



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyésmérnöki és Biomérnöki Kar
Kémiai és Környezeti Folyamatmérnök Tanszék

Gőz-folyadék egyensúlyok konzisztencia vizsgálata

Kovács Péter Pál

Vegyésmérnök szakos BSc. hallgató

Témavezető: Dr. Tóth András József, egyetemi adjunktus

Budapest

2019

1. Tartalomjegyzék

2.	Bevezetés.....	4
3.	Irodalmi áttekintés.....	5
3.1	Gőz-folyadék egyensúlyi adatsor	5
3.2	Hogyan mérhető a VLE	5
3.3	Hogyan szerezhető VLE adatsor	6
3.4	Azeotrópok	7
3.5	Megoldás azeotrópok elválasztására	7
3.5.1	Nyomásváltó desztilláció	7
3.5.2	Extraktív desztilláció.....	8
3.5.3	Membrános elválasztás	9
3.6	A dolgozatban szereplő anyagpárok.....	9
3.6.1	Tetrahydrofuran-Víz elegy jellemzői.....	9
3.6.2	THF-víz elegy elválasztása	10
3.6.3	Acetaldehid-Etanol elegy jellemzői	10
3.7	Termodinamika.....	11
3.8	Termodinamikai tesztek	13
3.8.1	Termodinamikai konzisztencia tesztek fontossága	13
3.8.2	Herington teszt	13
3.8.3	Módosított Herington teszt.....	16
3.8.4	L-W teszt	16
3.9	Termodinamikai modellek.....	17
3.9.1	Wilson	17
3.9.2	NRTL	18
3.9.3	UNIQUAC	19
3.9.4	UNIFAC	20

4.	Számítások	21
4.1	Herington teszt.....	23
4.2	Módosított Herington - teszt.....	25
4.3	L-W teszt	26
5.	Tesztek értékelése	29
5.1	A konzisztencia tesztek pontatlanságai	29
5.1.1	Illesztett görbe- és numerikus integrálás	29
5.1.2	Nem homogén adatsor.....	30
5.1.3	Összetétel tartomány végein hiányos adatsor.....	31
5.2	Eredmények	32
5.2.1	THF-Víz	32
5.2.2	Acetaldehid-Etanol.....	34
6.	Összefoglalás.....	36
7.	Jelölésjegyzék.....	37
8.	Köszönetnyilvánítás	39
9.	Nyilatkozatok	40
10.	Irodalomjegyzék.....	42

2. Bevezetés

Folyadékelegyek szétválasztása esetén pontosan ismernünk kell a rendszert azon körülmények között, ahol az elválasztást szeretnénk végrehajtani. Ez az információ elengedhetetlen, ahhoz, hogy jó és költséghatékony elválasztást tudjunk megtervezni és aztán megvalósítani. Az egyik első lépés az adott folyadékelegy gőz-folyadék egyensúlyi adatokkal mérésekkel meghatározni. Ma már rengeteg program van, amelyek lehetőséget adnak rengetek termodinamikai modell felhasználására, hogy mérések nélkül is valóság-hű rendszert tervezhessünk. Azonban előfordul, hogy egy modell nem írja le jól a valóságot bizonyos hőmérséklet, nyomás vagy összetétel tartományban. Ilyenkor jön szóba a mért értékek felhasználása. Ezeket megmérhetjük saját magunk, feltéve hogy rendelkezünk megfelelő eszközökkel ehhez vagy más forrásból, adatbankból vagy publikációból szerezhetjük be.

Sokszor a modellekben az egyedi komponensekre vannak paraméterek megadva a szimulációs programokban és többkomponensű elegy állapotát az egyedi értékekből határozza meg. Ez okozza olykor az eltérést és ezért célszerű használni mért adatokat is. Előfordult már, hogy a program lényegeset tévedett, például azeotróp pontot feltételezett alaptalanul. Azonban a mérési adatok is változóan lehetnek pontosak függően az adott forrástól vagy a mérés körülményeitől.^[1]

3. Irodalmi áttekintés

3.1 Gőz-folyadék egyensúlyi adatsor

A Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) olyan adatsorok, amiket állandó nyomáson vagy állandó hőmérsékleten mérnek ki egy zárt rendszerben. Ha a nyomás állandó, akkor a hőmérsékletet változtatják és olyan adatokat mérnek, ami alapján a kétkomponensű rendszer gőz és folyadék összetételeire tudnak következtetni. (Értelemszerűen állandó hőmérsékleten végzett mérésnél a nyomást változtatják.) Tehát adott körülmények között a forrpont és harmatpont adatait mérjük. Az adatsor vizsgálata során információt nyerhetünk arról, hogy van-e azeotróp pontja az elegynek és ha van, akkor pontosan hol. Továbbá ipari megvalósításokhoz az adott elegy szétválasztásának modellezését is segíti.

