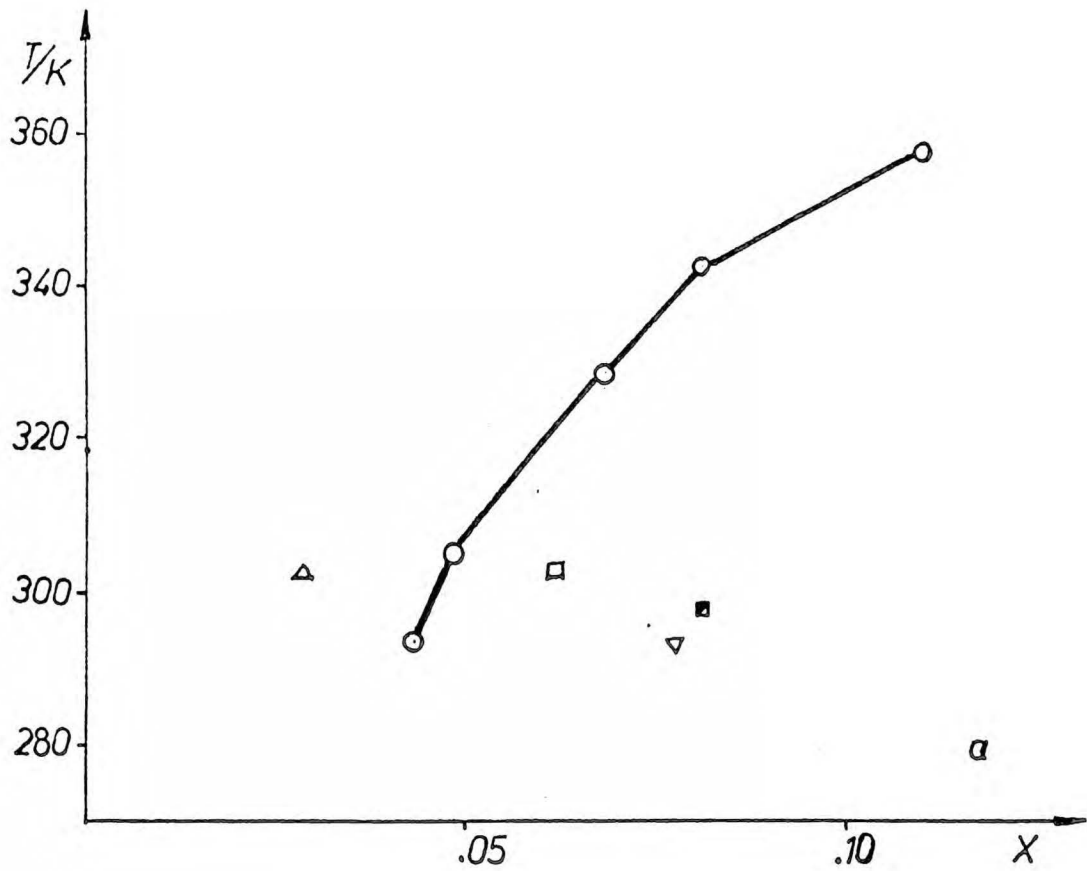
FAZA WODNA		FAZA ORGANICZNA	
T/K	x_1	T/K	x_1
285.6	0.99970	293.5	0.0435 *)
299.9	0.99975	305.6	0.0481
306.1	0.99977	328.6	0.0682
345.9	0.99977	343.6	0.0807
353.1	0.99975	358.6	0.1104
364.5	0.99970		

Tabela 3.9.

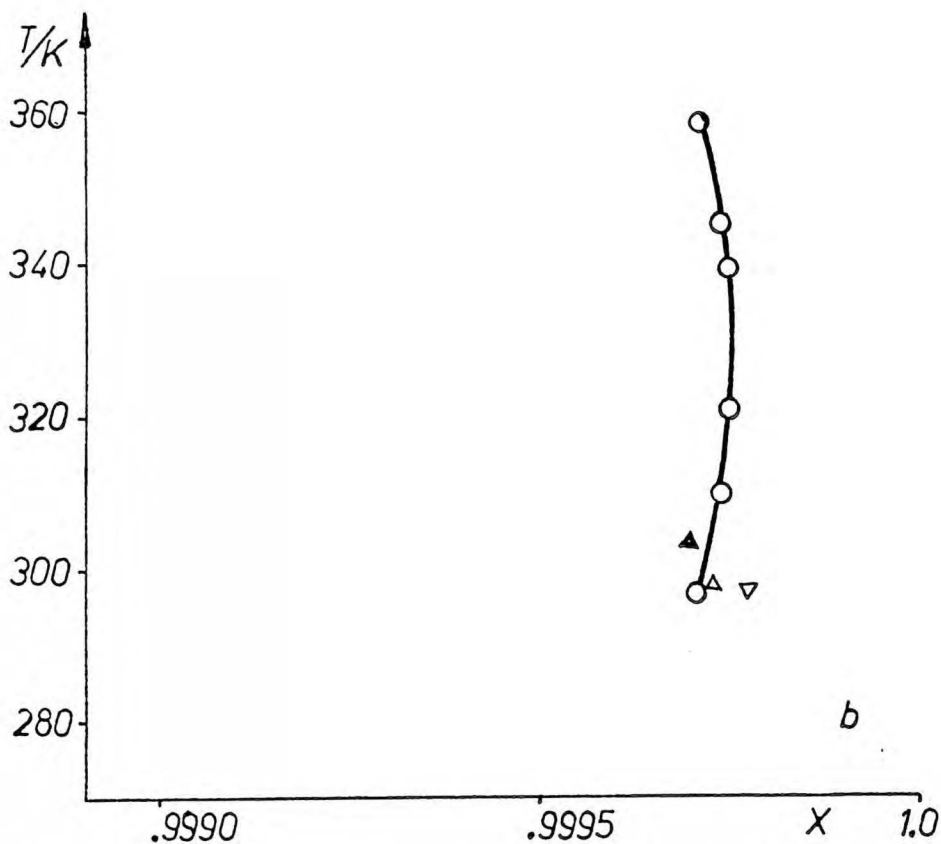
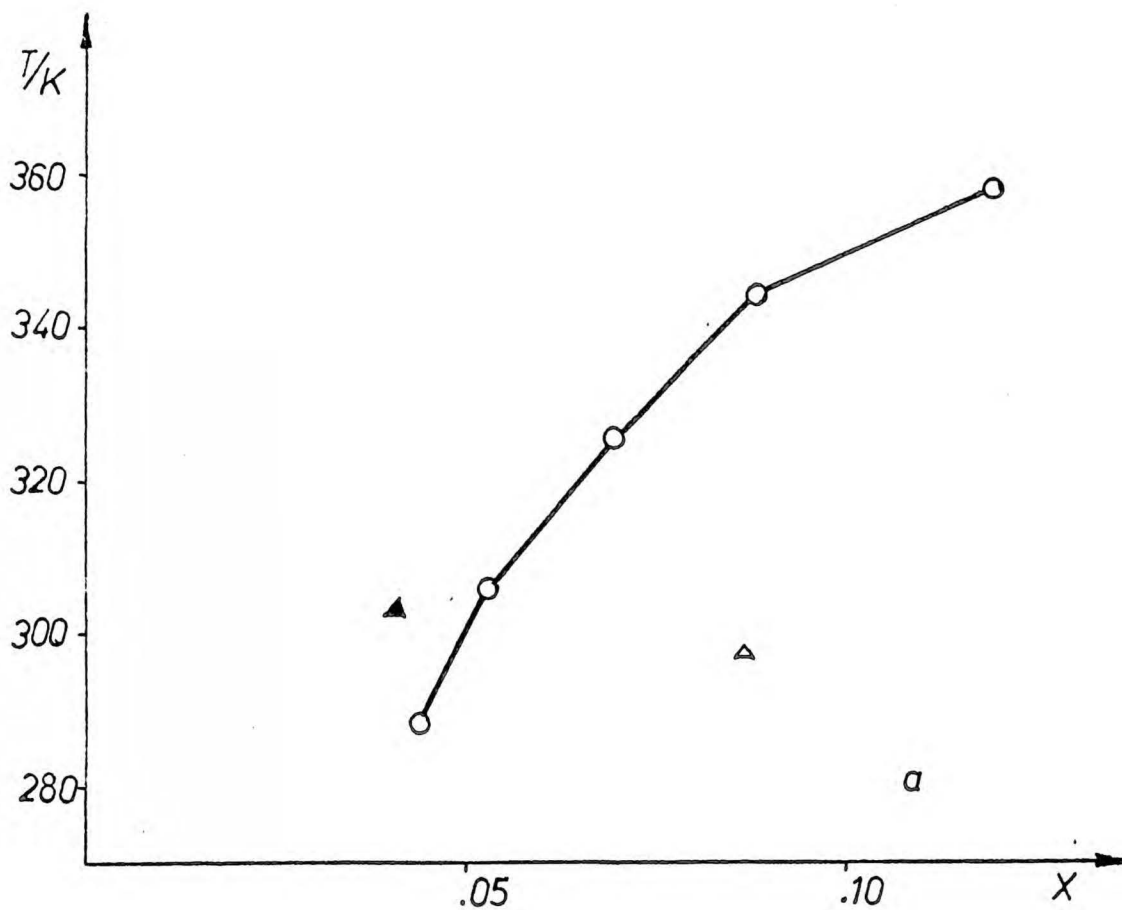
Rozpuszczalność w układzie woda /1/- octan izopentylu /2/.

FAZA WODNA		FAZA ORGANICZNA	
T/K	x_1	T/K	x_1
296.9	0.99971	288.4	0.0438 *)
310.1	0.99974	306.3	0.0530
320.7	0.99975	325.9	0.0696
339.3	0.99975	344.4	0.0886
345.5	0.99974	358.8	0.1196
358.6	0.99971		

*) analiza wody metodą Fischera.



rys.3.8 Wzajemna rozpuszczalność w układzie woda - octan pentylu.
a - faza organiczna, b - faza wodna,
(X - ułamek molowy wody), O - dane własne,
□-[43], ■-[55], ▽-[23], Δ-[129].



rys.3.9 Wzajemna rozpuszczalność w układzie woda - octan izopentylu. a - faza organiczna, b - faza wodna, (X - ułamek molowy wody), Q - dane własne, Δ -[58], ∇ -[82], \blacktriangle -[76].

3.4.2. Temperatury wrzenia mieszanin dwufazowych.

Znalezione w literaturze temperatury wrzenia układu woda-octan metylu oraz dane równowag ciecż-para wskazują na istnienie homoazeotropu [59,66,7,87,11] w obszarze niskich stężeń wody. Wyznaczona temperatura wrzenia rozwarstwiającej się mieszaniny ciekłej pod ciśnieniem 100.64 kPa jest wyższa o 0.8 K od temperatury wrzenia homoazeotropu pod tym ciśnieniem / $T_{AZ} = 329.08 \text{ K}$ /, co jest zgodne z wynikami Lutuginy [59].

Dla układu woda-octan etylu znalezione w literaturze równowagi ciecż-para [24,53,48,131] często podają parametry heteroazeotropu. W większości przypadków odnoszą się one do ciśnienia 101.32 kPa, a znaleziona temperatura waha się od 343.40 K [131] do 344.05 K [48]. W danych równowagi ciecż-para Komatsu [53] można znaleźć temperaturę wrzenia heteroazeotropu pod ciśnieniem 20.00 kPa, która wynosi 305.05 - 305.15 K, a w tablicach Horsley'a [40] dla ciśnienia 33.33 kPa podano temperaturę wrzenia heteroazeotropu wynoszącą 315.70 K.

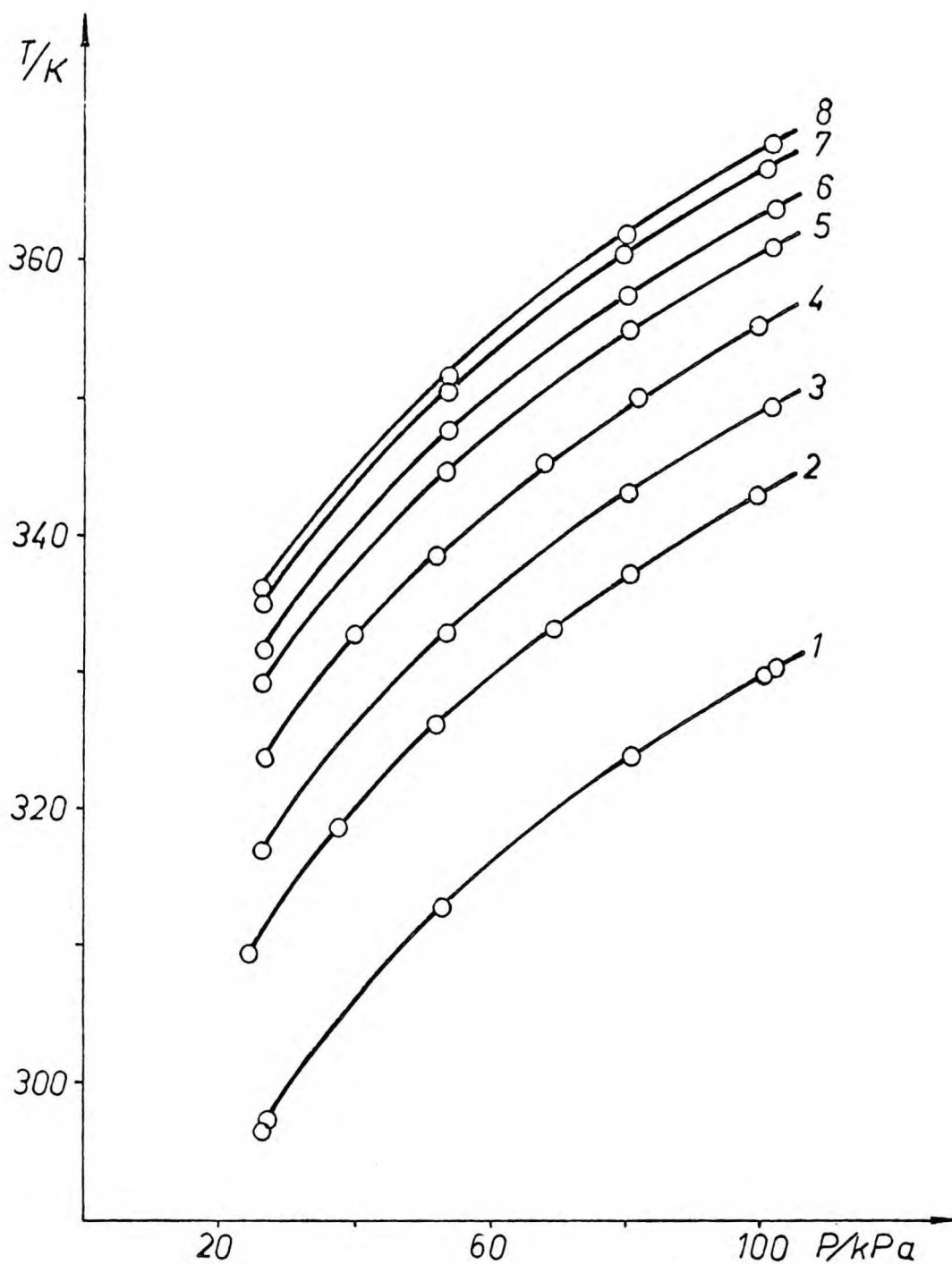
Dla układu woda-octan propylu w danych równowag ciecż-para Smirnowej [116] są zawarte parametry heteroazeotropów w zakresie temperatur 323 K - 356 K, co odpowiada ciśnieniom 26 kPa-101 kPa, a Schub^erth [108] zbadał zależność ciśnienia od temperatury w zakresie 309 K- 341 K. W układzie woda-octan butylu zależność temperaturowa prężności par heteroazeotropu w dużym zakresie ciśnień od 6 kPa do 100 kPa /303 K- 364K /była badana przez Schubertha i wsp. [107,108,134]. Dla pozostałych układów: woda - octan izopropylu [40,22], woda - octan izobutylu [40,56,47], woda - octan pentylu [40,47], woda - octan izopentylu [40,56,5,47]

znaleziono w literaturze tylko temperatury wrzenia heteroazeotropów pod ciśnieniem atmosferycznym. Zmierzone wartości prężności par i temperatur wrzenia badanych mieszanin dwufazowych w zakresie ciśnień 25 kPa - 102 kPa przedstawiono w tabeli 3.10 i na rysunku 3.10.

Tablica 3.10

Temperatury wrzenia i prężności par mieszanin dwufazowych.

woda-octan metylu	T/K	330.32	329.89	324.10	323.97	312.92	297.55	297.35	296.70
	P/kPa	102.20	100.64	81.52	81.16	53.31	27.62	27.41	26.66
woda-octan etylu	T/K	343.17	337.44	333.44	326.29	318.70	309.31		
	P/kPa	99.96	80.65	69.42	52.05	37.88	24.90		
woda-octan propylu	T/K	355.58	350.33	345.53	338.86	332.71	323.93		
	P/kPa	99.25	81.58	67.96	52.01	40.06	27.09		
woda-octan izopropylu	T/K	349.66	343.30	333.00	317.00	316.95			
	P/kPa	101.87	80.29	53.29	26.74	26.63			
woda-octan butylu	T/K	364.08	364.01	357.67	347.71	331.71			
	P/kPa	102.12	101.94	80.14	53.74	26.58			
woda-octan izobutylu	T/K	361.34	355.14	344.86	329.22				
	P/kPa	101.69	80.26	53.25	26.74				
woda-octan pentylu	T/K	368.48	362.18	351.95	336.23				
	P/kPa	101.32	80.02	53.31	26.68				
woda-octan izopentylu	T/K	367.10	360.91	350.93	335.11				
	P/kPa	100.78	79.82	53.52	26.68				



rys.3.10 Zależność temperatur wrzenia i prężności par mieszanin rozwarstwiających się.

○ - dane doświadczalne.

- 1 - układ woda - octan metylu,
- 2 - układ woda - octan etylu,
- 3 - układ woda - octan izopropylu,
- 4 - układ woda - octan propylu,
- 5 - układ woda - octan izobutylu,
- 6 - układ woda - octan butylu,
- 7 - układ woda - octan izopentylu,
- 8 - układ woda - octan pentylu.

4. CZĘŚĆ OBLICZENIOWA.

4.1. Opis danych rozpuszczalności.

Mieszankiny bogate w wodę wszystkich badanych układów charakteryzowały się początkowym obniżeniem rozpuszczalności wraz ze wzrostem temperatury, a później po przekroczeniu temperatury minimalnej rozpuszczalności wynoszącej $330\text{K} \pm 10$ - wzrostem rozpuszczalności. Rozpuszczalność wody w badanych estrach rosła systematycznie wraz z temperaturą. Ponieważ badany zakres temperatur 280 - 370 K dla wszystkich układów jest znacznie odległy od górnej krytycznej temperatury mieszalności, do opisu analitycznego danych eksperymentalnych / dogodnego do obliczeń maszynowych / przyjęto postać wielomianu drugiego stopnia - równanie /4.1/ :

$$x = A + B(T - 273.15) + C(T - 273.15)^2 \quad /4.1/$$

gdzie x - ułamek molowy składnika rozpuszczanego.

T - temperatura [K]

A, B, C , - stałe równania.

Z przeprowadzonych obliczeń wynikało, że rozpuszczalność z podobną dokładnością opisuje analogiczne równanie drugiego stopnia, w którym ułamek molowy składnika zastąpiono jego logarytmem.

Stałe równania /4.1/ , tak dla rozpuszczalności estrów w wodzie jak i wody w estrach, otrzymane metodą najmniejszych kwadratów oraz odchylenia standardowe

/6/ zdefiniowane równaniem /4.2/ podano w tabelicy 4.1.

$$G = \sqrt{\frac{(x_{obl} - x_{dośw})^2}{n-m}} \quad /4.2/$$

Tablica 4.1

Opis rozpuszczalności.

Układ	Faza	A	B	C	G
woda - octan metylu	wod.	0.09387	$-1.4651_{10^{-3}}$	$1.7077_{10^{-5}}$	$7.9_{10^{-4}}$
	org.	0.16878	$3.6860_{10^{-3}}$	$3.537_{10^{-6}}$	$2.40_{10^{-3}}$
woda - octan etylu	wod.	0.02175	$-3.081_{10^{-4}}$	$2.784_{10^{-6}}$	$5.5_{10^{-4}}$
	org.	0.09360	$1.6981_{10^{-3}}$	$5.021_{10^{-6}}$	$2.19_{10^{-3}}$
woda - octan propylu	wod.	$5.025_{10^{-3}}$	$-5.970_{10^{-5}}$	$4.849_{10^{-7}}$	$4.0_{10^{-5}}$
	org.	0.07129	$7.035_{10^{-4}}$	$9.570_{10^{-6}}$	$1.21_{10^{-3}}$
woda - octan izopropylu	wod.	$6.429_{10^{-3}}$	$-8.232_{10^{-5}}$	$6.446_{10^{-7}}$	$4.9_{10^{-5}}$
	org.	0.07611	$6.427_{10^{-4}}$	$1.1020_{10^{-5}}$	$5.6_{10^{-4}}$
woda - octan butylu	wod.	$1.309_{10^{-3}}$	$-1.900_{10^{-4}}$	$1.903_{10^{-7}}$	$3.0_{10^{-5}}$
	org.	0.05976	$-1.010_{10^{-4}}$	$1.3785_{10^{-5}}$	$2.70_{10^{-3}}$
woda - octan izobutylu	wod.	$1.509_{10^{-3}}$	$-2.503_{10^{-5}}$	$2.507_{10^{-7}}$	$1.0_{10^{-5}}$
	org.	0.05072	$4.192_{10^{-4}}$	$9.521_{10^{-6}}$	$2.30_{10^{-3}}$
woda - octan pentylu	wod.	$3.58_{10^{-4}}$	$-5.48_{10^{-6}}$	$5.22_{10^{-8}}$	$0.3_{10^{-5}}$
	org.	0.04571	$-3.441_{10^{-4}}$	$1.2672_{10^{-5}}$	$3.41_{10^{-3}}$
woda - octan izopentylu	wod.	$3.68_{10^{-4}}$	$-4.37_{10^{-6}}$	$3.98_{10^{-8}}$	$0.2_{10^{-5}}$
	org.	0.04540	$-2.331_{10^{-4}}$	$1.2549_{10^{-5}}$	$3.54_{10^{-3}}$

gdzie n - liczba punktów
 m - liczba stałych równania.

4.2. Korelacja rozpuszczalności w szeregach homologicznych.

Wzajemne rozpuszczalności octanów w wodzie i wody w octanach w wybranych temperaturach skorelowano względem liczby atomów węgla $/n/$ w grupie alkilowej / przy korelacji nie uwzględniono octanu metylu / równaniem:

$$\lg x = a + b n \quad n \geq 2 \quad /4.3/$$

gdzie x - ułamek molowy składnika rozpuszczonego
 a, b - stałe równania.

Rozpuszczalność wody w wybranych temperaturach w octanach n -alkilowych przedstawiono na rysunku 4.1.A, a w octanach izoalkilowych na rysunku 4.2.A.

Rozpuszczalność w wodzie octanów n -alkilowych pokazano na rysunku 4.1.B, a octanów izoalkilowych na rysunku 4.2.B.

Stałe równania 4.3. otrzymane metodą najmniejszych kwadratów oraz standartowe odchylenia funkcji stężenia / 6 / opisane zależnością analogiczną do równania 4.2, dla temperatur 300 K, 320 K, 340 K i 360 K, zestawiono w tabeli 4.2.

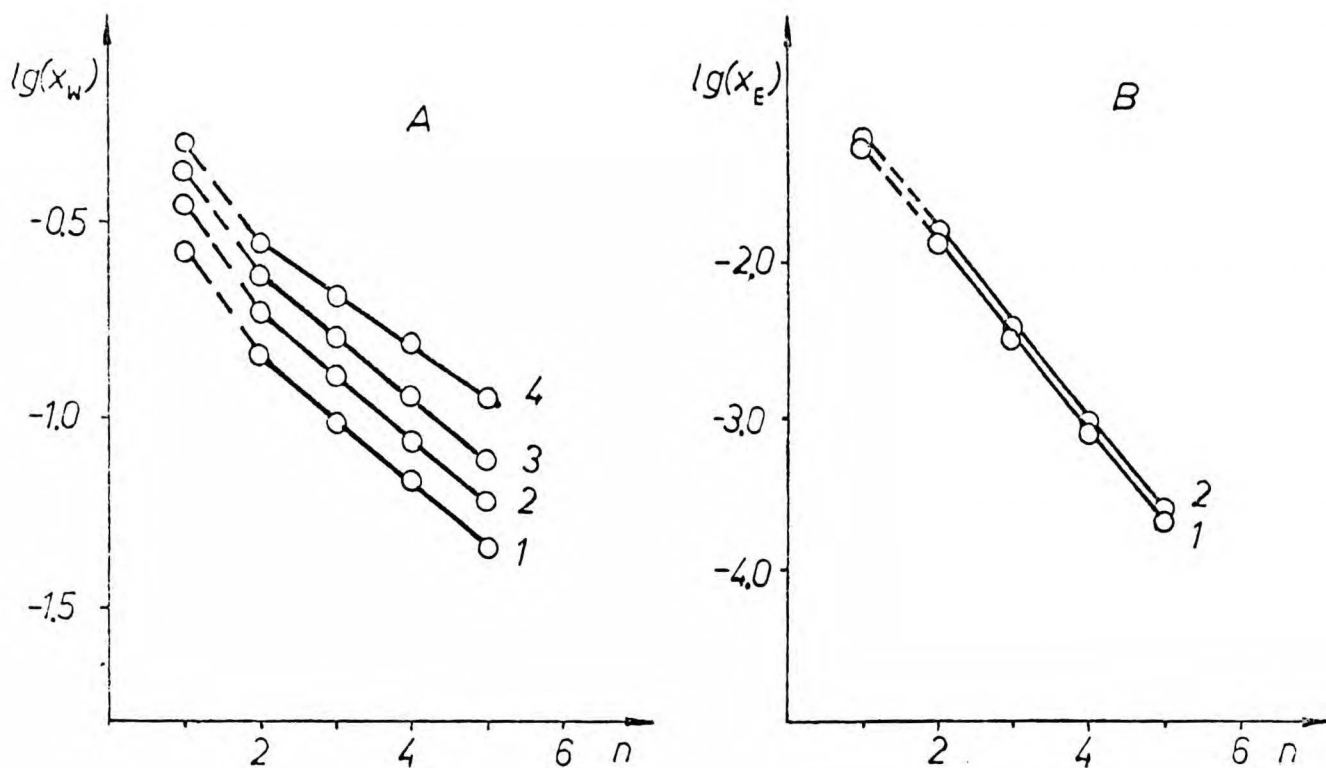
Proponowane równanie /4.3/ bardzo dobrze opisuje obie gałęzie rozpuszczalności szeregu homologicznego, znacznie lepiej niż równanie sugerowane przez Horvatha [41], w którym w miejscu liczby atomów węgla w grupie alkilowej $/n/$ występuje logarytm masy cząsteczkowej estru.

Na podstawie równania korelacyjnego /4.3/ opartego o trzy pierwsze człony szeregu woda - octany n - alkilowe

Tablica 4.2

Stałe równań korelacyjnych w szeregach homologicznych (rów. 4.3).

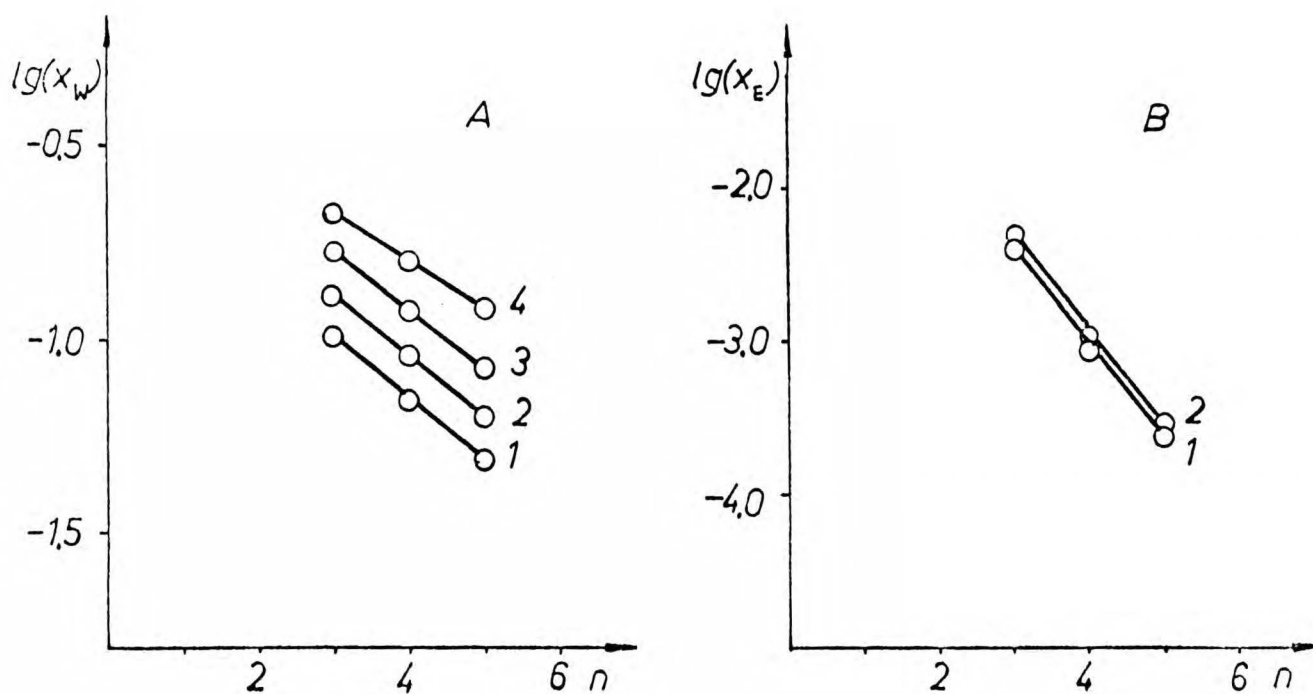
T/K	Faza	Octany n-alkilowe			Octany izo-alkilowe		
		a	b	σ	a	b	σ
300	wod.	-0.621	-0.599	0.011	-0.510	-0.612	0.029
	org.	-0.516	-0.165	0.001	-0.512	-0.161	0.005
320	wod.	-0.683	-0.598	0.006	-0.614	-0.601	0.030
	org.	-0.396	-0.169	0.002	-0.398	-0.161	0.005
340	wod.	-0.700	-0.590	0.017	-0.659	-0.588	0.007
	org.	-0.332	-0.153	0.003	-0.334	-0.146	0.003
360	wod.	-0.665	-0.579	0.037	-0.631	-0.578	0.029
	org.	-0.290	-0.132	0.005	-0.288	-0.127	0.003



rys.4.1 Korelacja rozpuszczalności szeregu homologicznego woda - octany n-alkilowe.

A - rozpuszczalność wody w estrach: 1 - $T=300$ K,
2 - $T=320$ K, 3 - $T=340$ K, 4 - $T=360$ K.

B - rozpuszczalność estrow w wodzie: 1 - $T=320$ K,
2 - $T=300$ K.



rys.4.2 Korelacja rozpuszczalności szeregu homologicznego woda - octany izoalkilowe.

A - rozpuszczalność wody w estrach: 1 - $T=300$ K,
2 - $T=320$ K, 3 - $T=340$ K, 4 - $T=360$ K.

B - rozpuszczalność estrow w wodzie: 1 - $T=320$ K,
2 - $T=300$ K.

przewidziano wzajemną rozpuszczalność w temperaturze 300 K układu woda-octan pentylu / $x_1 = 0.0458$, $x_2 = 0.99977$ /, która jest bliska interpolowanym danym doświadczalnym / $x_1 = 0.0456$, $x_2 = 0.99975$ /. W analogiczny sposób, w temperaturze 300 K , opierając się tylko na dwóch punktach, przewidziano wzajemną rozpuszczalność w układzie woda-octan izopentylu / $x_1 = 0.0468$, $x_2 = 0.99978$ /, która jest porównywalna z interpolowanymi danymi doświadczalnymi wynoszącymi $x_1 = 0.0482$, $x_2 = 0.99972$. Wyniki przewidywań wzajemnej rozpuszczalności w układach woda-octan izopentylu oraz woda-octan pentylu dobrze zgadzają się z danymi pomiarowymi i pozwalają przypuszczać, że ekstrapolacja danych przedstawionych w tabelicy 4.2 dla estrów wyższych alkoholi da poprawne wyniki.

4.3. Opis prężności par mieszanin dwufazowych.

Prężności par heteroazeotropów w funkcji temperatury w literaturze są rzadko opisywane. Schuberth [108] używał do opisu logarytmu prężności par substancji czystych jak i logarytmu prężności par heteroazeotropów woda-octan n-propylu i woda-octan n-butylu równania drugiego stopnia z trzema stałymi względem odwrotności temperatury absolutnej.

$$\log p = a + b/T + c/T^2 \quad /4.4/$$

Zmierzone w niniejszej pracy temperatury wrzenia i prężności par mieszanin dwufazowych skorelowano powszechnie stosowanym do opisu prężności par czystych substancji równaniem Antoine'a:

$$\ln p = A - B/(p-C) \quad /4.5/$$

gdzie p jest wyrażone w kPa, a temperatura w K.

Stałe powszechnie używanego do tej pory równania Antoine'a

/4.6/ wyrażanego w mm Hg i stopniach Celsjusza

$$\log p = a - b/(c+t) \quad /4.6/$$

można wyznaczyć z zależności:

$$a = A/\ln(10) + 0.8750969 \quad /4.7/$$

$$b = B/\ln(10) \quad /4.8/$$

$$c = 273.15 - C \quad /4.9/$$

Stałe równania /4.5/ oraz standardowe odchylenia ciśnienia dla badanych mieszanin dwufazowych /tab. 3.10/ obliczone programem opublikowanym przez Malanowskiego [61] przedstawiono w tabeli /4.3/.

Tablica 4.3

Stałe równania Antoine'a (rów. 4.5)
mieszanin dwufazowych /kPa, K/.

Układ	A	B	C	σ P/kPa
woda - octan metylu	14.64672	2848.39	46.06	0.105
woda - octan etylu	15.58617	3310.60	41.71	0.112
woda - octan propylu	14.71533	2816.00	77.27	0.071
woda - octan izopropylu	16.46959	3809.59	28.06	0.063
woda - octan butylu	15.66015	3283.25	66.51	0.043
woda - octan izobutylu	16.02843	3498.02	54.68	0.105
woda - octan pentylu	14.73834	2802.40	91.57	0.035
woda - octan izopentylu	15.19549	3033.61	80.44	0.025

4.4. Wyznaczanie parametrów równania NRTL z danych doświadczalnych.

4.4.1. Opis metody.

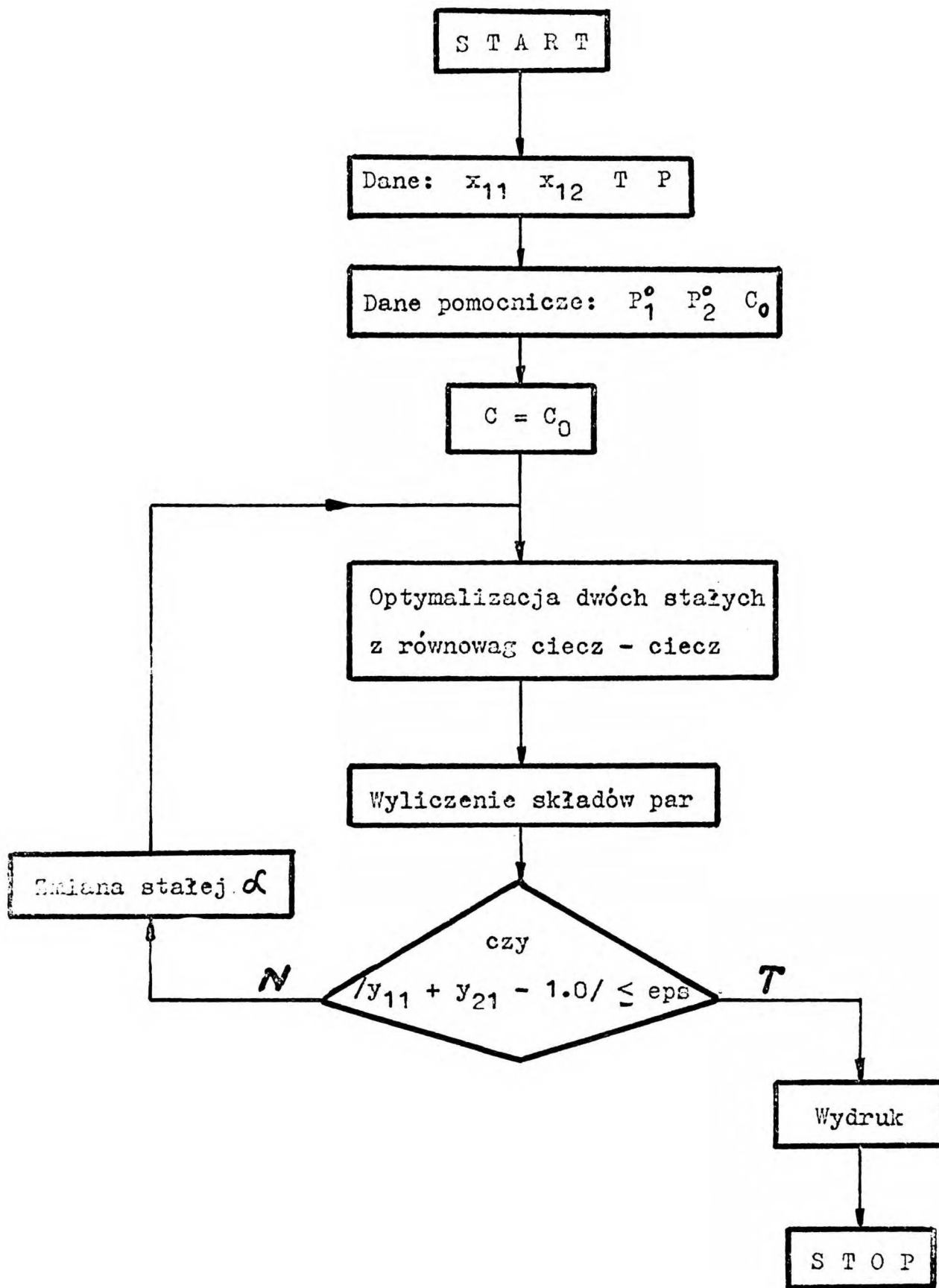
Do opisu równowag ciecz - ciecz i ciecz - para użyto trójparametrowego równania NRTL Renona, Prausnitza [99], omówionego w punkcie /2.2.3/, które, jak wykazały liczne prace, dobrze opisuje oba rodzaje równowag fazowych. Z wzajemnej rozpuszczalności składników można wyznaczyć tylko dwa parametry równania korelacyjnego, zakładając wartość trzeciego parametru.

W celu wyznaczenia wszystkich trzech stałych równania potrzebna jest dodatkowa informacja o układzie. W niniejszej pracy za tą informację przyjęto prężność pary ciekłej mieszaniny dwufazowej.

Stałe równania NRTL wyznaczano programem zrealizowanym w języku Algol 1204 metodą kolejnych przybliżeń, co przedstawiono na schemacie blokowym rys. 4.3 i w załączniku nr 1.

Jako dane wprowadzano temperaturę, wzajemną rozpuszczalność or z prężności par mieszaniny dwufazowej jak i czystych składników w tej temperaturze.

Współistnienie dwóch faz ciekłych jest możliwe wówczas, gdy jest spełniona równość potencjałów chemicznych w fazach, co można przedstawić jako równość aktywności poszczególnych



rys.4.3 Schemat blokowy algorytmu.

składników / równanie 2.7/ .

$$x_i' \gamma_i' (T, P, x_1', x_2', \dots, x_n') = x_i'' \gamma_i'' (T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) \quad /2.7/$$

W pierwszej części obliczeń, przy założonej wartości bezwymiarowej stałej alfa, wyznaczono z wzajemnej rozpuszczalności składowych równania NRPL z zależności /2.7/ , która przybiera postać:

$$x_{11} \gamma_{11} (c_{12}, c_{21}, \alpha, x_{11}) = x_{12} \gamma_{12} (c_{12}, c_{21}, \alpha, x_{12}) \quad /4.10/$$

$$x_{21} \gamma_{21} (c_{12}, c_{21}, \alpha, x_{21}) = x_{22} \gamma_{22} (c_{12}, c_{21}, \alpha, x_{22}) \quad /4.11/$$

gdzie indeksy dolne ij mówią o składniku „i” w fazie bogatej w składnik „j”.

Do rozwiązania układu równań nieliniowych /4.10, 4.11/ względem niewiadomych c_{12}, c_{21} wykorzystano metodę Newtona przyjmując jako warunek konieczny równość aktywności z zadaną dokładnością większą niż 10^{-5} .

W drugiej części obliczeń wyliczano skład par nad mieszaniną dwufazową wykorzystując wyznaczone wcześniej z parametrów równania NRPL współczynniki aktywności γ_i , prężność pary mieszaniny dwufazowej P i dane prężności par czystych składników P_i^0 .

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^0}{P \phi_i} \quad /4.12/$$

W obliczeniach przyjęto doskonałość fazy parowej \emptyset

$$\emptyset = 1.0 \quad /4.13/$$

Za warunek poprawności wyznaczonych stałych przyjęto równanie /4.14/ spełnione z dokładnością większą niż 10^{-4}

$$y_{11}(x_{11}, C_{12}, C_{21}, \alpha) + y_{21}(x_{21}, C_{12}, C_{21}, \alpha) = 1.0 \quad /4.14/$$

W przypadku nie spełnienia warunku /4.14/ , program wyznaczał nową wartość stałej alfa i cały cykl obliczeń był powtarzany. Początkowo nowe wartości stałej alfa były obliczane z założonym skokiem, a od momentu zmiany znaku wyrażenia /4.15/ metodą połowienia przedziału.

$$\Delta = y_{11} + y_{12} - 1.0 \quad /4.15/$$

W programie wprowadzono również zabezpieczenia w postaci ograniczenia ilości iteracji oraz przzerwania obliczeń w przypadku zbyt małej zmiany współczynnika alfa.

4.4.2. Wyniki obliczeń.

Dane doświadczalne rozpuszczalności oraz temperatury wrzenia mieszanin dwufazowych, przedstawione w części 3.5, wykorzystano do wyliczenia stałych równania NRTL w zakresie temperatur 300 - 370 K.