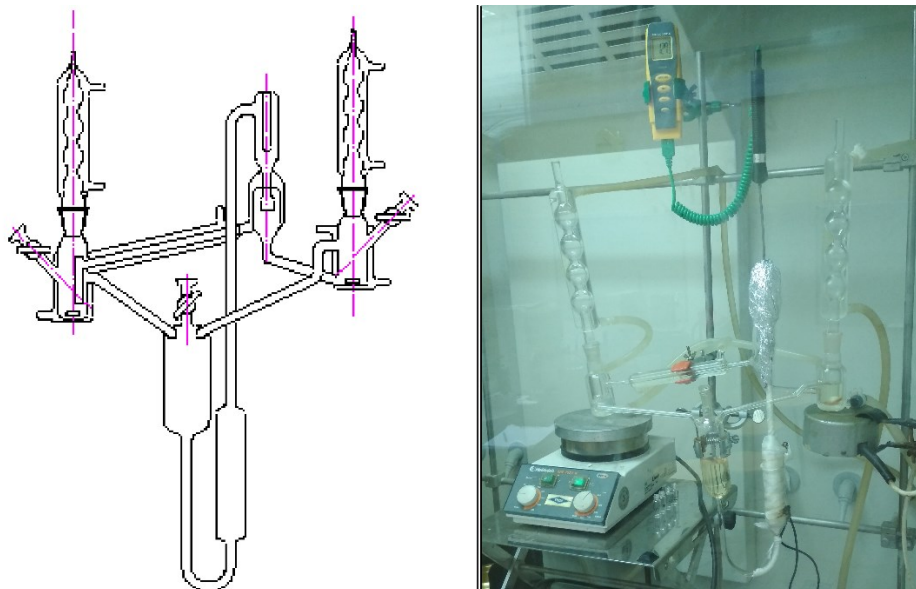
Előfordul, hogy a VLE adatsor az állandó a változtatott körülményen kívül csak a folyadékfázis összetételét tartalmazza. A gőzfázis összetétel mérése bizonyos esetekben sokkal nehezebb, mivel az eredmény jelentős mérési hibákkal terhelt lehet. Abban az esetben, ha jóval nagyobb a gőzfázis mérési hibája, mint a folyadékfázisé, akkor a gőzfázis összetételét a p - x vagy T - x adatokból számítják. [2]

3.2 Hogyan mérhető a VLE

Több kihívást vet fel az, hogy mérési hibákat kerülve produkáljunk adatokat. Izotermikus mérés előtt a folyadékot gázmentesíteni kell minél jobban. Erre sokféle technika adott. Kerülni kell a kis mennyiségű rendszer mérését, ahol a nagy hiba a valahol megjelenő anyagvesztéséből vagy esetleg a mintavétel során eltávolított mennyiségből adódik. Fontos mind a rendszer, mind az esetleges hűtőközeg jó kevertetése. Ha ez nem állna fel, akkor az egyensúlyi pontok csak sokára állnának be, és a méréssorozat nagyon sokáig tartana. Ugyanilyen okok miatt célszerű jó, hővezető anyagokat használni a berendezés bizonyos pontjain, és a környezettől való hőszigeteltség is fontos.

További nehézséget jelent az is, hogy például állandó nyomáson mért adatsornál változó hőmérsékletű vett minták összetételét kell lemérni, amit a vett minták hőmérsékletén kellene lemérni ahhoz, hogy párolgás és ezáltal összetétel változás ne következzen be. Ez a hagyományos, nem számítógép vezérelt készülékek esetén nem megoldható, így mind a folyadékfázist, mind a gőzfázist lehűtik, így azok kevésbé párolgó folyadékként mérhetőek a továbbiakban.

Izotermikus körülmények közötti mérésnél fontos a hőmérséklet csekély ingadozásának biztosítása. Ezt kézenfekvő valamilyen anyag állapotváltozásához kötni, de már a 80'-as években is létezett olyan termosztálás ami képes volt az ingadozást $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ban maximalizálni.^[2] A vett mintát gyakran gázkromatográfiásan mérik.^[3]



3.1. ábra. Egy VLE – mérő készülék, amelyet a BME Vegyészmérnöki kar is használ. Bal oldalt a sematikus tervrajz, jobb oldalon fénykép az összeszerelt készülékről.

3.3 Hogyan szerezhető VLE adatsor

Egy VLE adatsor kiméréséhez precíz eszköz való. Ha összeállítottunk vagy szereztünk egyet, az sem biztos, hogy minden anyag minden körülményei között jól fog mérni. Ha a hétköznapi gyakorlatban sűrűn előforduló keverékről van szó (pl víz-etanol elegy), akkor nagy a valószínűsége, hogy normál körülmények között, de akár magas vagy alacsony hőmérsékleten vagy nyomáson találunk adatsorokat. Ez praktikus, hiszen nem kell azzal törődni, hogy a saját kutatásunkhoz vagy ipari tervezésünkhöz lemérjük a keresett adatokat. Sokszor ingyenesen hozzáférhetünk ezekhez, de nehezen mérhető, ritkán előforduló esetleg veszélyes keverékek esetén fizetős adatbázisokból nyerhetjük ki. Konkrét előfordulási helyek: tudományos folyóiratokban megjelentetett cikkek, publikációk; online fizetős adatbázis (pl.: Dortmund Data Bank); nyomtatott adattáblákat tartalmazó többkötetes könyvsorozatok (pl.: Landolt-Börnstein: Vapor-Liquid Equilibrium in Mixtures and Solutions), ami könyvenként több ezer dollárba is kerülhet; fizetős szimulációs program (pl.: Aspen Plus)

3.4 Azeotrópok

Többkomponensű folyadékelegyek szétválasztásának sokféle eljárása van. Az egyik legkézenfekvőbb elválasztási forma az, hogy forráspontkülönbségüket használjuk ki. Ezért érdemes az elegy állandó nyomáson vett forrpont-harmatpont görbéjének és azt alkotó adatok ismerete a tervezendő tartományban. Ideálishoz közeli elegyek esetén ez a diagram a klasszikus „halgörbe” alakú. A forrpont és harmatpont görbék nem érnek össze, azaz a keverék forrpont illetve harmatpontjai az összetételtől függően a két komponens egyéni értékei között lesznek.. Reális elegyekre jellemző, hogy görbe bizonyos pontjai az egyéni értékeken kívül esnek. Ha a két görbe összeér akkor azeotróp elegyről beszélünk. Ebben a pontban a gőzfázis összetétele megegyezik a folyadékfázis összetételével. Ez a tény a gyakorlatban nagyon fontos, ugyanis ezt az elegyet nem lehet korlátlanul elválasztani. Az azeotróp pont a görbét két félre osztja. Alapesetben nincs átjárás közöttük. Bármelyik oldalon is kezdünk el desztillálni az azeotróp összetételhez jutunk, túljutni rajta nem tudunk. Minimális forráspontú azeotrópok esetén a fejtermék közelít az azeotróp ponthoz, maximális forráspontú elegy esetén pedig a fenéktermék.^[4]

3.5 Megoldás azeotrópok elválasztására

3.5.1 Nyomásváltó desztilláció

Angol nevén *pressure swing distillation*. Iparban mindig kerüljük az atmoszférakustól eltérő körülményeket, egyrészt költségigényük és berendezésigényük, másrészt a megemelkedett kockázat miatt, mégis azeotróp elegyek szétválasztásánál kézenfekvő megoldás. Két desztilláló berendezést kötünk egymás után, majd az első eszközben keletkezett azeotróp elegyet bevezetjük a második, más nyomáson működő szerkezetbe. A nyomás változtatásával az azeotróp pont eltolódik a móltört tengelyén, az is előfordul, hogy megszűnik. Pontosan ezt használhatjuk ki. A cél az, hogy az azeotróp pont „átugorja” az éppen aktuális móltörti helyzetet a forrpont-harmatpont görbénken.^[4]