Do obliczeń użyto prężności par czystych substancji wyznaczo-

nych ze stałych równania Antoine'a / równanie 4.5 / zestawionych w tablicy 4.4 i zaczerpniętych z różnych źródeł literaturowych. Jedynie stałe i prężności par octanu pentylu [110,40,46a] wykazywały duże rozbieżności z racji zanieczyszczeń izomerami oraz śladowymi ilościami wody i nie zostały wykorzystane. W trakcie obliczeń uwzględniono dodatnie jak i ujemne wartości współczynnika α .

Wpływ parametru α i uzyskane odchylenia sumarycznego składu par / Δ / zdefiniowanego równaniem 4.15 dla wybranych układów:

woda-octan metylu w temperaturze 330 K

woda-octan etylu w temperaturze 330 K

woda-octan propylu w temperaturze 340 K

woda-octan butylu w temperaturze 350 K

przedstawiono na rys.4.4.

Bardzo istotna jest zmienność temperaturowa stałych, co uwidacznia się przy opisie izobarycznych równowag ciecż-para.

Dla wszystkich badanych układów rozpatrywano te zależności w zakresie temperatur 300 - 370 K .

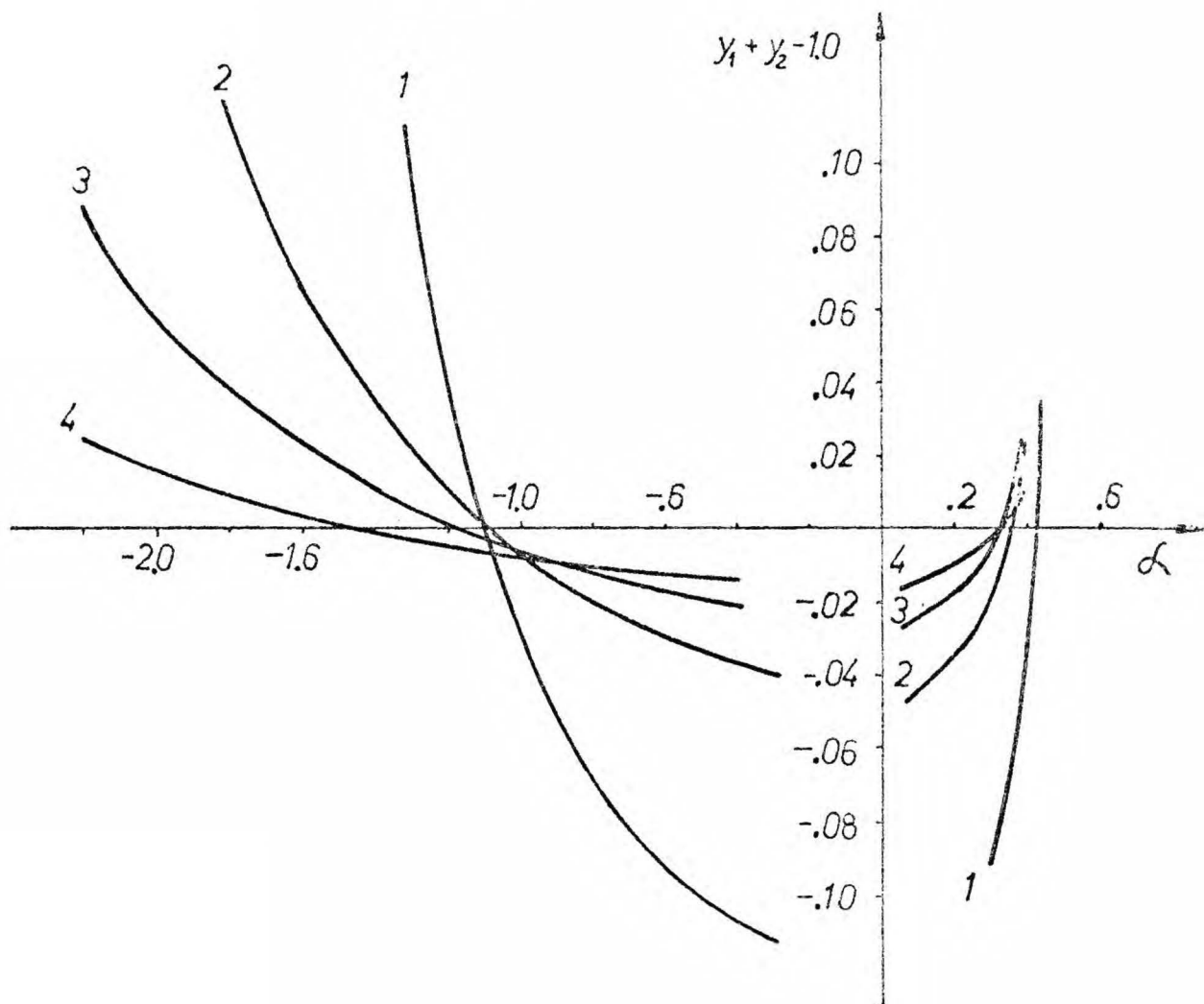
Wyniki obliczeń parametrów równania NRTL dla poszczególnych układów woda - octany zestawiono w tabelach 4.5 - 4.11.

Na rysunku 4.5 przedstawiono wpływ temperatury na wyliczone wartości parametru α , a analogiczne zależności temperaturowe stałych C_{12} i C_{21} dla $\alpha > 0$ przedstawiono na rys. 4.6, a dla $\alpha < 0$ - na rys. 4.7.

Tablica 4.4

Stałe równania Antoine'a (row. 4.5) czystych substancji wykorzystywane w obliczeniach.

Substancja	A	B	C	Lit.	
octan metylu	14.253351	2665.523	53.426	[89]	
octan etylu	14.338720	2867.269	55.239	[89]	
octan propylu	14.142721	2953.924	64.486	[89]	
octan izopropylu	14.36767	3006.72	53.25	[110]	
octan butylu	14.22008	3190.92	67.05	[51]	
octan izobutylu	14.63201	3367.30	53.45	[110]	
octan pentylu	12.5065	2756.	73.1	[110]	
octan izopentylu	16.075481	4482.097	24.041	[135]	
woda 313 - 333 K	16.60988	4005.004	39.05	[110]	40°C
333 - 353 K	16.432471	3903.266	42.74	[110]	60°C
353 - 373 K	16.321487	3835.932	45.38	[110]	80°C
> 373 K	16.218487	3769.122	48.23	[110]	100°C



rys.4.4 Wpływ parametru α na sumaryczny skład par.

- 1 - układ woda - octan metylu $T = 330 \text{ K}$,
- 2 - układ woda - octan etylu $T = 330 \text{ K}$,
- 3 - układ woda - octan propylu $T = 340 \text{ K}$,
- 4 - układ woda - octan butylu $T = 340 \text{ K}$.

Tablica 4.5

Wyliczone parametry równania NRTL dla układu
woda - octan metylu.

T/K	α	C_{21} J/mol	C_{12} J/mol	α	C_{21} J/mol	C_{12} J/mol
300	-0.9992	2464.15	1885.51	0.4070	4189.77	6465.32
305	-1.0109	2506.33	1879.13	0.4083	4158.12	6641.70
310	-1.0328	2535.55	1872.87	0.4111	4154.40	6823.16
315	-1.0477	2566.52	1869.16	0.4131	4127.56	6969.38
320	-1.0644	2593.64	1865.03	0.4156	4114.45	7112.95
325	-1.0812	2617.97	1862.35	0.4181	4094.27	7243.07
330	-1.0980	2638.95	1860.03	0.4210	4078.71	7357.90
335	-1.1027	2659.79	1863.87	0.4235	4047.90	7391.02
340	-1.1102	2678.26	1866.64	0.4264	4027.69	7431.61
350	-1.1291	2714.50	1867.50	0.4320	3967.29	7541.79
360	-1.1480	2752.75	1861.70	0.4375	3902.15	7658.98
370	-1.1844	2776.40	1853.55	0.4445	3846.39	7821.64

Tablica 4.6

Wylczone parametry równania NRTL dla układu
woda - octan etylu.

T/K	α	C_{21} J/mol	C_{12} J/mol	α	C_{21} J/mol	C_{12} J/mol
300	-0.8437	3128.95	1853.39	0.3350	3881.84	8615.97
310	-0.9375	3104.45	1845.36	0.3481	4032.20	9167.90
315	-0.9719	3113.22	1841.74	0.3525	4084.28	9432.55
320	-1.0062	3124.92	1836.02	0.3556	4111.63	9716.98
325	-1.0437	3129.80	1831.77	0.3600	4169.36	9995.31
330	-1.0797	3140.36	1825.88	0.3625	4188.15	10295.33
335	-1.1125	3146.37	1823.52	0.3662	4229.95	10530.66
340	-1.1312	3144.42	1835.15	0.3709	4257.34	10546.47
345	-1.1469	3146.10	1847.50	0.3753	4280.83	10553.08
350	-1.1562	3160.36	1855.42	0.3784	4281.35	10581.12
360	-1.1734	3187.38	1871.55	0.3847	4274.88	10613.51
370	-1.1898	3218.37	1883.86	0.3902	4250.18	10671.22

Tablica 4.7

Wyliczone parametry równania NRTL dla układu
woda - octan propylu.

T/K	α	C_{21} J/mol	C_{12} J/mol	α	C_{21} J/mol	C_{12} J/mol
310	-0.4375	5462.33	813.07	0.1750	983.40	13698.04
320	-0.9625	3631.50	1805.36	0.3047	4128.91	12776.75
325	-1.0625	3487.49	1842.90	0.3203	4475.80	12996.50
330	-1.1250	3428.24	1855.57	0.3281	4623.94	13224.82
335	-1.1500	3437.21	1852.08	0.3312	4644.67	13438.23
340	-1.1562	3478.37	1838.40	0.3312	4569.79	13644.90
345	-1.1469	3547.04	1811.89	0.3281	4392.19	13851.01
350	-1.1437	3604.57	1775.70	0.3258	4206.76	14059.24
355	-1.1406	3661.10	1730.32	0.3225	3972.65	14266.17
360	-1.1281	3734.25	1670.04	0.3187	3718.97	14463.19
365	-1.1125	3812.09	1599.74	0.3131	3401.42	14657.97
370	-1.0906	3908.43	1505.38	0.3062	3050.33	14905.67
375	-1.0762	3991.74	1401.98	0.3000	2704.51	15174.24

Tablica 4.8

Wyliczone parametry równania NRTL dla układu
woda - octan izopropylu.

T/K	α	C_{21} J/mol	C_{12} J/mol	α	C_{21} J/mol	C_{12} J/mol
300	-0.8625	3491.76	1873.26	0.3012	4148.18	11070.98
310	-0.9125	3539.64	1840.49	0.3062	4151.23	11735.66
315	-0.9750	3479.69	1844.35	0.3156	4312.20	12032.31
320	-1.0125	3470.82	1845.98	0.3187	4347.99	12309.35
325	-1.0625	3438.15	1852.04	0.3250	4459.16	12577.42
330	-1.1187	3395.06	1860.95	0.3328	4615.91	12830.42
335	-1.1750	3353.51	1870.54	0.3406	4782.10	13067.48
340	-1.2344	3306.81	1884.78	0.3477	4931.61	13273.43
345	-1.2875	3272.94	1900.65	0.3541	5090.94	13477.95
350	-1.3312	3250.51	1918.82	0.3594	5221.93	13634.82
355	-1.3700	3236.57	1933.93	-	-	-
360	-1.4078	3219.94	1956.89	0.3691	5477.01	13897.52
365	-1.4400	3214.00	1980.28	0.3728	5596.16	14026.43
370	-1.4703	3207.28	2005.70	0.3769	5726.91	14116.40
375	-1.5019	3204.61	2029.55	0.3802	5858.51	14263.65

Tablica 4.9

Wyliczone parametry równania NRTL dla układu
woda - octan butylu.

T/K	α	C_{21} J/mol	C_{12} J/mol	α	C_{21} J/mol	C_{12} J/mol
330	-0.4750	6308.38	566.69	0.1625	760.40	18643.37
335	-0.8875	4410.81	1751.53	0.2531	3846.52	17036.91
340	-1.1625	3785.70	1903.75	0.3000	5121.44	16918.31
345	-1.3250	3530.86	1946.65	0.3219	5733.09	17015.07
350	-1.4187	3421.24	1969.41	0.3336	6074.10	17131.02
355	-1.4875	3356.28	1988.75	0.3414	6293.99	17222.05
360	-1.5187	3347.56	2003.39	0.3453	6378.25	17306.10
365	-1.5375	3355.08	2016.26	0.3484	6431.23	17369.70
370	-1.5500	3373.24	2022.54	0.3500	6399.41	17456.58

Tablica 4.10

Wyliczone parametry równania NRTL dla układu
woda - octan izobutyli.

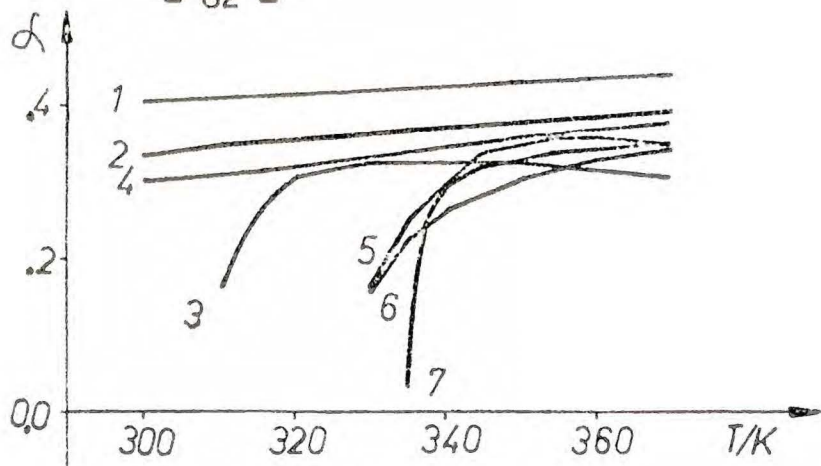
T/K	α	C_{21} J/mol	C_{12} J/mol	α	C_{21} J/mol	C_{12} J/mol
330	-0.4750	6289.37	448.20	0.1600	484.16	18661.58
335	-0.7625	4796.77	1520.65	0.2250	2786.54	17133.88
340	-0.9500	4257.27	1737.98	0.2650	3893.49	16853.47
345	-1.0875	3968.77	1827.15	0.2875	4470.55	16863.86
350	-1.2000	3776.84	1872.53	0.3062	4933.60	16898.38
355	-1.2937	3644.55	1902.33	0.3200	5273.14	16974.64
360	-1.3812	3535.55	1926.82	0.3306	5519.43	17047.90
365	-1.4437	3474.80	1945.20	0.3387	5718.06	17129.69
370	-1.4875	3439.62	1963.05	0.3450	5844.18	17137.22

Tablica 4.11

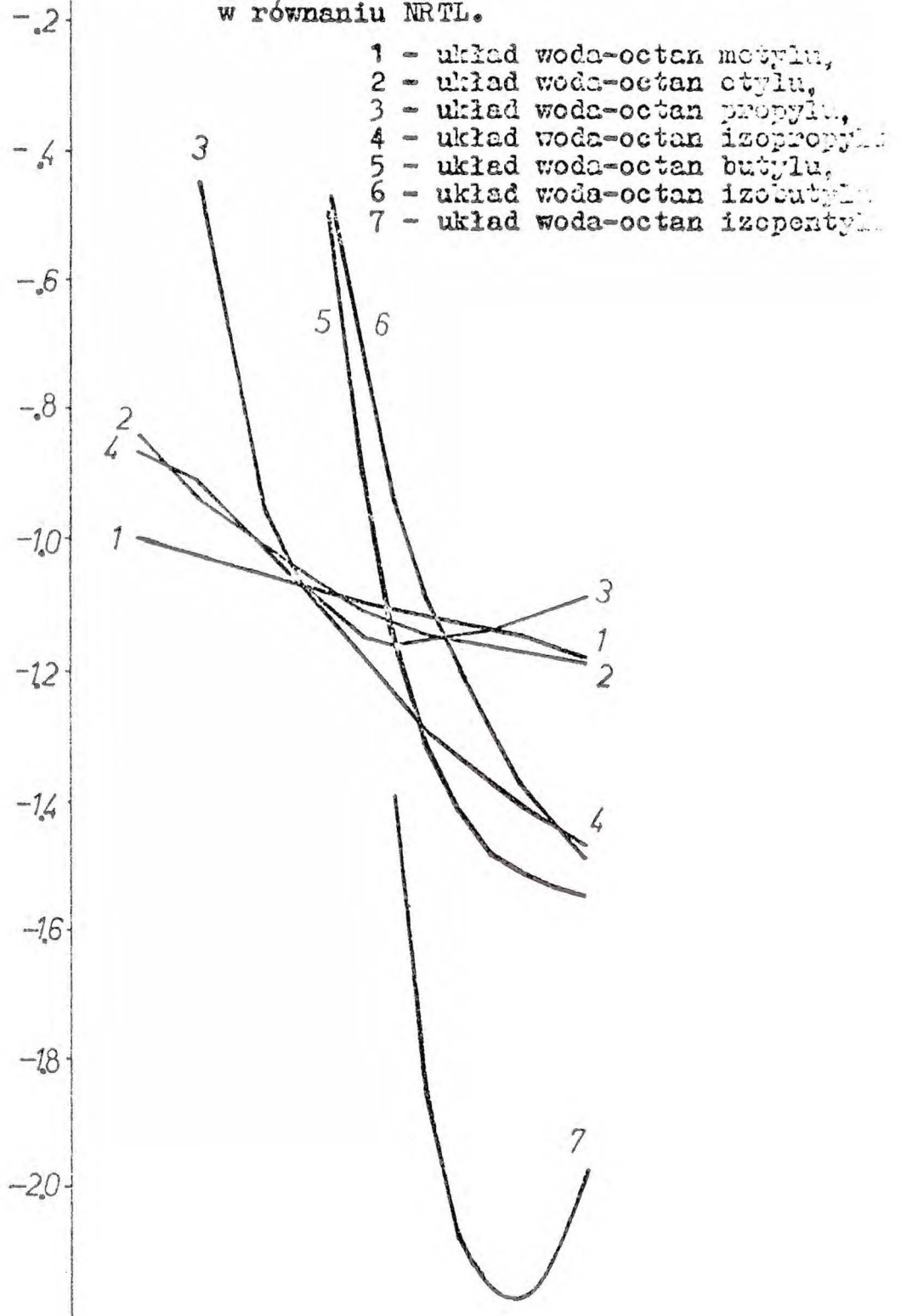
Wyliczone parametry równania NRTL dla układu
woda - octan izopentylu.

T/K	α	C_{21} J/mol	C_{12} J/mol	α	C_{21} J/mol	C_{12} J/mol
335	-	-	-	0.030	-22619.59	51757.68
340	-1.3500	3679.34	2017.05	0.3000	6543.53	20096.98
345	-1.8500	3041.49	2006.62	0.3462	8522.21	20635.99
350	-2.0750	2856.23	2010.93	0.3587	9512.57	21018.99
355	-2.1250	2847.13	2041.82	0.3600	9902.61	21256.99
360	-2.1106	2912.34	2081.36	0.3586	9265.72	21403.28
365	-2.0437	2994.99	2098.88	0.3547	9556.33	21538.49
370	-1.9750	3096.77	2109.42	0.3512	9095.03	21558.71
352	-2.1000	2849.37	2021.65	0.3594	9687.80	21148.02
354	-2.1250	2841.32	2034.44	0.3600	9832.96	21246.53
356	-2.1250	2855.58	2047.83	0.3597	9916.36	21322.54
358	-2.1125	2880.68	2060.93	0.3591	9909.30	21378.66
362	-2.0812	2937.38	2085.24	0.3572	9768.69	21472.32
364	-2.0562	2975.17	2095.00	0.3562	9689.71	21519.33

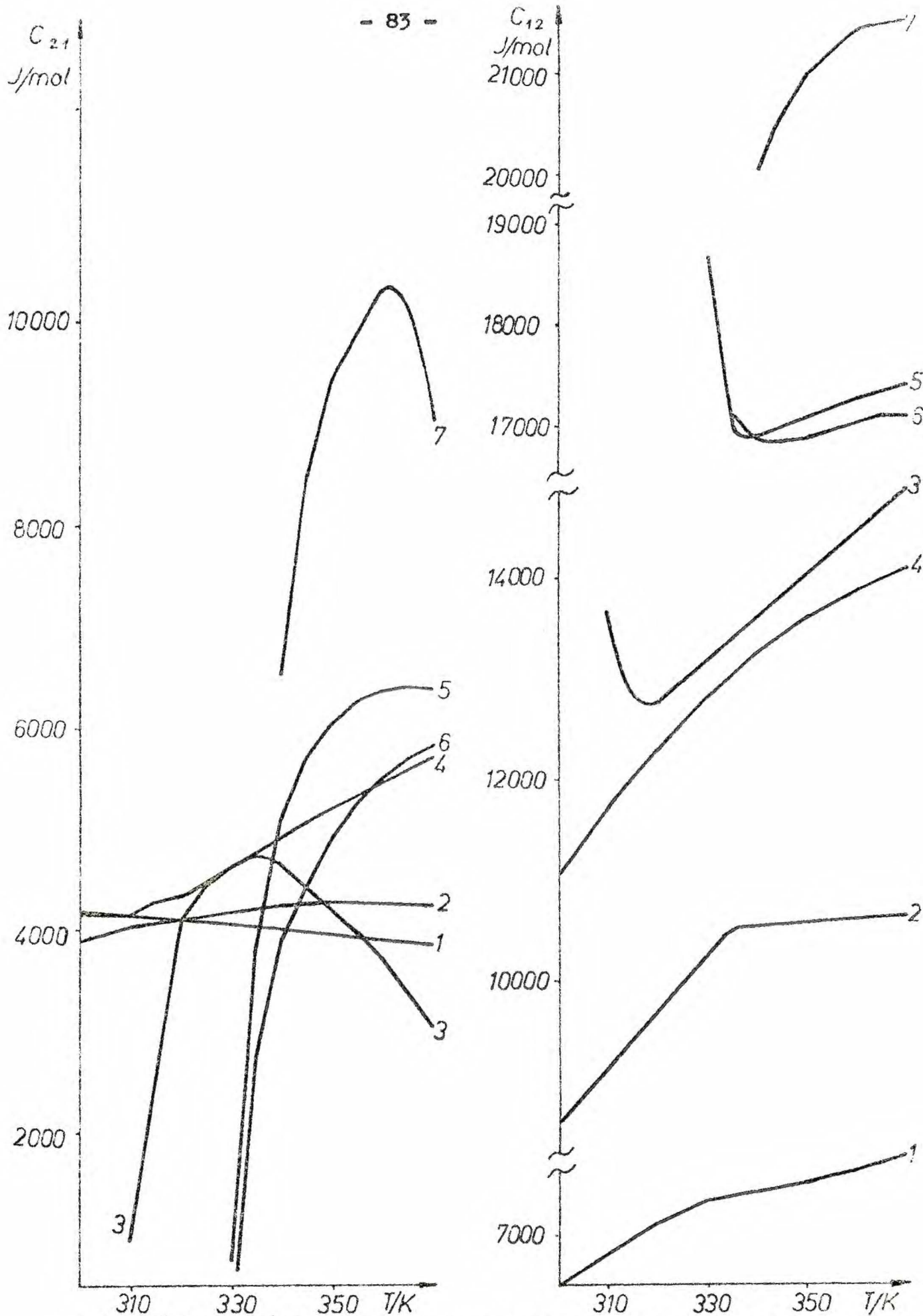
Parametry równania NRTL przedstawione w drugiej części tabeli
wyznaczono co 2 K w celu sprawdzenia ciągłości ich przebiegu .



rys.4.5 Zależność temperaturowa współczynnika α w równaniu NRTL.