Fontos azonban, hogy a nyomás változtatásával megfelelően távolra mozduljon el az azeotróp pont. Az egymás után kötött desztilláló berendezések optimális nyomásait vizsgálni kell. Legtöbb esetben valamelyik berendezést légköri nyomáson üzemeltetjük, ha nem tér el nagyon az optimálistól az atmoszférikus nyomás. Tegyük fel, hogy az első berendezés légköri nyomáson üzemel és éppen minimális forráspontú azeotróp eleggyel dolgozunk, pont mint a szakdolgozatomban egyik témaadója, a Tetrahidrofuran-Víz elegye. Ebben az esetben az első

kolonna fejterméke a légköri nyomás azeotróp összetételével fog megegyezni. Fenéktermékében elméletileg a tiszta, kevésbé illékonyabb komponens fog jelentkezni. Az azeotróp összetételű fejterméket vezetjük tovább a második berendezésbe, ami már más nyomáson üzemel és ezen a nyomáson már nem azeotróp az összetétel. A fejtermék ismét egy azeotróp, aminek más az összetétele, mint a betáplált elegy. Ezt nyomáscsökkentés után visszavezetik az első kolonnába. A második kolonna fenékterméke elméletileg tisztán az illékonyabb komponens jön le.

A technológia előnye, hogy nem használ segédanyagokat, így a hulladék mértéke is elhanyagolható. Magas tisztaság érhető el vele és viszonylag alacsony az igényelt berendezések száma.

3.5.2 Extraktív desztilláció

Ennek az eljárásnak az a lényege, hogy az adott nyomáson azeotróp ponttal rendelkező elegyet egy kolonnába vezetjük be, valahol az alsó tányérok egyikén, ahol a felső tányérra extrahálószer vezetünk be. Az extrahálószer forráspontja általában jóval magasabb mint a másik kettő komponensé és jellemző rá, hogy erősebb kötést tud kialakítani az azeotrópban lévő kevésbé illékony komponenssel, mint az azeotróp komponensei egymással. Magyarul egy klasszikus extrakciót kell elképzelni, annyi különbséggel, hogy a kolonnát közben melegítjük. Fontos a jó extraháló tulajdonságú segédanyag kiválasztása gazdasági és környezetvédelmi, technológiai szempontok mellett. Ha megfelelő segédanyaggal dolgozunk, megfelelő mennyiségben, akkor elméletileg az első kolonnában az eredeti elegy illékonyabb komponense szedhető. Fenéktermékben pedig az extrahálószer és a kevésbé illékony komponens jön le. Ez utóbbit vezetjük tovább egy kolonnába, ahol már csak egy kalsszikus forráspontkülönbség alapján történő elválasztás valósul meg. Optimális esetben a fejtermék az eredeti elegy kevésbé illékony komponense, a fenéktermék pedig az extrahálószer. Ezt az extrahálószer esetleges visszapótlással vissza lehet vezetni az első kolonnába. Előfordul, hogy gazdaságosan nem lehet 95% feletti tisztaságot elérni, illetve eggyel több kolonnára lehet szükségünk. A technológia látszatra hasonlíthat a nyomásváltó desztillációéhoz. Felmerülhet a kérdés, hogy akkor miért vezetünk be még egy komponenst, annival több gond jelentkezhet. Egyrészt ezt a technológiát nem csak azeotróp elegyek elválasztására használják, hanem közeli forráspontú komponensekből álló elegyek elválasztására, ahol ha klasszikus rektifikálással dolgoznánk magas tányérszámot és refluxarányt kéne bevezetnünk, ezzel is növelve a beruházás és üzemeltetés költségét. A másik indok, hogy energetikailag bizonyos helyzetekben sokkal jobban járunk extrakciós desztilláció esetén. Az extrahálószer energiabefektetést spórol meg az

első kolonnában azzal, hogy kémiai tulajdonságai alapján választja szét a komponenseket. A második kolonnában szét kell választani az extrahálószer az egyik komponenstől, de ezért választunk jóval, magasabb forráspontú extrahálószer, hogy ez is energiahatékonyabban menjen végbe. Jó szétválasztások esetén csekély mennyiségű segédanyag pótlást kell eszközölnünk, szinte teljes egészében vissza lehet forgatni.

3.5.3 Membrános elválasztás

A membránműveletek még fiatal eljárás, más hagyományos elválasztáshoz viszonyítva. Azon belül is a pervaporáció a 20. század második felében kezdett jelentőssé válni, ekkortájt vezették be az iparba. Ez egy speciális membránmechanikán alapszik. Az elegy egyik fajta molekulája oldódik a membránban, majd azon keresztül diffundál és a másik oldalon elpárolog. Ezzel az eljárással többnyire kétkomponensű rendszereket választanak szét. Gyakran az azeotrópot képző, illetve a közeli forráspontú anyagokat tartalmazó rendszereknél kedvező eljárás. Az a tény, hogy az egyik anyagnak oldódnia kell a membránban a másiknak pedig nem, megköveteli, hogy a komponenseknek a membrán szempontjából eltérő kémiai tulajdonságúaknak kell lennie. A gyakorlatban szerves anyag vízmentesítésénél is ezt az eljárást használják, konkrétan etanol vízmentesítésénél is. Ebben az esetben a víz lehet nagyobb mennyiségű. Fordított esetben, szerves szennyezést távolítanak el tiszta víz mellől. Az fentebb említett okok miatt nem fordul elő olyan eljárás, amikor szerves anyagot szerves anyagtól választanak el. Ezt az elválasztást kis molekulatömegű anyagok esetén alkalmazzák, ezért lehetséges, hogy a membrán aktív rétege egy pólusmentes tömör polimer legyen. Belül szilárd, porózus réteg helyezkedik el, ami a támasztásért felelős.^[5]

3.6 A dolgozatban szereplő anyagpárok

3.6.1 Tetrahidrofurán-Víz elegy jellemzői

A tetrahidrofurán(továbbiakban THF) és víz keveréke minimális forráspontú azeotrópot alkot, ami a két molekula között létrejövő erős hidrogénkötés miatt lehetséges. Létezik egy eljárás, ami során THF-t állíthatunk elő 1,4-butándiolból kiindulva katalizátor nélkül, magas hőmérsékleten vizes közegben. A reakció reverzibilis és 200-350 °C között játszódik le. Ebben a hőmérséklettartományban 84-94%-os termelés érhető el. CO₂ adagolással valamelyest gyorsítható a reakció.^[6]

Leggyakrabban azonban savkatalizált reakcióban állítják elő 1,4-butadiolból kiindulva 100°C felett közel légköri nyomáson. Ezek a körülmények 95%-os termelést tesznek lehetővé. Sajnos

a használt erős savkatalizátorok és más segédanyagok miatt nem igazán környezetbarát az eljárás, sőt a berendezést is fel kell készíteni a korrozív környezetre is. Ezeket az anyagokat sóként kicsapva kell a reakció után eltávolítani.

A THF nagy részét polimerizált formában hasznosítják. A politetrametiléterből rugalmas szálakat, rostokat gyártanak, melyeket kompozitokban hasznosítják. A THF-t többek között még oldószerként is használják PVC gyártásnál. Ezen felül a Grignard reakció egyik résztvevője.

3.6.2 THF-víz elegy elválasztása

Ezt az elegyet többféleképpen is elválasztják az iparban. Láthatunk mindegyik eljárásra példát azok közül amiket már a bevezetőben összefoglaltam.

Nyomásváltó desztillációs eljáráshoz két kolonnára van szükség. Az első kolonna atmoszférikus nyomáson üzemel. A második optimalizálása után kiderül, hogy 7 bar nyomáson célszerű végezni a műveletet.^[7]

A THF katalizátortmentes előállításánál 1,4-butadiolból indulunk ki vizes környezetben. Ez abból a szempontból előnyös, hogy az 1,4-butadiol jó extrahálószer a víznek. Tehát használható extrakciós desztilláció során. Azonban különböző kutatások találtak ennél alkalmasabb anyagokat is erre a célra. Az 1,2-propándiol^[8]ból 70%-kal kevesebbet kell használni és 43%-kal csökkent a kolonnák fűtési igényét. Ráadásul nagyjából fele annyiba is kerül és patkányokra mért LD₅₀-es értéke alapján 15-ször kevésbé mérgező. Ennél is jobb extrahálószer a dimetilszulfoxid^{[8],[9]} (DMSO) rendkívül erős hidrogénkötés kialakító képessége miatt.