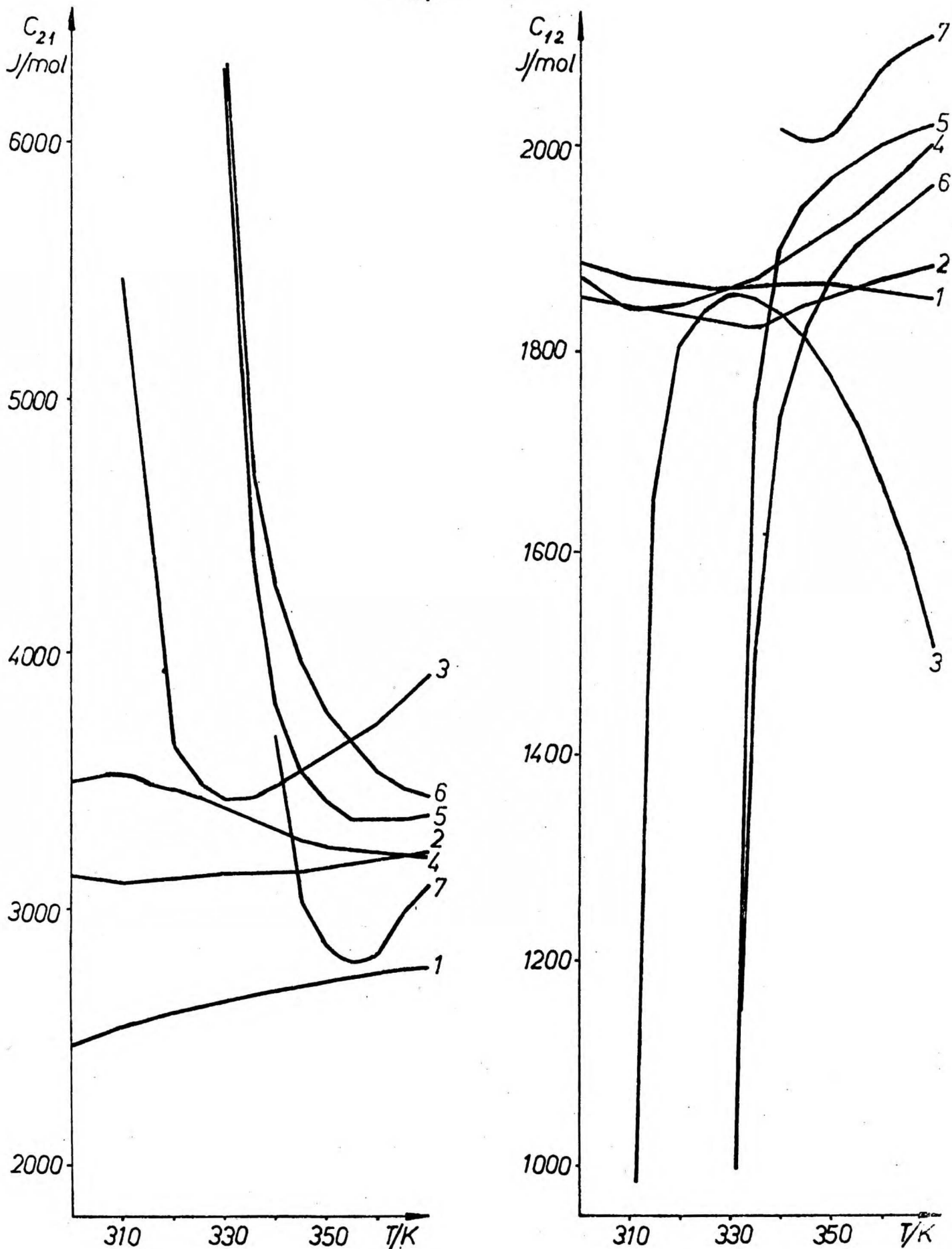


- 1 - układ woda-octan metylu,
- 2 - układ woda-octan etylu,
- 3 - układ woda-octan propylu,
- 4 - układ woda-octan izopropylu,
- 5 - układ woda-octan butylu,
- 6 - układ woda-octan izobutylu,
- 7 - układ woda-octan izopentylu.



rys.4.6 Zależność temperaturowa stałych C_{21} i C_{12} równania NRTL dla $\alpha > 0$.

- 1 - układ woda-octan metylu, 2 - układ woda-octan etylu,
- 3 - układ woda-octan propylu, 4 - układ woda-octan izopropylu
- 5 - układ woda-octan butylu, 6 - układ woda-octan izobutylu
- 7 - układ woda-octan izopentylu.



rys.4.7 Zależność temperaturowa stałych C_{21} i C_{12} równania NRTL dla $\alpha < 0$.

- 1 - układ woda-octan metylu,
- 2 - układ woda-octan etylu,
- 3 - układ woda-octan propylu,
- 4 - układ woda-octan izopropylu,
- 5 - układ woda-octan butylu,
- 6 - układ woda-octan izobutylu,
- 7 - układ woda-octan izopentylu.

4.4.3. Dyskusja korelacji.

W badanych układach stwierdzono występowanie dwóch równocennych rozwiązań współczynnika α , spełniających warunek 4.14; jednego w obszarze dodatnim, drugiego w obszarze ujemnym. Należy zwrócić uwagę, że w obszarze $\alpha < 0$ występuje znacznie mniejszy wpływ współczynnika na wielkość odchylenia niż w obszarze $\alpha > 0$, co wyraźnie widać na rysunku 4.4.

Przedstawione zależności wykazują konieczność doboru trzech współczynników równania NRTL dla opisu równowag fazowych.

Stosowane przez Renona [98,99], czy też przez Marinę i Tassiosa [64] $\alpha = -1.0$ - równanie LEMF /stałe wielkości współczynnika α , można wykorzystywać jedynie jako wartości przybliżone.

Jak wykazano na rysunkach 4.5, 4.6, 4.7, nie można przyjmować stałości temperaturowej parametrów równania NRTL. Zaobserwowano silne zależności temperaturowe parametrów NRTL, zwłaszcza dla mieszanin wody i wyżej wrzących estrów. Na zjawisko to w dotychczasowych pracach nie zwracano większej uwagi, przyjmując niezależność temperaturową parametrów lub przyjmując według sugestii Renona [98] zależności liniowe. W badanych układach liniowe zależności parametrów występują tylko w niektórych zakresach temperatur /rys. 4.5 - 4.7/. Ich rozszerzanie na większe obszary temperatur nie jest uzasadnione i może prowadzić do błędnych wyników. Wyjaśnienie

przyczyn silnej nieliniowej zależności temperaturowej parametrów równania NRTL wymaga dalszych badań, co jednak wykracza poza ramy nakreślone niniejszej pracy.

W celu określenia wpływu błędów poszczególnych pomiarów eksperymentalnych na wyznaczone parametry równania NRTL, przeprowadzono obliczenia dla dwóch przykładowych układów: woda - octan etylu / $T = 340 \text{ K}$ / i woda - octan izopentylu / $T = 350 \text{ K}$ /.

Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 4.12. Do obliczeń przyjęto niedokładności literaturowego oznaczania prężności par czystych estrów za równe błędowi oznaczenia prężności par odpowiedniej mieszaniny dwufazowej. Błędy składu przyjęto na podstawie wyznaczonej zależności temperaturowej rozpuszczalności oraz dokładności oznaczenia punktów eksperymentalnych, które przyjęto za 0.1 K w warstwie organicznej i 0.3 K w warstwie wodnej.

Z wyników przedstawionych w tabeli 4.12 widać, że błędy eksperymentalne nie zmieniają w istotny sposób przebiegu zależności temperaturowej parametrów równania.

4.5. Wyznaczanie równowag ciec - para.

4.5.1. Wstęp

Z parametrów równania NRTL w stałej temperaturze, wyznaczonych metodą opisaną w części 4.4, i prężności par czystych substancji, obliczano izotermiczne równowagi ciec - para wg zmodyfikowanego programu Malanowskiego [61] zamieszczonego w tablicach opublikowanych przez Mączyńskiego [69]. Wyznaczenie izobarycznych równowag wymagało uwzględnienia temperaturowych zależności parametrów. Dla temperaturowego opisu przebiegu tych zmienności przyjęto

Tablica 4.12

Wpływ błędów eksperymentalnych na wyznaczone parametry równania NRTL.

Rodzaj błędu	Zakres	ΔC_{12} J/mol	ΔC_{21} J/mol	$\Delta \alpha$
Układ: woda - octan etylu T = 340 K				
$\Delta x_{11} = 0.0001$	$\alpha < 0$	1	7	0.005
$\Delta x_{12} = 0.0010$	$\alpha > 0$	20	18	0.001
p_{az}	$\alpha < 0$	13	21	0.014
$\Delta p = 0.133$ kPa	$\alpha > 0$	3	78	0.002
p_{estru}	$\alpha < 0$	12	20	0.012
$\Delta p = 0.133$ kPa	$\alpha > 0$	2	65	0.002
Układ: woda - octan izopentylu T = 350 K				
$\Delta x_{11} = 0.00001$	$\alpha < 0$	1	5	0.000
$\Delta x_{12} = 0.002$	$\alpha > 0$	100	16	0.001
p_{az}	$\alpha < 0$	1	20	0.025
$\Delta p = 0.027$ kPa	$\alpha > 0$	31	160	0.001
p_{estru}	$\alpha < 0$	3	47	0.051
$\Delta p = 0.027$ kPa	$\alpha > 0$	40	210	0.002

postać wielomianu drugiego stopnia wg równania 4.1 / x - parametr równania NRTL/. Stałe równania /4.1/ oraz odchylenia standardowe /rów. 4.2/, w rozpatrywanych zakresach temperatur różnych dla każdego układu, zestawiono w tabeli 4.13. Przedstawione parametry wykorzystano do obliczeń izobarycznych równowag ciecz - para wg zmodyfikowanego programu Malanowskiego [61] /załącznik nr 2/.

4.5.2. Równowagi ciecz-para układów badanych eksperymentalnie.

4.5.2.1. Równowagi ciecz-para w układzie woda-octan metylu.

Równowaga ciecz-para w układzie woda-octan metylu była badana tak w warunkach izotermicznych [66,71,87] jak i w warunkach izobarycznych [66,126,7,87,75,11] pod ciśnieniem normalnym, jak i ciśnieniami podwyższonymi aż do 1172 kPa.

Na podstawie własnych danych eksperymentalnych wyliczono równowagi ciecz-para dla wybranych warunków izotermicznych $T = 323.15 \text{ K}$ / rys. 4.8 / i izobarycznych $P = 101,32 \text{ kPa}$ /rys. 4.9 / i porównano je z danymi literaturowymi.

4.5.2.2. Równowagi ciecz-para w układzie woda-octan etylu.

Równowaga ciecz-para w układzie woda-octan etylu była badana izotermicznie w zakresie temperatur 313 K - 353 K [50,73,6], jak i izobarycznie pod ciśnieniem atmosferycznym

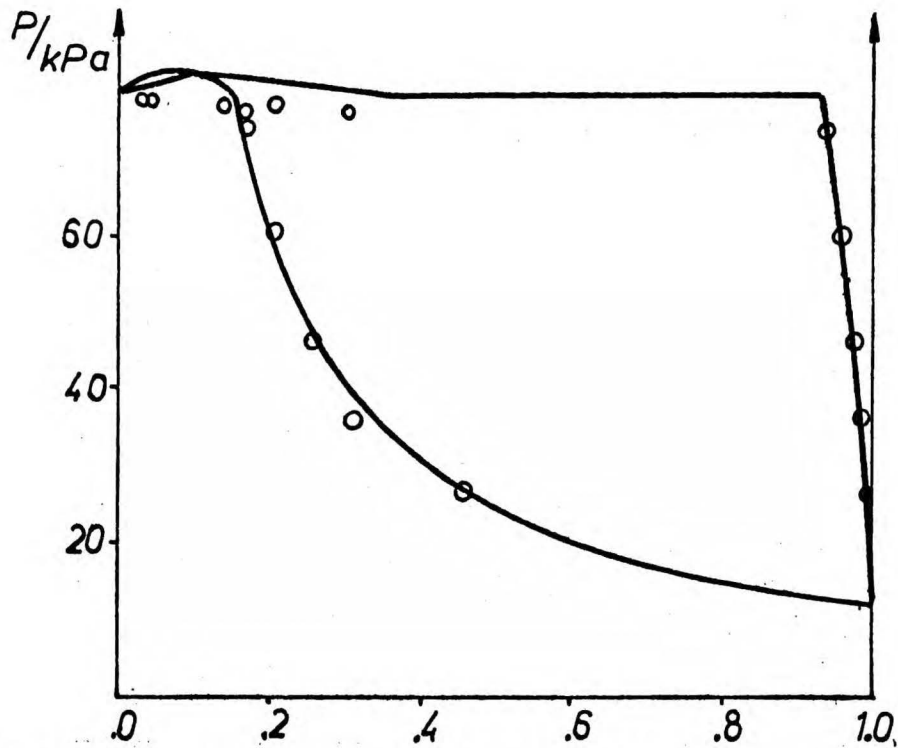
Tablica 4.13

Stałe równania /4.5/ opisującego zależność parametrów równania NRTL wykorzystane do obliczeń równowag cież - para.

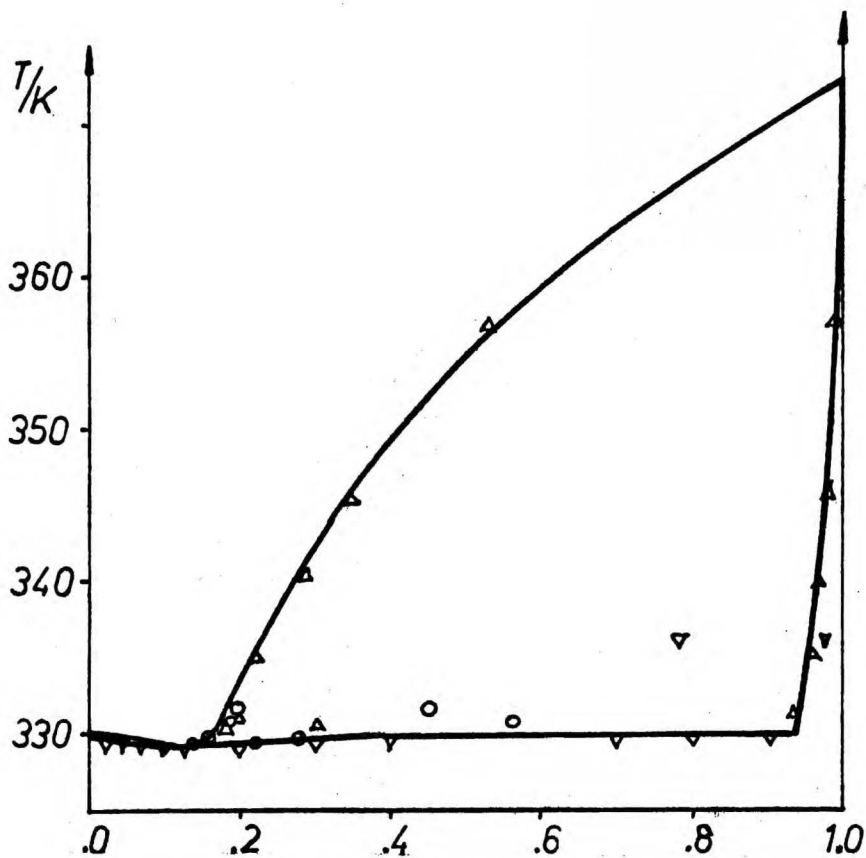
Układ	T/K	Parametr	a	b	c	σ
woda - octan metylu	300+	$\alpha < 0$	-1.1639	0.003069	$-33.69 \cdot 10^{-6}$	0.0027
		C_{21} J/mol	2325.12	6.6954	-0.020867	2.60
	370	C_{12} J/mol	1738.09	3.7946	-0.025849	0.72
		$\alpha > 0$	0.4000	0.000246	$2.19 \cdot 10^{-6}$	0.0003
		C_{21} J/mol	4352.05	-4.1976	-0.010759	4.19
		C_{12} J/mol	7426.13	-8.7093	0.131899	1.58
woda - octan etylu	340+	$\alpha < 0$	-0.8589	-0.005614	$22.76 \cdot 10^{-6}$	0.0020
		C_{21} J/mol	3229.94	-3.9909	0.040058	3.52
	370	C_{12} J/mol	1595.23	4.9776	-0.020639	1.01
		$\alpha > 0$	0.2946	0.001499	$-5.30 \cdot 10^{-6}$	0.0003
		C_{21} J/mol	3474.49	20.1635	-0.125636	1.78
		C_{12} J/mol	10660.14	-5.7903	0.060883	2.01
woda - octan propylu	350+	$\alpha < 0$	-0.8423	-0.009095	$66.99 \cdot 10^{-6}$	0.0035
		C_{21} J/mol	3659.10	-13.1848	0.161900	5.69
	375	C_{12} J/mol	538.92	39.4939	-0.304586	2.14
		$\alpha > 0$	0.2533	0.002446	$-19.55 \cdot 10^{-6}$	0.0005
		C_{21} J/mol	3561.38	60.4825	-0.677279	13.18
		C_{12} J/mol	13549.21	-21.2823	0.364943	15.22

Tablica 4.13 cd.

Układ	T/K	Parametr	a	b	c	δ
woda - octan	350+	$\alpha < 0$	-0.4422	-0.015190	$47.07_{10} \cdot 10^{-6}$	0.0013
		C_{21} J/mol	3929.60	-14.0999	0.068564	1.76
		C_{12} J/mol	1868.83	-2.3063	0.038243	1.94
izopropylu	375	$\alpha > 0$	0.2338	0.002241	$-7.89_{10} \cdot 10^{-6}$	0.0002
		C_{21} J/mol	3470.52	20.8576	0.025298	3.54
		C_{12} J/mol	11255.02	35.7479	-0.061837	14.51
woda - octan	335+	$\alpha < 0$	5.7117	-0.165645	$946.43_{10} \cdot 10^{-6}$	0.0278
		C_{21} J/mol	15899.01	-292.3987	1.691969	107.37
		C_{12} J/mol	-462.04	55.5204	-0.310100	28.46
butylu	370	$\alpha > 0$	-0.6075	0.021505	$-120.53_{10} \cdot 10^{-6}$	0.0073
		C_{21} J/mol	-21108.05	626.2909	-3.547688	1818.06
		C_{12} J/mol	17506.23	-23.6351	0.241329	57.94
woda - octan	335+	$\alpha < 0$	3.9313	-0.113496	$607.14_{10} \cdot 10^{-6}$	0.0072
		C_{21} J/mol	21397.46	-429.7239	2.602829	439.27
		C_{12} J/mol	-5636.28	189.9260	-1.196714	256.17
izobutylu	355	$\alpha > 0$	-0.8732	0.027720	$-160.71_{10} \cdot 10^{-6}$	0.0031
		C_{21} J/mol	-28453.99	797.2287	-4.710943	97.72
		C_{12} J/mol	52244.02	-971.5113	6.628228	312.80
woda - octan	340+	$\alpha < 0$	13.9737	-0.377405	$2202.38_{10} \cdot 10^{-6}$	0.0739
		C_{21} J/mol	21147.14	-435.2046	2.577391	115.26
		C_{12} J/mol	2332.67	-10.8702	0.089619	14.96
izopentylu	370	$\alpha > 0$	-0.8217	0.027732	$-161.90_{10} \cdot 10^{-6}$	0.0091
		C_{21} J/mol	-63036.13	1710.8949	-9.990977	229.07
		C_{12} J/mol	3831.59	378.9873	-2.024833	28.33



rys.4.8 Równowaga ciecz - para w układzie woda - octan metylu
T = 323.15 K — obliczona, o-[87].



rys.4.9 Równowaga ciecz - para w układzie woda - octan metylu
P = 101.32 kPa — obliczona, o-[126], ∇-[7], Δ-[18]

[34a, 30, 24, 50, 48, 131, 6]. Jedyne Komatsu i Hirata [53] badali równowagę cieczeni-para pod obniżonym ciśnieniem 20 kPa. Na podstawie własnych danych eksperymentalnych wyliczono równowagi cieczeni-para dla wybranych warunków izotermicznych $T = 333.15 \text{ K}$ /rys. 4.10 / , $T = 343.15 \text{ K}$ / rys. 4.12 / i izobarycznych $P = 20.0 \text{ kPa}$ /rys. 4.11 / , $P = 101.32 \text{ kPa}$ /rys. 4.13 / i porównano je z dostępnymi danymi literaturowymi.

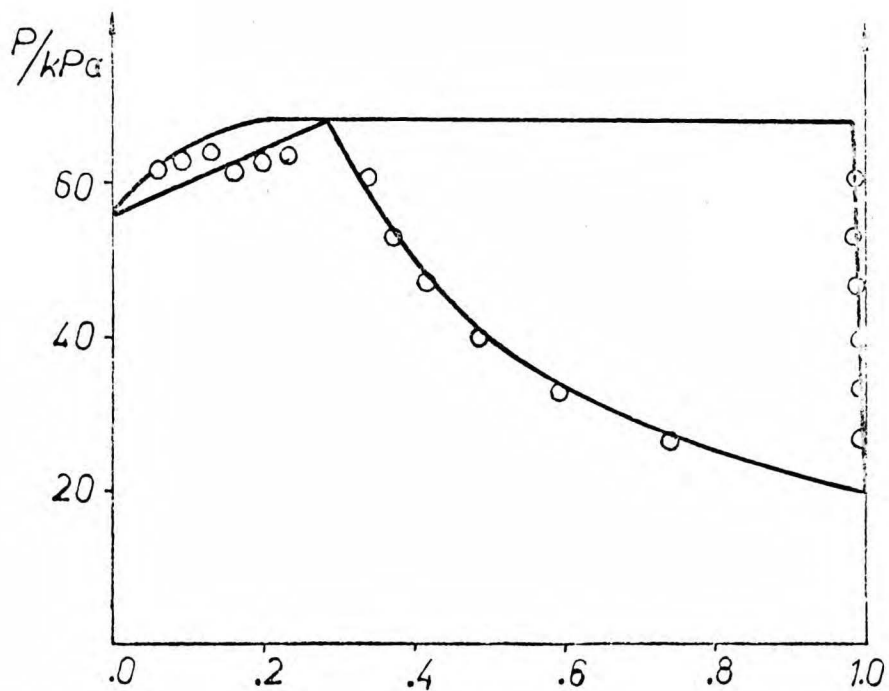
4.5.2.3. Równowagi cieczeni-para w układzie woda-octan propylu.

Układ ten był badany jedynie przez Smirnową i Moraczewskiego [116] w warunkach izotermicznych w zakresie temperatur 323 K - 353 K i izobarycznych od 26.7 kPa do 101.3 kPa.

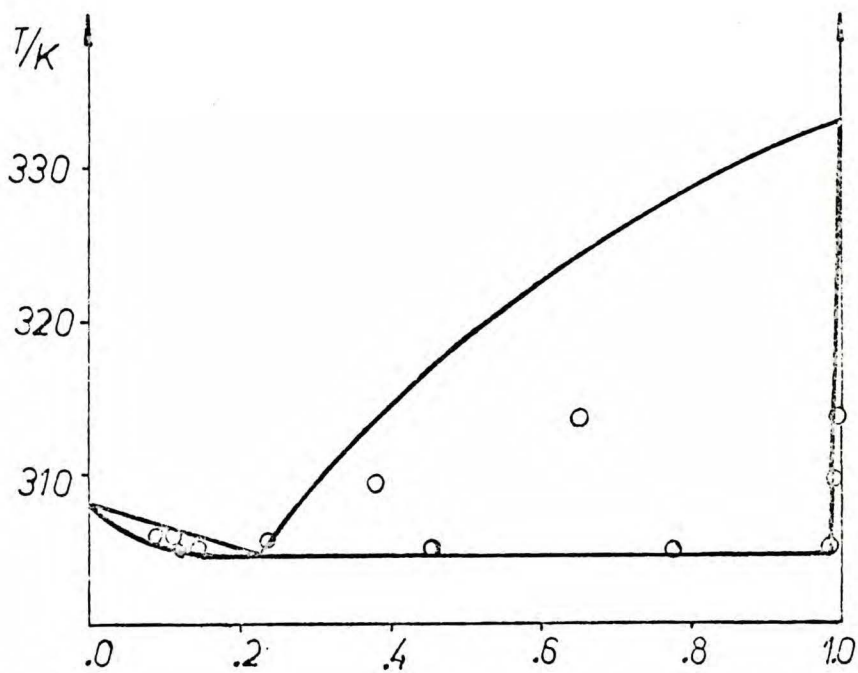
Na podstawie własnych danych eksperymentalnych wyliczono równowagi cieczeni-para dla wybranych warunków izotermicznych 338.15 K i izobarycznych 101.32 kPa, które na rysunkach 4.14, 4.15 porównano ze zmierzonymi równowagami cieczeni-para.

4.5.2.4. Równowaga cieczeni-para w układzie woda-octan butylu.

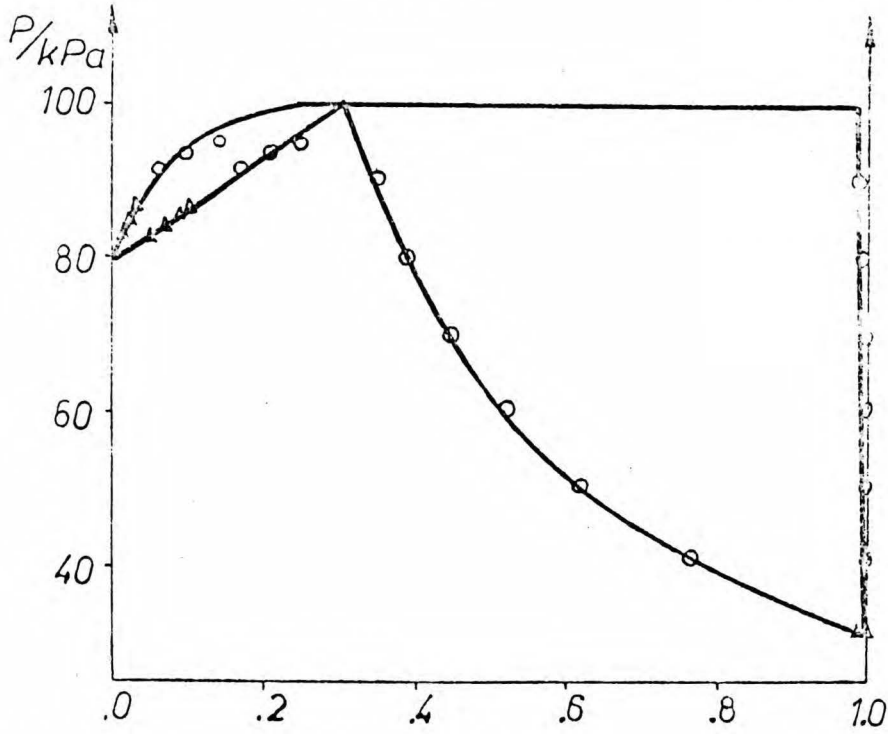
Równowagi cieczeni-para w układzie woda-octan butylu były badane przez Schuberth'a i Wellera [107, 134] jedynie pod ciśnieniem 13.33 kPa i w temperaturze 317.55 K.



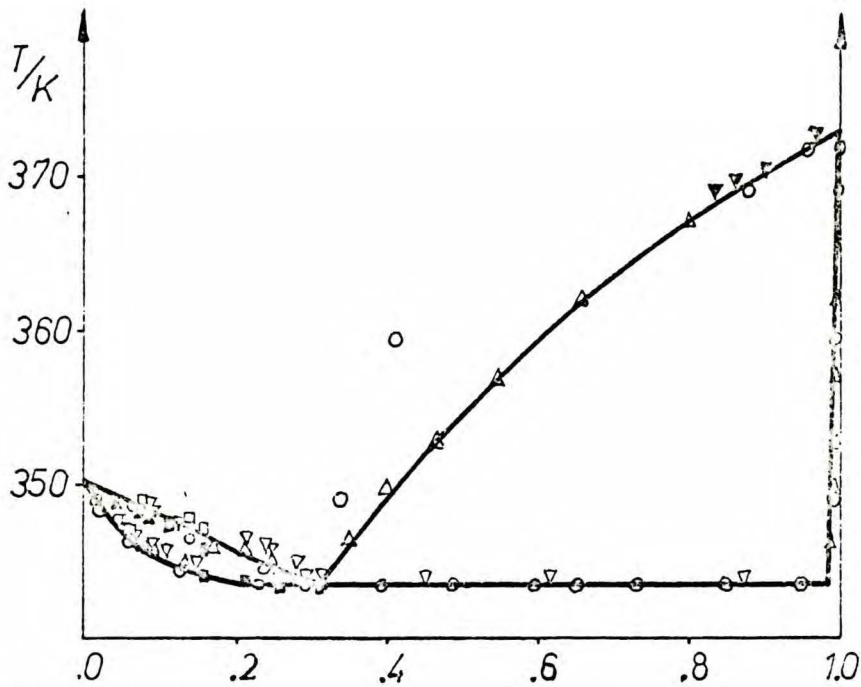
rys.4.10 Równowaga ciecz - para w układzie woda - octan etylu
 $T = 333.15 \text{ K}$ — obliczona, O-[50].



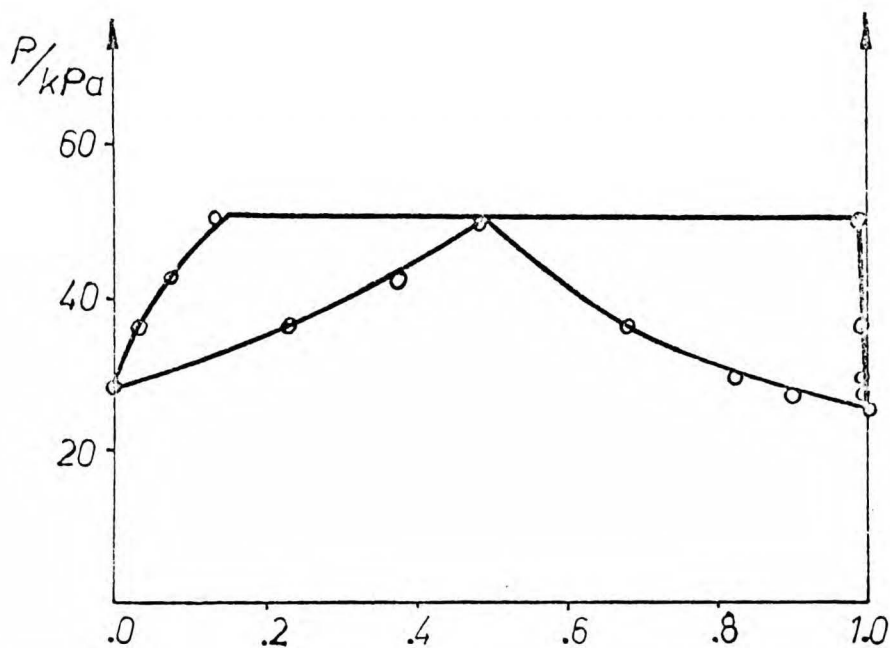
rys.4.11 Równowaga ciecz - para w układzie woda - octan etylu
 $P = 20.0 \text{ kPa}$ — obliczona, O-[53].



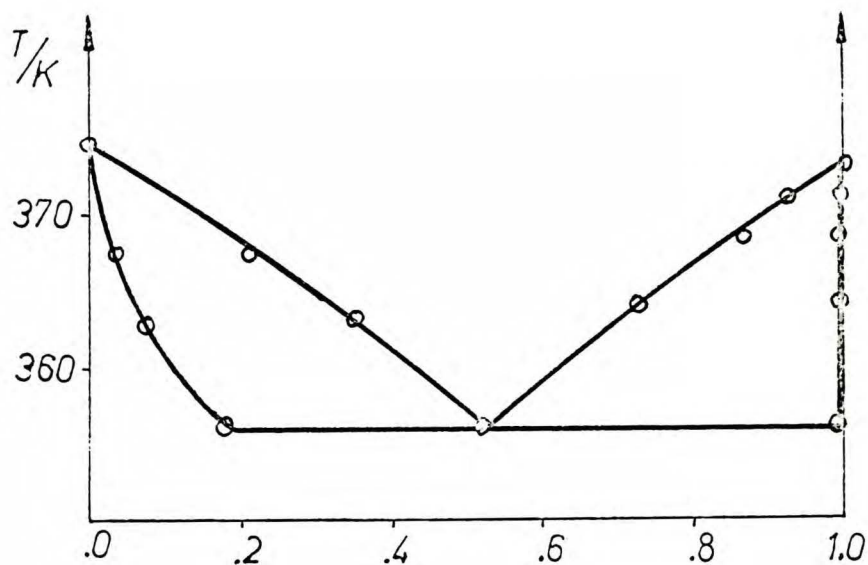
rys.4.12 Równowaga ciecz - para w układzie woda - octan etylu
 $T = 343.15 \text{ K}$ — obliczona, Δ -[73], \circ -[50].



rys.4.13 Równowaga ciecz - para w układzie woda - octan etylu
 $P = 101.32 \text{ kPa}$ — obliczona, \square -[34a], Δ -[30],
 \circ -[24], Δ -[50], ∇ -[43], \diamond -[131], ∇ -[6].



rys.4.14 Równowaga ciecz - para w układzie woda - octan propylu
 $T = 338.15 \text{ K}$ — obliczona, \circ -[116].



rys.4.15 Równowaga ciecz - para w układzie woda - octan propylu
 $P = 101.32 \text{ kPa}$ — obliczona, \circ -[116].

Na podstawie własnych danych eksperymentalnych wyliczono równowagi ciecz-para w warunkach izotermicznych 340 K i izobarycznych 33.33 kPa, co przedstawiono na rysunkach 4.18 , 4.19.

4.5.2.5. Równowaga ciecz-para w układzie woda-octan izopentylu.

Równowaga ciecz-para w układzie woda-octan izopentylu była badana przez Andreevą [5] i obejmuje głównie obszar „netero” pod ciśnieniem atmosferycznym.

Na podstawie własnych danych wyliczono równowagi ciecz-para w temperaturze 340 K / rys. 4.22 / i pod ciśnieniem 33.33 kPa / rys. 4.23 /.

4.5.2.6. Równowagi ciecz-para w układach woda-pozostałe estry.

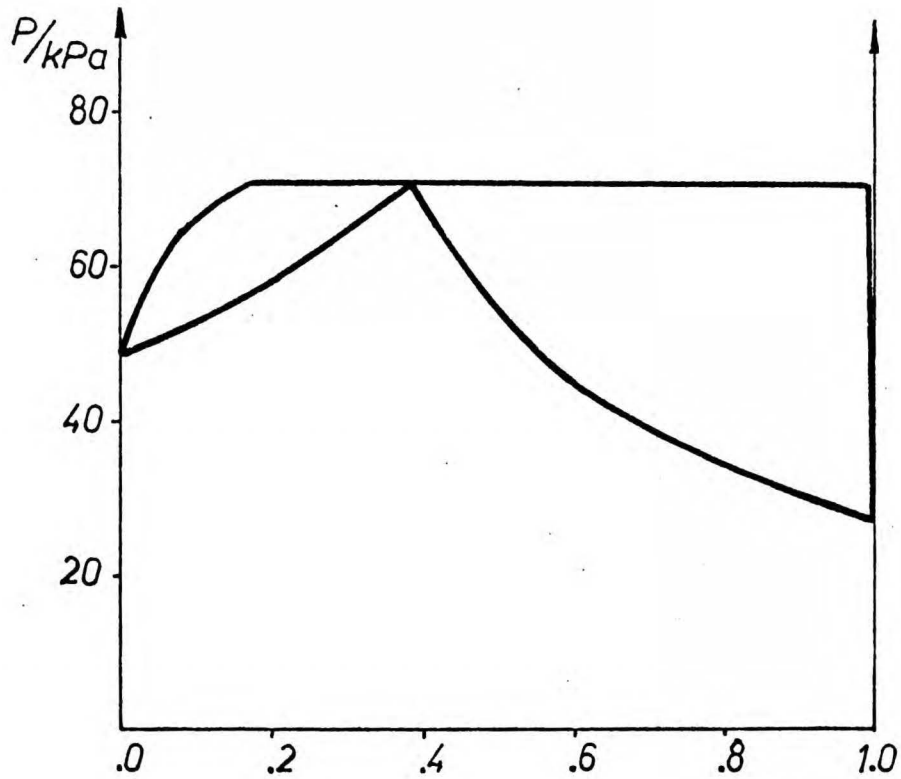
Dla pozostałych estrów w literaturze brak jest jakichkolwiek danych eksperymentalnych; dla tych układów wyliczono równowagi ciecz-para w warunkach izotermicznych w temperaturze 340 K oraz w warunkach izobarycznych .

Wyniki przedstawiono graficznie :

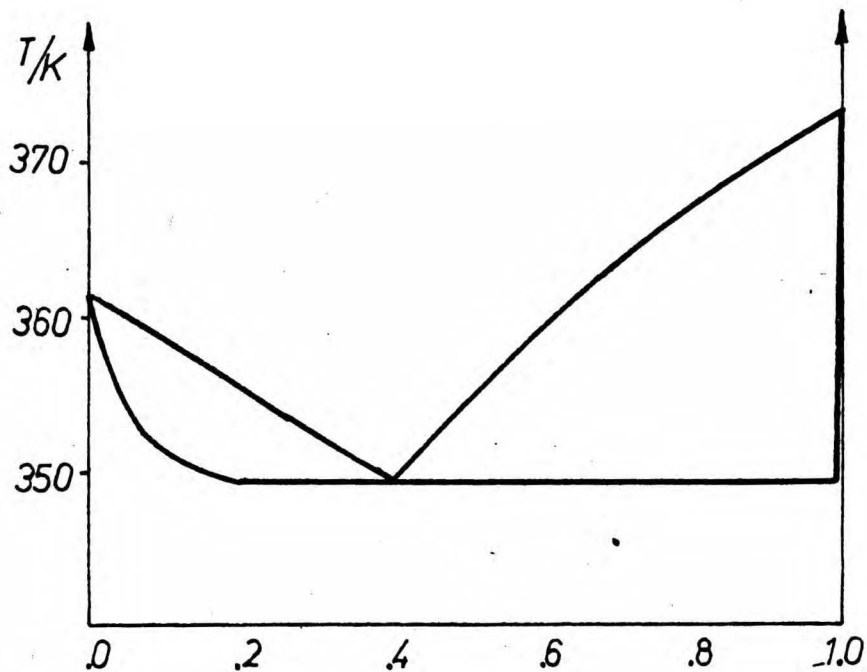
woda-octan izopropylu / rys. 4.16 , 4.17 /

woda-octan izobutylu / rys. 4.20 , 4.21 /

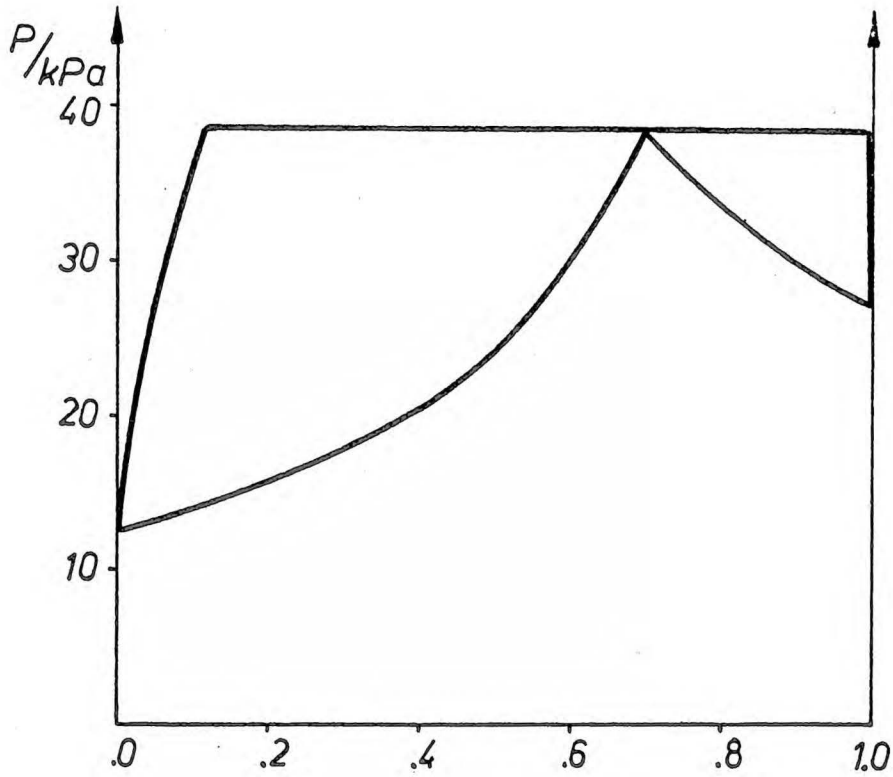
Dla układu woda-octan pentylu z powodu niskiej jakości danych opisujących prężności par czystego estru nie można było przeprowadzić obliczeń.



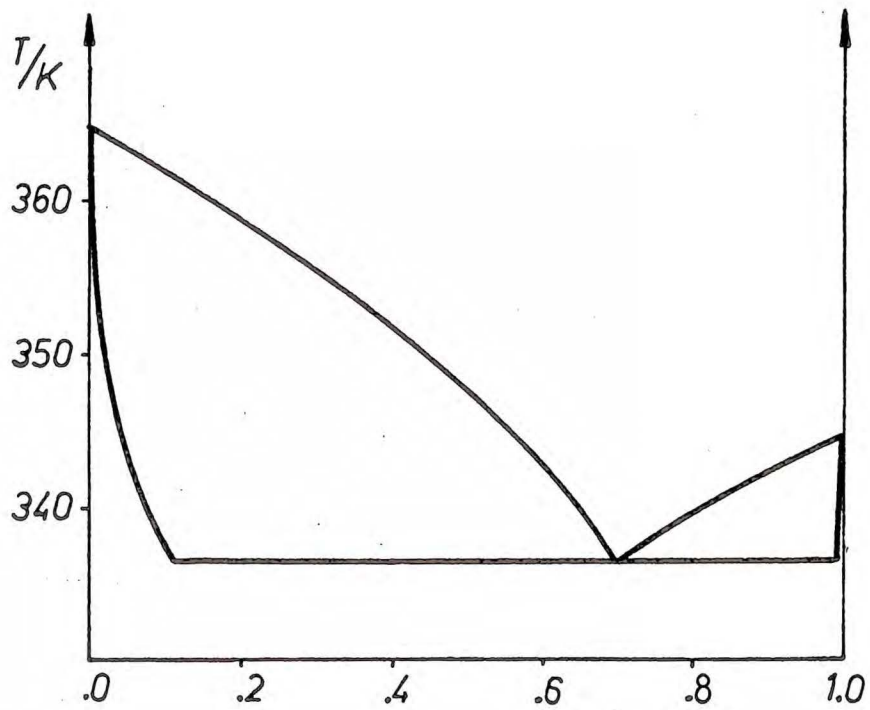
rys.4.16 Równowaga ciecz - para w układzie woda - octan izopropylu
 $T = 340 \text{ K}$.



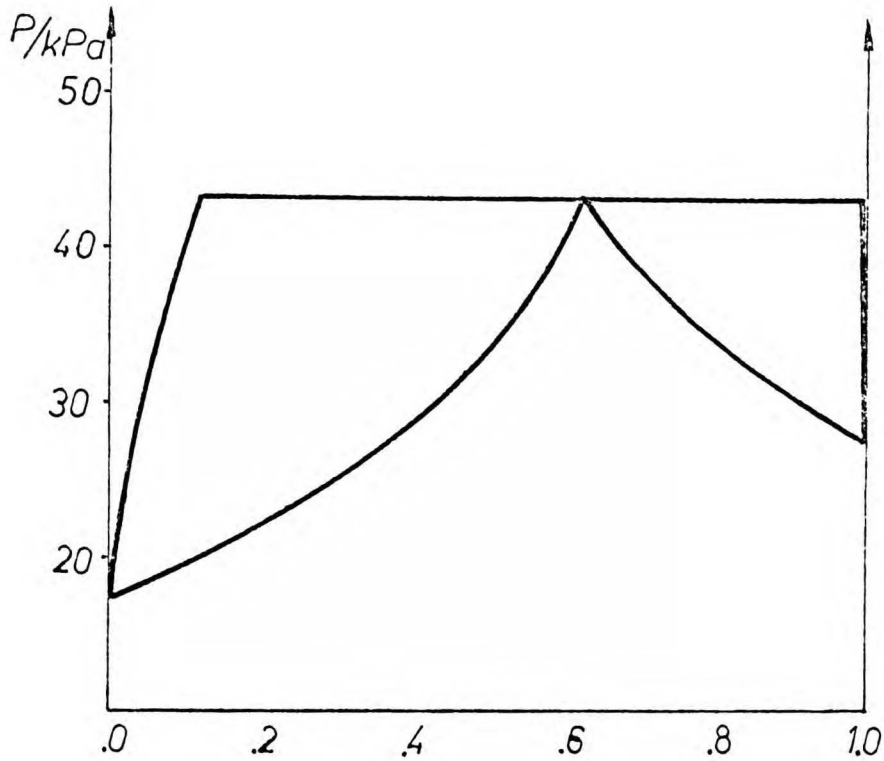
rys.4.17 Równowaga ciecz - para w układzie woda - octan izopropylu
 $P = 101.32 \text{ kPa}$.



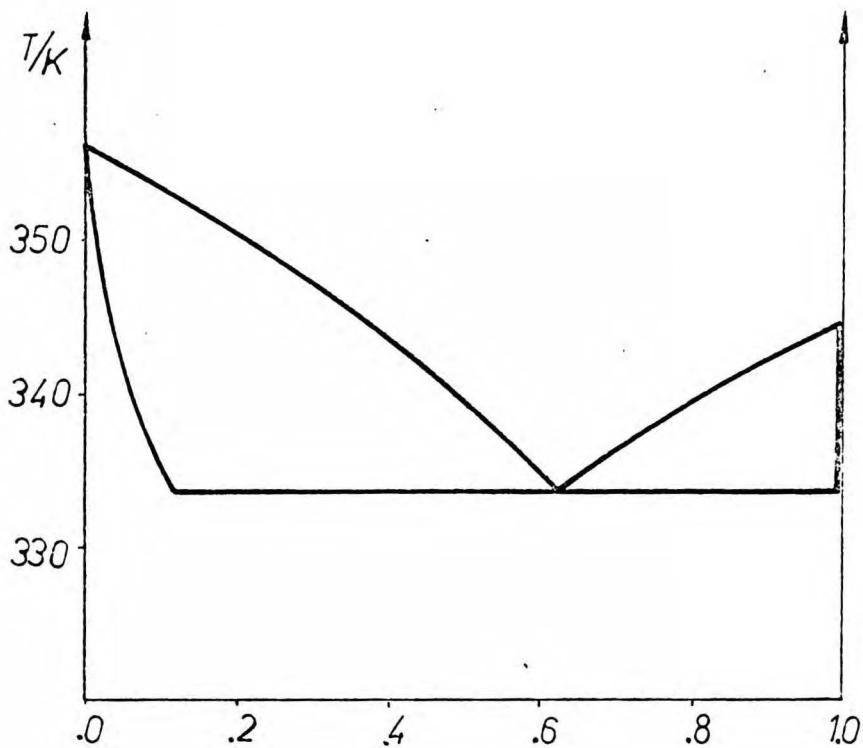
rys.4.18 Równowaga ciecz - para w układzie woda - octan butylu
 $T = 340 \text{ K}$.



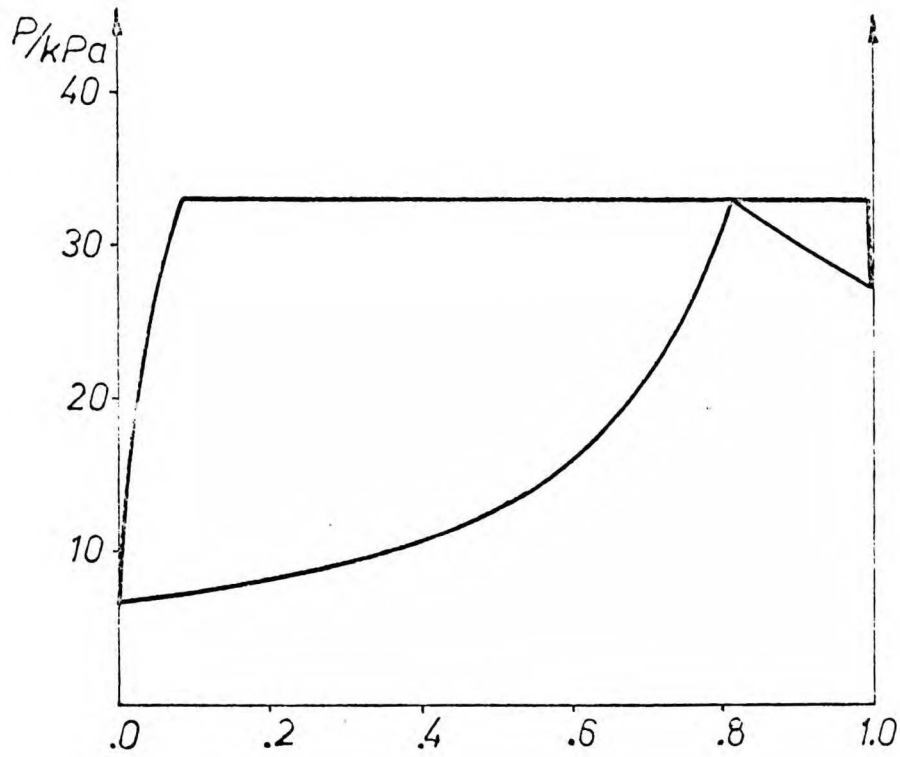
rys.4.19 Równowaga ciecz - para w układzie woda - octan butylu
 $P = 33.33 \text{ kPa}$.



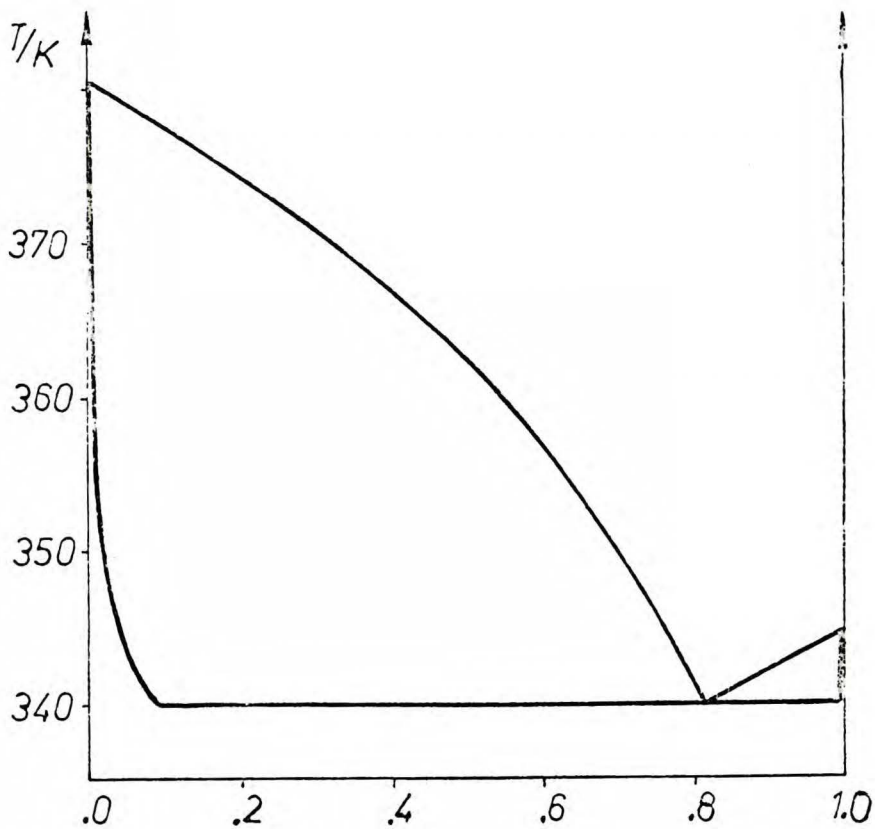
rys.4.20 Równowaga ciecż - para w układzie woda - octan izobutyłu
 $T = 340 \text{ K}$.



rys.4.21 Równowaga ciecż - para w układzie woda - octan izobutyłu
 $P = 33.33 \text{ kPa}$.



rys.4.22 Równowaga ciecz - para w układzie woda - octan izopentylu
 $T = 340$ K.



rys.4.23 Równowaga ciecz - para w układzie woda - octan izopentylu
 $P = 33.33$ kPa.

4.5.3. Dyskusja wyliczonych równowag ciecz - para.

W oparciu o wyznaczone proponowaną metodą parametry równania NRTL, obliczono izotermiczne i izobaryczne równowagi ciecz - para. Wyznaczają one dobrze nie tylko dokładne parametry heteroazeotropów, ale również parametry homoazeotropu w układzie woda - octan metylu wrzącego tylko o 0.8 K niżej niż mieszanina dwufazowa pod ciśnieniem atmosferycznym [59]. Przeprowadzone obliczenia uwidoczniły również błędy eksperymentalne popełnione w poszczególnych pracach, np. w układzie woda - octan metylu /rys. 4.9/ przez Balashova [7], czy w układzie woda - octan etylu przez Komatsu [53] /rys. 4.11/, czy Ellisa [24] /rys. 4.13/.

W celu określenia wpływu błędów parametrów równania NRTL na wyznaczone równowagi ciecz - para przeprowadzono obliczenia dla dwóch przykładowych układów: woda - octan etylu / $T = 340$ K/ i woda - octan izopentylu / $T = 350$ K/. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 4.14. Do obliczeń przyjęto błędy parametrów wynikające z błędów eksperymentalnych i przedstawione w tablicy 4.12. Błędy obliczonych składów i prężności par odnoszą się do punktów rozpuszczalności / x_{12} , x_{11} /.

Jak wykazano, otrzymane proponowaną metodą parametry równania NRTL dobrze opisują badane układy woda - estry i pozwalają na szybki wyznaczenie poprawnej równowagi ciecz - para bez wykonywania kłopotliwych pomiarów eksperymentalnych.

Tabela 4.14

Wpływ błędów parametrów równania NRTL
na wyliczone składy i prężności par.

Parametr	Δy_{12}	Δy_{11}	ΔP_{12} kPa	ΔP_{11} kPa	
Układ: woda - octan etylu $T = 340$ K					
$\delta < 0$	$\Delta C_{12} = 10$ J/mol	0.0005	0.0007	0.15	0.21
	$\Delta C_{21} = 20$ J/mol	0.0015	0.0103	0.19	3.09
	$\Delta \alpha = 0.010$	0.0004	0.0077	0.10	2.28
$\delta > 0$	$\Delta C_{12} = 10$ J/mol	0.0000	0.0006	0.01	0.17
	$\Delta C_{21} = 100$ J/mol	0.0014	0.0018	0.42	0.54
	$\Delta \alpha = 0.002$	0.0013	0.0010	0.18	0.32
Układ: woda - octan izopentylu $T = 350$ K					
$\delta < 0$	$\Delta C_{12} = 2$ J/mol	0.0003	0.0001	0.08	0.02
	$\Delta C_{21} = 40$ J/mol	0.0022	0.0522	0.58	3.44
	$\Delta \alpha = 0.050$	0.0023	0.0657	0.79	4.60
$\delta > 0$	$\Delta C_{12} = 100$ J/mol	0.0006	0.0052	0.16	0.34
	$\Delta C_{21} = 200$ J/mol	0.0018	0.0006	0.60	0.04
	$\Delta \alpha = 0.002$	0.0021	0.0011	0.56	0.08

4.6. Wyznaczenie wzajemnej rozpuszczalności z równowag ciecz-para.

Znając stałe równania NRTL wyznaczone z równowagi ciecz-para można z układu dwóch równań nieliniowych zgodności aktywności składników w fazach / rów. 4.9, 4.10 / wyliczyć nieznane wzajemne rozpuszczalności w żądanej temperaturze. Metodę zrealizowano w języku Algol 1204 / załącznik nr 3/ wykorzystując do rozwiązania układu równań metodę Newtona. Dla badanych układów woda-octany rozpuszczalności wyliczone ze stałych NRTL uzyskanych z równowag ciecz-para przez Gmehlinga i Onkena [33] oraz w układzie woda-octan izopentyłu przez Andreevą [5] porównano z własnymi danymi rozpuszczalności w tych samych temperaturach. Z wyników przedstawionych w tabeli 4.15 wynika, że wyliczone z równowag ciecz-para rozpuszczalności często znacznie się różnią od danych eksperymentalnych, wykazując nieraz wielokrotnie większą rozpuszczalność lub nawet nie wykazując istnienia luki rozpuszczalności. Wynika to z dużego stopnia trudności bezpośrednich pomiarów ciecz-para w układach rozwarstwiających się i powstających przy tym błędów eksperymentalnych, jak również z niewielkiego zakresu stężeń badanej fazy ciekłej.

Z powyższego wynika, że wykorzystywanie parametrów równania korelacyjnego otrzymanego z danych równowag ciecz - para może spowodować duże błędy obliczanej równowagi ciecz - ciecz.

Tabela 4.15

Porównanie rozpuszczalności wyliczonych z równowag ciecż-para i interpolowanych z danych doświadczalnych w układach woda - octany.

Układ	Lit.	Para metr	Rozpuszczalność				
			z rów. c-p		T/K	z danych dośw.	
			x ₁₁	x ₁₂		x ₁₁	x ₁₂
woda - octan metylu	[71]	t	0.9319	0.0617	298.15	0.9321	0.2631
	[71]	t	0.9396	0.2805	308.15	0.9365	0.3021
	[87]	t	0.9167	0.2189	323.15	0.9367	0.3619
	[87]	t	0.9184	0.2453	333.15	0.9326	0.4027
	[87]	t	0.9284	0.1813	343.15	0.9250	0.4441
	[87]	t	0.9213	0.2709	353.15	0.9140	0.4863
	[87]	p	0.9375	0.2898	330.09	0.9341	0.3901
woda - octan etylu	[24]	p	0.9782	0.3771	343.65	0.9861	0.2383
	[30]	p	brak luki		343.65	0.9861	0.2383
	[34a]	p	brak luki		343.65	0.9861	0.2383
	[53]	p	0.9869	0.2722	304.15	0.9851	0.1511
	[73]	t	0.8442	0.1979	313.15	0.9861	0.1696
	[73]	t	0.8910	0.2128	328.15	0.9868	0.2022
	[73]	t	0.8974	0.2981	343.15	0.9867	0.2371
	[131]	p	0.9766	0.2610	343.65	0.9861	0.2383
woda - octan butylu	[107]	t	0.99908	0.1474	317.55	0.99916	0.0825
	[107]	p	0.99911	0.1720	318.15	0.99916	0.0831
woda octan izopentylu	[5]	p	0.78642	0.1407	367.15	0.99969	0.1344

5. ZESTAWIENIE WYNIKÓW PRACY.

1. Zbadano wzajemną rozpuszczalność w zakresie temperatur 285 K - 365 K w szeregach homologicznych utworzonych przez wodę i octany n-alkilowe /C₁ - C₅/ oraz wodę i octany izoalkilowe /C₃ - C₅. We wszystkich układach stwierdzono występowanie temperatury minimalnej rozpuszczalności estru w wodzie w obszarze temperatur 330 ± 10 K. Dotychczas było to zaobserwowane jedynie w układzie woda - octan izobutyli.
2. Uzyskane rozpuszczalności opisano równaniami uwzględniającymi długość łańcucha grupy estrowej, co umożliwia ^{przybliżone} określenie rozpuszczalności dalszych członów szeregów homologicznych;
3. Zbadano zależności prężności i temperatur wrzenia mieszanin dwufazowych w zakresie ciśnień 25 kPa - 102 kPa i opisano je równaniami Antoine'a.
4. Opisano i zrealizowano metodę pozwalającą na wyznaczanie stałych trójparametrowego równania korelacyjnego z równowag ciec - ciec, prężności par dwufazowych mieszanin i prężności par czystych substancji.
5. Wyznaczono przebiegi temperaturowe parametrów równania NRTL badanych układów w zakresie 300 - 370 K. Zwrócono uwagę na silnie nieliniowe zależności parametrów od temperatury zwłaszcza dla mieszanin wody i wyższych członów szeregów homologicznych octanów. Przyjmowane zazwyczaj w literaturze zależności liniowe mogą być stosowane jedynie w niewielkich zakresach temperatur.
6. Potwierdzono występowanie dwóch obszarów rozwiązań równania NRTL, przy czym wyznaczony skład par w obszarze ujemnych war-

tości współczynnika α jest mało czuły na jego zmiany w przeciwieństwie do obszaru dodatnich wartości współczynnika α , gdzie niewielkie jego zmiany powodują znaczne błędy składu.

7. Parametry równania NRTL otrzymane prezentowaną metodą pozwalają na szybkie wyznaczenie poprawnej równowagi cieczer - par w układach z ograniczoną mieszalnością bez wykonywania kłopotliwych pomiarów. Wyliczone izotermiczne i izobaryczne równowagi cieczer - par badanych układów woda - estry są zgodne z najlepszymi dostępnymi w literaturze danymi eksperymentalnymi.
8. Na podstawie literaturowych stałych równania NRTL uzyskanych z równowag cieczer - par, wyliczono równowagi cieczer - cieczy, stwierdzając olbrzymie różnice wyliczonej i zmierzonej rozpuszczalności. W niektórych przypadkach wyliczenia wskazywały nawet na całkowitą rozpuszczalność składników. Wynika to z dużego stopnia trudności bezpośrednich pomiarów cieczer - par w układach rozwarstwiających się i niewielkiego zakresu stężeń badanej fazy ciekłej. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że nie należy wykorzystywać stałych równania korelacyjnego otrzymanego z danych cieczer - par do wyznaczania równowagi cieczer - cieczy.

6. SPIS SYMBOLI.

- A - stała równania korelacyjnego; stała równania Antoine'a w jednostkach SI.
- B - stała równania korelacyjnego; stała równania Antoine'a w jednostkach SI; drugi współczynnik wirialny.
- C - stała równania korelacyjnego; stała równania Antoine'a w jednostkach SI; parametr oddziaływań międzycząsteczkowych J/mol .
- G - parametr w równaniu NRTL.
- H - entalpia.
- P - ciśnienie [kPa] .
- Q - grupowy parametr pola powierzchni .
- R - stała gazowa.
- T - temperatura [K] .
- V - objętość.
- a - stała równania; stała równania Antoine'a ; parametr energetycznego oddziaływania grup; aktywność fazy ciekłej.
- b - stała równania; stała równania Antoine'a;
- c - stała równania; stała równania Antoine'a,
- f - funkcja; lotność .
- g - molowa energia Gibbsa.
- h - molowa entalpia.
- Δh - molowa entalpia parowania.

- l - wartość pomocnicza zdefiniowana równ. 2.73.
- n - liczba punktów.
- m - liczba stałych równania.
- p - ciśnienie [mm Hg]
- q - efektywna objętość; parametr proporcjonalny
do powierzchni zewnętrznej cząsteczki.
- r - parametr objętościowy.
- s - molowa entropia.
- t - temperatura [$^{\circ}\text{C}$].
- v - molowa objętość.
- x - ułamek molowy składnika w cieczy.
- y - ułamek molowy składnika w parze.
- z - efektywny ułamek objętościowy; liczba koordynacyjna siatki.
- α - współczynnik bezwymiarowy równania NRTL.
- γ - współczynnik aktywności fazy ciekłej.
- δ - poprawka na niedoskonałość fazy parowej mieszaniny.
- μ - potencjał chemiczny.
- ν - ilość grup funkcyjnych.
- ζ - odchylenie standartowe zdefiniowane równ. 4.2.
- τ - zredukowany parametr energetyczny.
- Γ - grupowy współczynnik aktywności.
- θ - grupowy ułamek powierzchniowy; średni ułamek powierzchniowy.
- Δ - odchylenie sumarycznego składu par /równ. 4.15/.

\emptyset - współczynnik lotności par ; średni ułamek segmentów.

Ψ - grupowy parametr oddziaływań .

Indeksy dolne:

$i, j, n,$ - numer składnika.

σ - własność czystego składnika.

k - numer grupowy.

$1, 2, 3$ - numer stałej.

Indeksy górne:

E - własność nadmiarowa.

' " - numer fazy.

V - faza gazowa.

L - faza ciekła.

o - stan standardowy.

7. LITERATURA

1. Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M.; A. I. Ch. E. Journal 21, 116 (1975).
2. Akita, K.; Yoshida, F.; J. Chem. Eng. Data 8, 484 (1963).
3. Altshuller, A.P.; Everson, H.E.; J. Am. Chem. Soc. 75, 1727 (1953).
4. Alexejew, W.; Ann. Phys. Chem. 28, 305 (1886).
5. Andreeva, N.G.; Komarova, L.F.; Garber, Yu.N.; Zh. Prikl. Khim. 51, 2031 (1978).
6. Anoshin, I.M.; Salnikov, A.P.; Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Pishch. Tekhnol. 1976(4), 145.
7. Balashov, M.I.; Serafimov, L.A.; Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 10, 867 (1967).
- 7a. Bancroft, W.D.; Phys. Rev. 3, 31, 122, 193, 205 (1895) wg[52]
8. Beech, D.G.; Glasstone, S.; J. Chem. Soc. 1938, 67.
9. Belousov, V.P.; Morachevskii, A.G.; Zh. Fiz. Khim. 39, 2701 (1965).
10. Belousov, V.P.; Zhigunov, I.S.; Morachevskii, A.G.; Vestn. Leningrad. Univ. Fiz. Khim. 16(22), 111 (1961).
11. Beregovykh, V.V.; Grishunin, A.V.; Balashov, M.I.; Serafimov, L.A.; Fiz. Khim. Osn. Rektifikatsii, 103 (1970).
12. Blank, M.G.; Popova, T.V.; Ukr. Khim. Zh. 36, 563 (1970).
13. Bomshtein, A.L.; Trofimov, A.N.; Gotlib, V.A.; Serafimov, L.A.; Zh. Prikl. Khim. 51, 440 (1978).
14. Bridgman, J.A.; Ind. Eng. Chem. 20, 184 (1928).
15. Brzostowski, W.; Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. 8, 291 (1960).
16. Brzostowski, W.; Galska, A.; Wiad. Chem. 12, 385 (1958).

17. Bublik, T.; Fried, V.; Hala, E.; Vapor Pressure of Pure Compounds, Elsevier, Amsterdam 1973.
18. Buchowski, H.; Teoria roztworów ciekłych w stanie równowagi, cz.III, PAN, Warszawa 1961.
19. Bushmakina, I.N.; Voejkova, E.D.; Zh. Obshch. Khim. 19, 1615 (1949).
20. Cathala, J.; Hardie, D.; Leclerc, R.; Bull. Soc. Chim. Fr. 17, 1129 (1950).
21. Colburn, A.P.; Schoenborn, E.M.; Shilling, D.; Ind. Eng. Chem. 35, 1250 (1943).
22. Corrigan, T.E.; Stichweh, L.A.; Chem. Eng. Sci. 23, 991 (1968).
23. Doolittle, A.K.; Ind. Eng. Chem. 27, 1169 (1935).
24. Ellis, S.R.M.; Garbett, R.D.; Ind. Eng. Chem. 52, 385 (1960).
25. Filip, S.; Maciejewski, Z.; Chem. Stos. 16, 445 (1972).
26. Fredenslund, A.; Jones, R.L.; Prausnitz, J.M.; A. I. Ch. E. Journal 21, 1086 (1975).
27. Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P.; Vapor-liquid equilibria using UNIFAC a group contribution method, Elsevier, Amsterdam 1977.
28. Fuhner, H.; Ber. 57, 510 (1924), wg [52].
29. Gardy, B.; Gilot, B.; Aurby, M.; Chim. Ind. Genie Chim. 104, 2717 (1971).
30. Garner, F.H.; Ellis, S.R.M.; Pearce, C.J.; Chem. Eng. Sci. 3, 48 (1954).
31. Gayler, R.; Pratt, H.R.C.; Trans. Inst. Chem. Eng. 31, 78 (1953).
32. Glasstone, S.; Pound, A.; J. Chem. Soc. 127, 2660 (1925) wg[52].
33. Gmehling, J.; Onken, U.; Vapor-liquid Equilibrium Data Collection, Aqueous-Organic Systems, DACHEMA, Frankfurt 1977.
34. Gothard, F.A.; Echilibre lichid-vapori, Ed. Acad. Republ. Soc. Romanie, Bucuresti 1975.

- 34a. Griswold, J.; Chu, P.L.; Winsauer, W.O.; Ind. Eng. Chem. 41, 2352 (1949).
35. Hala, E.; Research Seminary 'Vapor-liquid equilibria', Jablonna 1975.
36. Hala, E.; Chem. Listy 71, 338 (1977).
37. Hala, E.; Pick, J.; Fried, W.; Vilim, O.; Ravnovesije
miezhdzhi zhidkostiu i parom, Izd. Inostr. Lit., Moskva 1962.
38. Hands, H.G.; Norman, W.S.; Trans. Inst. Chem. Eng. 23, 76 (1945)
39. Hlavaty, K.; Linek, J.; Coll. Czech. Chem. Commun. 38, 374
(1973).
40. Horsley, L.H.; Azeotropic Data III, Washington 1973.
41. Horvath, A.L.; Chem. Eng. Sci. 28, 299 (1973).
42. Iino, M.; Sudoh, J.; Hirose, Y.; Kogyo Kagaku Zasshi 73,
1733 (1970).
43. Jagannadha, R.R.; Venkata R.C.; J. Appl. Chem. 9, 69 (1959).
44. Jasper, J.J.; Campbell, C.J.; Marschal, D.E.; J. Chem. Educ.
18, 540 (1941).
45. Jaya Rama, R.G.; Ventaka, R.C.; J. Sci. Ind. Res. 14B, 444
(1955).
46. Jones, I.H.; McCants, J.F.; Ind. Eng. Chem. 46, 1956 (1954).
- 46a. Jordan, T.E.; Vapor Pressure of Organic Compounds,
Interscience Pub., New York 1954.
47. Kalnickaja, A.M.; Komarcva, L.F.; Garber, Yu.H.; Zh. Prikl.
Khim. 50, 1101 (1977).
48. Kato, M.; Konishi, H.; Hirata, M.; J. Chem. Eng. Data 15, 435
(1970).
49. Kendall, J.; Harrison, L.E.; Trans. Faraday Soc. 24, 588 (1928)
50. Kharin, S.E.; Perehygin, V.M.; Volkov, A.G.; Izv. Vyssh.
Ucheb. Zaved. Pishch. Tekhnol. 1968(4), 136.

51. Kliment, V.; Fried, V.; Pick, J.; Coll. Czech. Chem. Commun. 29, 2008 (1964).
52. Kogan, V.B.; Fridman, V.M.; Kafarov, V.V.; Spravochnik po rastworimosti t.1, Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskwa 1961.
53. Komatsu, H.; Hirata, M.; Kogyo Kagaku Zasshi 72, 1419 (1969).
54. Krupatkin, I.L.; Glagoleva, M.F.; Zh. Obshch. Khim. 40, 17 (1970).
55. Krupatkin, I.L.; Shcherbakova, T.A.; Zh. Prikl. Khim. 44, 307 (1971).
56. Kudriavceva, L.G.; Susarev, M.P.; Ejsen, O.G.; Zh. Fiz. Khim. 40, 2637 (1966).
57. Linek, J.; Coll. Czech. Chem. Commun. 41, 1714 (1976).
58. Lloyd, B.A.; Thompson, S.O.; Ferguson, J.B.; Can. J. Res. B15, 98 (1937).
59. Lutugina, N.V.; Kalyuzhnyj, V.M.; Zh. Prikl. Khim. 32, 2526 (1959).
60. Maffiolo, G.; Vidol, J.; Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 2810.
61. Malanowski, S.; Równowaga ciecż-para; oznaczanie, obliczanie, zastosowanie, PWN, Warszawa 1974.
62. Malesiński, W.; Azeotropy, PWN, Warszawa 1965.
63. Malesiński, W.; Teoria roztworów ciekłych w stanie równowagi cz.I, PAN, Warszawa 1961.
64. Marina, J.M.; Tassios, D.P.; Ind. Eng. Chem. Process Develop. 12, 67 (1973).
65. Marina, J.M.; Tassios, D.P.; Ind. Eng. Chem. Process Develop. 12, 271 (1973).
66. Marshall, A.; J. Chem. Soc. 89, 1350 (1906).
67. Massaldi, H.G.; King, C.J.; J. Chem. Eng. Data 18, 393 (1973).
68. Mączyński, A.; Patent Polski No 55194.

69. Mączynski, A.; Verified vapor-liquid equilibrium data, vol. 1, PWN, Warszawa 1976.
70. Mączynski, A.; Mączynska, Z.; Skrzecz, A.; Węclawski, J.; Badania nad wybranymi własnościami mieszanin zawierających kwas akrylowy i jego estry, IChF PAN, Warszawa 1972.
71. Mc Keown, A.; Stowell, F.P.; J. Chem. Soc. 127, 97 (1927).
72. Merriman, R.W.; J. Chem.Soc. 103, 1774 (1913) wg [52].
73. Mertl, I.; Coll. Czech. Chem. Commun. 37, 366 (1972).
74. Mion, M.; Compt. rend. 193, 1330 (1930) wg [52].
75. Nagahama, K.; Hirata, M.; J. Chem. Eng. Jap. 4, 205 (1971).
76. Narashimhan, K.S.; Reedy, C.C.; Chari, K.S.; J. Chem. Eng. Data 7, 340 (1962).
77. Narashimhan, K.S.; Reedy, C.C.; Chari, K.S.; J. Chem. Eng. Data 7, 457 (1962).
78. Ogrodnikov, S.K.; Kogan, V.B.; Niemcov, M.S.; Zh. Prikl. Khim. 34, 841 (1961).
79. Orye, R.V.; Prausnitz, J.M.; Ind. Eng. Chem. 57, 18 (1965).
80. Othmer, D.F.; Anal. Chem. 20, 764 (1948).
81. Othmer, D.F.; Bergen, W.S.; Schlechter, N.; Bruins, P.F. Ind. Eng. Chem. 37, 890 (1945).
82. Othmer, D.F.; White, R.E.; Trueger, E.; Ind. Eng. Chem. 33, 1513 (1941).
83. Packer, L.G.; Ellis, S.R.M.; Soares, L.; Chem. Eng. Sci. 28, 597 (1973).
84. Pai, M.U.; Sane, M.G.; Indian J. Technol. 4, 373 (1966).
85. Palmer, D.A.; Smith, B.D.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop 11, 114 (1972).
86. Park, J.G.; Hofman, H.E.; Ind. Eng. Chem. 24, 132 (1932).
87. Perehygin, V.M.; Volkov, A.G.; Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Pishch. Tekhnol. 1970(3), 124.

88. Pick, J.; Fried, V.; Hala, E.; Vilim, O.; Chem. Listy 49, 1112 (1955).
89. Polak, J.; Mertl, I.; Coll. Czech. Chem. Commun. 30, 3526 (1965).
90. Pratt, H.R.C.; Trans. Inst. Chem. Eng. 25, 43 (1947).
91. Prausnitz, J.M.; Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice-Hall Inc. 1969.
92. Prausnitz, J.M.; Eckert, C.A.; Orye, R.V.; O'Connell, J.P.; Mashinnyj raschiet paro-zhidkostnogo rawnowiesija mnogokomponentnykh sistiem, Khimija, Moskwa 1971.
93. Prausnitz, J.M.; Shain, S.A.; Chem. Eng. Sci. 18, 244 (1963).
94. Raju, B.N.; Ranganathan, R.; Rao, M.N.; Indian Chem. Eng. 7 Trans. 33 (1965).
95. Ramana, R.M.V.; Somasundara, R.K.; Venkata, R.C.; J. Sci. Ind. Res. 20B, 379 (1961).
96. Rasmussen, P.; Research Seminary 'Vapor-liquid equilibria', Jabłonna 1975.
97. Reinders, W.; Minjer, C.K.; Rec. Trav. Chim. 66, 573 (1947).
98. Renon, H.; Asselineau, L.; Cohen, G.; Raimbault, G.; Calcul sur ordinateur des equilibres liquide-vapeur et liquide-liquide, Technip, Paris 1971.
99. Renon, H.; Prausnitz, J.M.; A. I. Ch. E. Journal 14, 135 (1968)
100. Rius, M.A.; Otero, G.L.; An. Real. Soc. Espan. Fis. Quim. B47, 865 (1951).
101. Rogalski, M.; Praca doktorska, IChF PAN, Warszawa 1978.
102. Rowlinson, J.S.; Liquid and liquid mixtures, Butterworths, 1959.
103. Scathard, G.; Raymond, C.L.; Gilmann, H.H.; J. Am. Chem. Soc. 60, 1275 (1935).

104. Scathard, G.; Wilson, G.M.; J. Am. Chem. Soc. 86, 133 (1964).
105. Schlesinger, N.; Kubasowa, W.; Z. Phys. Chem. 142, 25
(1929) wg [52].
106. Schmidt, R.; Werner, G.; Schuberth, H.; Z. Phys. Chem.
(Leipzig) 242, 381 (1969).
107. Schuberth, V.H.; J. Prakt. Chem. 4, 266 (1958).
108. Schuberth, V.H.; Abhdlg. d. DAW. Berlin Klasse f. Chemie,
Geologie u. Biologie 1960, 3.
109. Scott, R.L.; J. Chem. Phys. 25, 193 (1956).
110. Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related
Compounds, API Research Project 44, Thermodynamics Research
Center, Texas A and M University, Texas 1973.
111. Shakhud, Zh.N.; Markuzin, N.P.; Storonkin, A.V.; Vestn.
Leningrad. Univ. Fiz. Khim. 1972(10), 85.
112. Skrzecz, A.; Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. 23,
949 (1975).
113. Skrzecz, A.; Mączyński, A.; Pol. J. Chem. 53, 715 (1979).
114. Skrzecz, A.; Wilbik, M.; Równowagi fazowe w układzie woda-
chlorek metylenu-aceton, IChF PAN, Warszawa 1976.
115. Smirnova, N.A.; Morachevskii, A.G.; Vestn. Leningrad. Univ.
Fiz. Khim. 14(10), 106 (1959).
116. Smirnova, N.A.; Morachevskii, A.G.; Zh. Fiz. Khim. 34, 2546
(1960).
117. Smith, T.E.; Bonner, R.F.; Ind. Eng. Chem. 41, 2867 (1949).
118. Smith, T.E.; Bonner, R.F.; Ind. Eng. Chem. 42, 869 (1950).
119. Sohoni, V.R.; Warhadpande, U.R.; Ind. Eng. Chem. 44, 1428
(1952).
120. Sorensen, J.M.; Magnussen, T.; Rasmussen, P.; Fredenslund,
A.; Fluid Phase Equilibria 3, 47 (1979).

121. Sprawozdanie IChF PAN, Badanie fizykochemiczne procesów wydzielania pirydyn i jej pochodnych z surowców karbochemicznych, Warszawa 1971.
122. Stockhardt, J.S.; Hull, C.M.; Ind. Eng. Chem. 23, 1438 (1931).
123. Sugi, H.; Katayama, T.; J. Chem. Eng. Jap. 11, 167 (1978).
124. Świętosławski, W.; Azeotropia i poliazeotropia, PWN, Warszawa 1957.
- 124a. Świętosławski, W.; Ebulliometric measurements, Reinhold, New York 1945.
125. Świętosławski, W.; Olszewski, K.; Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. 7, 531 (1959).
- 125a. Świętosławski, W.; Zięborak, K.; Brzostowski, W.; Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III 5, 305 (1957).
126. Teshima, T.; Hiyoshi, S.; Matsuda, H.; Monma, S.; Iwaba, S.; J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 55, 801 (1952).
- 126a. Traube; Ber. 17, 2304 (1884) wg [52].
127. Tsuboka, T.; Katayama, T.; J. Chem. Eng. Jap. 8, 181 (1975).
128. Udovienko, V.V.; Fatkulina, L.G.; Zh. Fiz. Khim. 26, 211 (1952).
129. Van Kataratnam, A.; Rao, R.J.; Rao, C.V.; Chem. Eng. Sci. 7, 102 (1957).
130. Van Ness, H.C.; Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions, Pergamon Press, London 1964.
131. Van Zandijcke, F.; Verhoeve, L.; J. Appl. Chem. Biotechnol. 24, 709 (1974).
132. Vijayaraghavan, S.V.; Deshpande, P.K.; Kulkarni, N.R.; Indian J. Technol. 2, 249 (1964).

133. Vilim, O.; Hala, E.; Pick, J.; Fried, V.; Chem. Listy 47, 1663 (1953); Coll. Czech. Chem. Commun. 19, 1330 (1954).
134. Weller, R.; Schuberth, H.; Leibnitz, E.; J. Prakt. Chem. 21, 234 (1963).
135. Wichterle, I.; Linek, J.; Antoine Vapor Pressure Constants of Pure Compounds, Academia, Praha 1971.
136. Wickert, I.N.; Tamplin, W.S.; Shank, R.L.; Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 48(2), 92 (1952).
137. Wilson, G.M.; J. Am. Chem. Soc. 86, 127 (1964).
138. Zawidzki, J.; Z. Phys. Chim. 35, 129 (1900).
139. Zięborak, K.: Teoria roztworów ciekłych w stanie równowagi cz. III, PAN, Warszawa 1961.
140. Zięborak, K.; Z. Phys. Chem. 231, 248 (1966).

8. ZAŁĄCZNIKI

8.1 Program wyznaczający stałe równania NRTL z danych wzajemnej rozpuszczalności i prężności par mieszaniny dwufazowej.

```
begin
comment Wyznaczanie stałych NRTL z wzajemnej rozpuszczalności;
integer i,nx,ws,it,ii;
real c21,c12,a1,t21,t12,g21,g12,g1,g2,p112,p121,p212,p221,sa1,
      sa2,x,x1,x2,mc1,mc2,t,rt,da,c12p,c21p,alp,als,alk,ssy,ssyp,
      dal,a11, a12,pp,pp1,pp2,pp112,pp121,pp212,pp221;
array xx,gam1,gam2[1:2];
procedure WSAKT (x1,x2);
real x1,x2;
begin
real m1,m2,mm1,mm2;
m1:=x1+x2*g21;      m2:=x2+x1*g12;
mm1:=g21/m1;       mm2:=g12/m2;
g1:=gam1[i]=exp(x2*x2*(t21*mm1*x2+t12*mm2/m2));
g2:=gam2[i]=exp(x1*x1*(t12*mm2*x2+t21*mm1/m1));
p112:=g1*x2*x2*mm2/m2*(1.0-a1*t12*(x2-x1*g12)/m2)/rt;
p121:=g1*(x2*mm1)*x2*(1.0-2*a1*t21*x1/m1)/rt;
p212:=g2*(x1*mm2)*x2*(1.0-2*a1*t12*x2/m2)/rt;
p221:=g2*x1*x2*mm1/m1*(1.0-a1*t21*(x1-x2*g21)/m1)/rt;
if key(8)then line(1);format('123456.123456.123456');
if key(8) then print(p112,p121,p212,p221);
end WSAKT;

procedure ALFASY (al,ssy);
real al,ssy;
begin
integer k,ik;
```

```
read s1,s2,sp1,sp2,rs1,rs2,g12p,g21p,s1p,g2p,
    y1,y2,ppy1,ppy2,dy1,dy2,g1,g2;
ppy1=ppy2=dy1=dy2=0.0;
ik=1; k=1; s1=xx[1]; s2=1.0-s1;
AL10: sp1=s1+s2*g21; sp2=s2+s1*g12;
g1=gam1[k]; g2=gam2[k];
y1=g1*s1*pp1/pp; y2=g2*s2*pp2/pp;
dy1:=y1+y2-1.0; format('-1.12345');
print('?SKLAD x1=',s1,' y1=',y1,' y2=',y2,' ALFA=',al);
print(' delta y = ',dy1);
if s1=xx[2] then goto AL30;
s1=xx[2]; s2=1.0-s1; ik=-1; k=2; goto AL10;
AL30: ik=-1; ssy=dy1;
end ALFA;

BT 10: i:=1; line(5);
for i=inchar while lastchar#68 do outchar(i);
read (c21,c12,al);
if key(5) then begin setinput(0);
read(c21,c12,al); setinput(1); end;
c21p:=c21; c12p:=c12; alp:=al; ssyp:=-1.0;
read (nx); da=#-5; dal=.001;
if nx=1 then read (mc1,mc2);
BT 12: if key(11) then setinput(1);
read(xx[1],xx[2],t);
read(pp,pp1,pp2);
if nx=1 then begin for i=1,2 do
begin x=xx[i]; x1=x/mc1; x2=(1.0-x)/mc2;
xx[i]=x1/(x1+x2); end; end;
rt=(t+273.15)*8.31434;
BT 16: c21:=c21p; c12:=c12p; alk:=alp;
```



```
ET 18: if key(10) then setinput(0);  al1:=alk;
read(als,alk);  al:=al1;
ET 19: begin  it:=0;
ET 20:  sa1:=sa2:=0.0;
pp112=pp121=pp212=pp221=0.0;  ws:=1;
t12=c12/rt;  t21=c21/rt;
g12=exp(-al*t12);  g21=exp(-al*t21);
for i=1,2 do
begin
x1=xx[i];  x2=1.0-x1;
WSAKE (x1,x2);
sa1=sa1+g1*x1*ws;  sa2=sa2+g2*x2*ws;
pp112=pp112+x1*pp112*ws;  pp121:=pp121+x1*pp121*ws;
pp212=pp212+x2*pp212*ws;  pp221=pp221+x2*pp221*ws;
ws=-1;  end;
it=it+1;
if abs(sa1) le da and abs(sa2) le da then goto ET60;
if it ge 200 then goto ET 60;
x=pp112*pp221-pp121*pp212;
c21:=c21-(-sa1*pp212+sa2*pp112)/x;
c12:=c12-(-sa2*pp121+sa1*pp221)/x;
format('?1234567.1#####1234567.1');
if key(7) then print(c21,c12);  goto ET 20;
ET 60:  print('?CONSTANTS MRTL (J/mol)');
format('1.23456789,12');
print('?C(2,1) = ',c21,'  C(1,2) = ',c12);
format('#####ALFA#####12.123#####T#####123.12#####C');
print(al,t);
format('1234');  print('? ilosc iteracji =',it);
```

```
ALFASY(al,ssy);  
and cyklu alfa;  
if key(10) then setinput(0);  
if sign(ssy)=sign(ssyp) then begin  
if abs(ssy) le abs(ssyp) then goto ET 77;  
and;  
als:=-als/2;  
ET 77: if al gt alk then goto ET79;  
if abs(ssy) lt 0.0001 then goto ET78;  
if abs(als) le 0.0001 then goto ET80;  
al:=al+als; ssyp:=ssy; goto ET19;  
ET 78: print('? ZGODNOSC YYYY'); goto ET80;  
ET 79: print('? brak zbieznosci alfa');  
ET 80: print('? ALFA OSTATECZNE');  
read(ii);  
if ii=1 then goto ET 16;  
if ii=2 then goto ET 18;  
if ii=3 then goto ET 12;  
if ii=5 then goto ET 10;  
and ?
```

Przykład danych:

WATER-ETHYL ACETATE

T=338 K ?

4200, 10400, 0.37,

0, 0.98652, 0.22484, 64.85,

618.49, 186.36, 499.42,

-0.005, 0.5, 6, ?

Przykład wydruku:

WATER-ETHYL ACETATE

T=338 K

CONSTANTS NRTL (J/mol)

C(2,1) = 4.23854236_{n03} C(1,2) = 1.03432533_{n04} ALFA = .370 T = 64.85 C

ilosc iteracji = 3

SKLAD x1= .98652 y1= .29800 y2= .70240 ALFA= .37000 delta y = .00040

SKLAD x1= .22484 y1= .29800 y2= .70240 ALFA= .37000 delta y = .00040

CONSTANTS NRTL (J/mol)

C(2,1) = 4.07637823_{n03} C(1,2) = 1.03397963_{n04} ALFA = .365 T = 64.85 C

ilosc iteracji = 3

SKLAD x1= .98652 y1= .29799 y2= .69959 ALFA= .36500 delta y = -.00242

SKLAD x1= .22484 y1= .29799 y2= .69959 ALFA= .36500 delta y = -.00242

CONSTANTS NRTL (J/mol)

C(2,1) = 4.15607129_{n03} C(1,2) = 1.03410248_{n04} ALFA = .368 T = 64.85 C

ilosc iteracji = 3

SKLAD x1= .98652 y1= .29799 y2= .70096 ALFA= .36750 delta y = -.00105

SKLAD x1= .22484 y1= .29799 y2= .70096 ALFA= .36750 delta y = -.00105

CONSTANTS NRTL (J/mol)

C(2,1) = 4.23854962_{n03} C(1,2) = 1.03432518_{n04} ALFA = .370 T = 64.85 C

ilosc iteracji = 3

SKLAD x1= .98652 y1= .29800 y2= .70240 ALFA= .37000 delta y = .00040

SKLAD x1= .22484 y1= .29800 y2= .70240 ALFA= .37000 delta y = .00040

CONSTANTS NRTL (J/mol)

C(2,1) = 4.19694283_{n03} C(1,2) = 1.03420105_{n04} ALFA = .369 T = 64.85 C

ilosc iteracji = 3

SKLAD x1= .98652 y1= .29800 y2= .70167 ALFA= .36875 delta y = -.00034

SKLAD x1= .22484 y1= .29800 y2= .70167 ALFA= .36875 delta y = -.00034

CONSTANTS NRTL (J/mol)

C(2,1) = 4.21761098_{n03} C(1,2) = 1.03425849_{n04} ALFA = .369 T = 64.85 C

ilosc iteracji = 2

SKLAD x1= .98652 y1= .29800 y2= .70203 ALFA= .36938 delta y = .00002

SKLAD x1= .22484 y1= .29800 y2= .70203 ALFA= .36938 delta y = .00003

ZGODNOSC YYYY

ALFA - OSTATECZNE

8.2 Program wyznaczający izotermiczne i izobaryczne równowagi cieczeni-pary dla żądanych składów ze stałych równania NRTL.

```
begin
comment Liczenie równowagi c-p przy pomocy równania NRTL
      z zależnościami temperaturowymi;
integer I,J,K,L,M,N,R,W;
real A1,A2,A3,A1t,A2t,A1p,A2p,AL,F,M1,M2,P,S,T,
      X,Y,XS,XE,T1,T2,DT,A3p,A3t,A1tt,A2tt,A3tt,TCC;
boolean D,H,NR;
array B1,B2,B3,C1,C2,C3,BB,CP,FI,GA,OM,PC,TC,VC,XX,YY[1:2];

procedure PCT(I); integer I;
begin PCT:=B2[I]/(B1[I]-ln(P*10-3))+B3[I]; and PCT;

procedure kPa(P); real P; begin kPa:=P*0.001; end kPa;

procedure PCP(I); integer I;
begin PCP:=1013*exp(B1[I]-B2[I]/(T-B3[I])); and PCP;

for I:=inchar while lastchar#90 do outchar(I);
read (K,L); print('?Calculated data at');
space(1); format(' 123.12');
if K#0 then begin read(T); print(T,' K'); and
else begin read(P); print(kPa(P),' kPa');
and; format('1'); print('?by program 4',K,L,'(NRTL)');
read(A1p,A2p,A3p); space(20);
format('-123456.12'); print(' ?C(1,2)=' ,A1p,' C(2,1)=' ,A2p);
format('-1.1234'); print(' ALFA=' ,A3p);
read(A1t,A2t,A3t); print(' ?liniowa ');
format(' -12345.123-----12345.123-----1.1234 ');
print(A1t,A2t,A3t);
```

```
read(A1tt,A2tt,A3tt); print(' ?parabola');
print(A1tt,A2tt,A3tt); space(20);
begin

procedure PNRT(X);
real X; begin real X2,t1,t2,gg1,gg2,lp1,lp2;
X2:=1.0-X; TCC=T-273.15;
A1=A1p+A1t×TCC+A1tt×TCC×TCC;
A2=A2p+A2t×TCC+A2tt×TCC×TCC;
A3=A3p+A3t×TCC+A3tt×TCC×TCC;
t1:=A1/(8.31434×T); t2:=A2/(8.31434×T);
gg1:=exp(-A3×t1); gg2:=exp(-A3×t2);
lp1:=X+X2×gg2; lp2:=X2+X×gg1;
GA[1]:=exp(X2t2×(t2×(gg2/lp1)t2+t1×gg1/lp2t2));
GA[2]:=exp(Xt2×(t1×(gg1/lp2)t2+t2×gg2/lp1t2));
end PNRT;

procedure PV(T,Y); real T,Y;
begin integer I,J; real PCM,TCM,OMM,TR,RT,F,F1,F2,F3,F4;
array BE[1:2,1:2];
begin for I:=1,2 do
for J:=I step 1 until 2 do
begin if I=J then
begin PCM:=PC[I]; TCM:=TC[I]; OMM:=OM[I]; end
also begin TCM:=sqrt(TC[1]×TC[2]);
PCM:=4×TCM×(PC[1]×VC[1]/TC[1]+PC[2]×VC[2]/TC[2])/
(VC[1]t(1/3)+VC[2]t(1/3))t3;
OMM:=(OM[1]+OM[2])/2; end;
TR:=T/TCM; F1:=.1445-.33/TR-.1385/TRt2-.0121/TRt3;
F2:=.073+.46/TR-.5/TRt2-.097/TRt3-.0073/TRt8;
BE[I,J]:=8.31434×TCM/PCM×(F1+OMM×F2); end;
BE[2,1]:=BE[1,2]; RT:=8.31434×T;
```

```
F3:=2*BE[1,2]-BE[1,1]-BE[2,2];
for I:=1,2 do begin if I=1 then F:=1.0-Y else F:=Y;
FI[I]:=exp(((BE[I,I]-1/(C1[I]+C2[I]*T+C3[I]*T*t50*(P-CP[I]))+
      F3*F*F*P)/RT); end;
end; end PV;

procedure PP(I);
integer I; begin print('?-----');
print('? x[1] y[1]');
  if K=0 then print(' P/kPa ') else print(' T/K ');
format('1'); print('ALPHA[ ',I,', ',',3-I,']');
print('?-----');
format('1.1234567891.123456789123.123456789'); end PP;

procedure PPH;
begin print('?-----');
print('? x[1] y[1]'); space(6);
if K=0 then print('P/kPa') else print(' T/K');
print('?-----');
format('11.1234567891.123456789123.123456789'); end PPH;

procedure PPH1;
begin print('?-----');
print('? x[1] y[1]'); space(6);
if K=0 then print(' P/kPa') else print(' T/K');
print('?-----');
format('12.1234567891.123456789123.123456789'); end PPH1;

procedure PB(F,T,T1,T2,LAB);
real F,T,T1,T2; label LAB;
begin real F1;
T:=T1; F1:=F; T:=T2;
```

```
if sign(F1)=sign(F)then
begin T:=(T1+T2)/2; goto LAB end;
F1:=(T2-T1)*sign(F1)/2; T:=(T1+T2)/2;
for F1:=F1/2 while abs(F1)≥w-4 do
T:=(if F>0 then F1 else - F1)+T; end FB;

begin
for I:=1,2 do begin read(B1[I],B2[I],B3[I]);
if L=1 then read(C1[I],C2[I],C3[I],PC[I],TC[I],VC[I],OM[I]);
end; read(M,X); NR:=false;
if K=0 then begin for I:=1,2 do
CP[I]:=PCP(I); end also begin
if X<0.5 then T:=PCT(2) else T:=PCT(1); end;
if M=0 then read(XS,XE); R:=W:=N:=0;
if X-w-6≤0.0 then begin M1:=X;
LX: if M=0 then begin X:=X+XS; if X-w-6>XE then goto LE; and
also read(X);
if X+w-6>1.0 then begin if X<1.05 then goto LL else goto LE end;
if R=0 then M2:=X; end also R:=1; XX[1]:=X; XX[2]:=1.0-X;
LXY: if K=0 then goto LT;
LP: begin FI[1]:=FI[2]:=1.0;
LRP: DT:=2.0;
LR: PNRT(X);
for I:=1,2 do BB[I]:=XX[I]*GA[I]/FI[I];
AL:=T; DT:=2*DT; T1:=T-DT; T2:=T+DT;
PB(BB[1]*PCP(1)+BB[2]*PCP(2)-P,T,T1,T2,LR); S:=0.0;
if abs(T-AL)>0.1 then go to LRP;
for I:=1,2 do
begin CP[I]:=PCP(I); YY[I]:=BB[I]*CP[I]/P; S:=S+YY[I]; end;
Y:=YY[1]/S; go to LPP; end LP;
LT: begin H:=false ; FI[1]:=FI[2]:=1.0; PNRT(X);
```

```
LRT: P:=0; for I:=1,2 do
P:=P+XX[I]*GA[I]*CP[I]/FI[I]; S:=0.0;
for I:=1,2 do begin
YY[I]:=XX[I]*GA[I]*CP[I]/FI[I]/P; S:=S+YY[I]; end;
Y:=YY[1]/S; if H then goto LPP;
if L=0 then goto LPP;
PV(T,Y); H:=true; goto LRT; end;
LPP: if N=0 then begin if W=0 then begin
if key(14) then PPH else
begin if key(15) then PPH1 else
begin if Y>X then PP(1) else
begin PP(2); NR:=true; end; end;
end; end else begin
LL: line(1);
if X-u-6<=0.0 then begin Y:=0.0; I:=2; end;
if X+u-6>=1.0 then begin Y:=1.0; I:=1; end;
if key(14) or key(15) then goto LH1 else
begin if K=0 then begin
P:=PCT(I); print(X,Y,kPa(P),' - ');
end else begin T:=PCT(I); print(X,Y,T,' - '); end;
format('u1.123u1.123u123.12u123.12'); end; end;
LH1: AL:=1.0;
if X+u-6>=1.0 then goto LE;
if R=0 then begin W:=W+1;
if W=1 then X:=M1 else begin X:=M2; N:=2; end;
goto LXY; end else begin N:=2; R:=2; end; end; line(1);
if key(14) or key(15) then goto LH2;
AL:=Y*(1.0-X)/((1.0-Y)*X); if NR then AL:=1.0/AL;
if K=0 then print(X,Y,kPa(P),AL) else print(X,Y,T,AL);
LH2: if key(14) or key(15) then
```



```
begin if K=0 then print(X,Y,kPa(P)) else print(X,Y,T);
end; goto LX;
LE: end; end; end ?
```

Przykład danych:

```
WATER-ETHYL ACETATE p=101.32 kPa ;
1, 0, 101325,
1595.23, 3229.94, -0.8589,
4.9776, -3.9909, -5.61410-3,
-0.020639, 0.040058, 2.27610-5,
16.321487, 3835.932, 45.38,
14.33872, 2867.269, 55.239,
1, 0.001, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08,
0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.20, 0.22, 0.238, 0.9867,
0.988, 0.990, 0.992, 0.994, 0.996, 0.998, 0.999,
0.9995, 0.9999, 2, ?
```

Przykład wydruku:

```
WATER-ETHYL ACETATE p=101.32 kPa
Calculated data at 101.32 kPa
by program 410(NRTL)
C(1,2)= 1595.23 C(2,1)= 3229.94 ALFA= -.8589
liniowa 4.978 -3.991 -.0056
parabola -.021 .040 .0000
```

x[1]	y[1]	T/K
.00100	.00460	350.10
.00500	.02212	349.69
.01000	.04219	349.20
.02000	.07713	348.37
.04000	.13144	347.07
.06000	.17148	346.13
.08000	.20204	345.44
.10000	.22601	344.93
.12000	.24525	344.54
.14000	.26100	344.25
.16000	.27409	344.02
.20000	.29458	343.72
.22000	.30269	343.63
.23800	.30915	343.56
.98670	.31064	343.64
.98800	.33294	345.23
.99000	.37563	348.05
.99200	.43270	351.43
.99400	.51051	355.48
.99600	.61902	360.34
.99800	.77394	366.18
.99900	.87605	369.51
.99950	.93497	371.29
.99990	.98648	372.77

8.3 Program wyznaczający wzajemną rozpuszczalność dla zadanych stałych równania NRTL.

```
begin
comment Wyznaczanie wzajemnej rozpuszczalności
      ze stałych równania NRTL ;
integer i,ws,it,ii;
real c21,c12,a1,t21,t12,g21,g12,g1,g2,p11,p12,p21,p22,
      sa1,sa2,x,x1,x2,mc1,mc2,t,rt,da;
array xx,gam1,gam2[1:2],dg1,dg2[1:2];

procedure WSAKT 1 (x1,x2);
real x1,x2;
begin
comment pochodne dgama/dx;
real m1,m2,mm1,mm2,p1,p2;
m1:=x1+x2*g21;   m2:=x2+x1*g12;
mm1:=g21/m1;    mm2:=g12/m2;
g1:=gam1[i]:=exp(x2*x2*(t21*mm1*x2+t12*mm2/m2));
g2:=gam2[i]:=exp(x1*x1*(t12*mm2*x2+t21*mm1/m1));
p1:=(-2)*x2*(t21*mm1*x2+t12*mm2/m2);
p2:=x2*x2*(t21*mm1*x2*(g21-1.0)/m1-t12*g12*x2*(g12-1.0)/m2*x3);
dg1[i]:=g1*(p1+p2);
p1=2*x1*(t12*mm2*x2+t21*mm1/m1);
p2=x1*x2*(t21*(-2)*mm2*x2*(g12-1.0)/m2+t21*g21*x2*(g21-1.0)/m1*x3);
dg2[i]:=g2*(p1+p2);
and WSAKT1;

ET 1: lino(3);
for i:=inchar while lastchar#68 do outchar(i);
read(c12,c21,a1);   da:=10-5;
if koy(6) then da:=10-6;
```

```
if key(7) then da:=10-7;
if key(8) then da:=10-8;
ii:=50;
if key(11) then ii:=100;
if key(12) then ii:=200;
if key(13) then ii:=300;
if key(14) then ii:=400;
if key(15) then ii:=500;
ET10: read (xx[1],xx[2],t);
rt:=(t+273.15)*8.31434;  it=0;
t12=c12/rt;  t21=c21/rt;
g12=exp(-a1*t12);  g21=exp(-a1*t21);
ET 20:  sa1=sa2=0.0;  ws=1;
for i=1,2 do
begin
x1=xx[i];  x2=1.0-x1;
WSAKT1(x1,x2);
sa1=sa1+g1*x1*ws;  sa2=sa2+g2*x2*ws;  ws=-1;
end;
it=it+1;
if abs(sa1)≤ da and abs(sa2)≤ da then goto ET 60;
if it≥ii then goto ET50;
x1=xx[1];  x2=xx[2];
p11=gam1[1]+x1*dg1[1];
p12=-gam1[2]+x2*dg1[2];
p21=-gam2[1]+(1.0-x1)*dg2[1];
p22=gam2[2]-(1.0-x2)*dg2[2];
x=p11*p22-p12*p21;
xx[1]=x1+(-sa1*p22+sa2*p12)/x;
xx[2]=x2+(-sa2*p11+sa1*p21)/x;
```

```
goto ET 20;
ET 50: print('? Przekroczona ilosc iteracji');
ET 60: format('123'); print('?ilosc iteracji =',it);
print('?Wzajemna rozpuszczalnosc');
    format('? 1.123451.12345');
if key(17) then format('?1.12345671.1234567');
print(xx[1],xx[2]); format('123.12'); space(5);
    print('w temperaturze t=',t);
read(i); if i=5 then goto ET 1;
if key(18) then begin
format ('?aktywnoscwskladnika1.pierw1.1234567w-123
aktywnoscwskladnika2.drugiego1.1234567w-123');
print(gam1[1]*xx[1], gam2[1]*(1.0-xx[1]));
end; end ?
```

Przykład danych:

```
WATER - ETHYL ACETATE t=55 C
Mertl(1972), stale NRTL wg Gmehlinga str 396 ?
11884.36, -4134.01, 0.0395,
0.98, 0.20, 55.0, 6, ?
```

Przykład wydruku:

```
WATER - ETHYL ACETATE t=55 C
Mertl(1972), stale NRTL wg Gmehlinga str 396
Wzajemna rozpuszczalnosc
.89102 .21282 w temperaturze t= 55.00
```



B 193/80

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.193/80



7000000011364