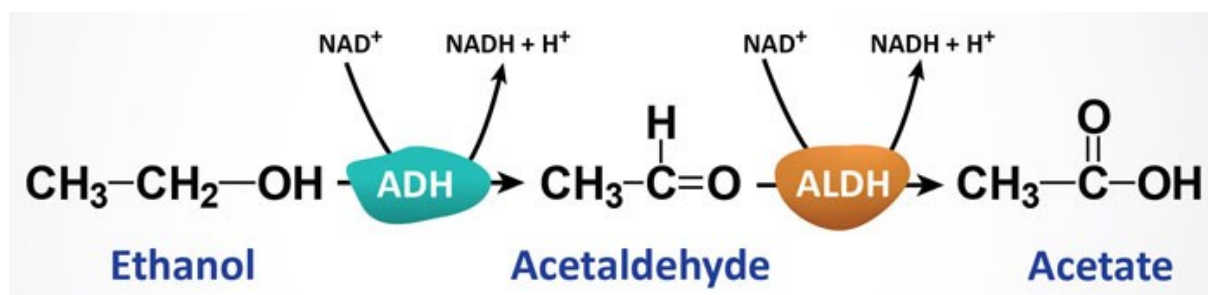
A THF-víz elegyet membrános eljárással is elválasztják. Hátránya, hogy a technológiai korlátok miatt, csak kis koncentrációjú THF-oldatot lehetséges elválasztani és azt is lassabban, mint az előbbieken felsorolt technológiáknál. Ebben az esetben hidrofób zeolit membránt használnak a pervaporációhoz.^[10]

3.6.3 Acetaldehid-Etanol elegy jellemzői

Az alkohol felhasználás vagy gyártás jellemzően együtt jár az acetaldehid előfordulásával is. Egyik ilyen eset az etanol égetésből származik. Etanolt különböző helyeken használnak fűtésre, üzemanyagként. Néhány éve sokkal nagyobb figyelmet kapott a bioetanol alapú közlekedés. Nemcsak a benzines és dízeles motorok bocsájtanak ki szennyező anyagokat. Az etanol égése is tökéletlenül mehet végbe és mindig keletkezik valamennyi részben oxidált molekula, mint például ecetsav, különböző éterek és acetaldehid is.^[11]

Szintén kártékony szereplőként fordul elő az alkohol fermentációs előállítása során. Keletkezése erősen hőmérsékletfüggő és jellemzően az eljárás első napjaiban keletkezik 6-7%-os maximumot is elérve, ami későbbiekben lecsökken. Tönkre teheti az alkoholos ital ízét. Alacsony forráspontja miatt az égetett szeszekben magasabb koncentrációt is elérhet, ami veszélyes is lehet. Szakszerű tudás és hozzáértés nélkül ezért nem érdemes házilag pálinkát előállítani.^[12]

Ha etanolból acetaldehid keletkezik oxigén felhasználásával, függetlenül, hogy hagyományos vagy enzimkatalitikus a reakció valamilyen mennyiségű ecetsav is fog keletkezni. Jellemzően karbonsavak folyadék és gázfázisban is képesek hidrogénkötés révén csoportosulásokat létrehozni a dimereken keresztül egészen néhány monomert tartalmazó oligomerekig. A lánc hossz növekedésével az előfordulás csökken. Ez a sajátos tulajdonság okozza azt, hogy teljesen más viselkedésre számíthatunk az elegytől mivel nem biner elegyként kell kezelni ezáltal az acetaldehid-etanol elegyet, hanem inkább trimer vagy még több komponensű elegyként.^[13]



3.2. ábra^[14] Alkohol metabolizmus sematikus ábrája

A 3.2. ábra mutatja be, hogyan bomlik le a szervezetbe bevitt alkohol. A fentebb említett okok miatt az ecetsav jelenléte megnehezíti az alkohol kimutatását, ami a precíziós szondák tervezői elé gördít kihívást.

Az elegy elválasztása elég bonyolult. Jellemzően magasabb nyomáson dolgozó, többkolonnás nyomásváltó desztillációt is alkalmaznak katalitikus kémiai átalakítás mellett.^[15]

3.7 Termodinamika

Egy többfázisú rendszer ha egyensúlyban van, akkor hőmérsékletük és nyomásuk is megegyezik. A szabadentalpia $G(T,p)$ is egyenlő a két fázisban, amely mennyiség egyensúlyban minimuma van. Ha ez nem így lenne, akkor a fázisok arányának változásával érnénk el ezt a szélsőértéket, ami azt jelentené, hogy nem volt a rendszer egyensúlyban, hiszen egyensúlyban csak mikroszkopikus folyamatok játszódnak le, de makroszkopikus, folyamatok

nem. Ha a rendszer folyadékból és felette szálló gőzből áll, akkor a fázisok parciális moláris szabadentalpiái (kémiai potenciáljai) is megegyeznek adott komponensre nézve.^[16]

$$\mu^L = \mu^V \quad (3.7.1)$$

Ha a rendszer több komponenst tartalmaz, akkor a következő összefüggés áll fenn:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (3.7.2)$$

Magyarul egy adott komponens kémiai potenciálja minden fázisban megegyezik. Emiatt egy bizonyos komponens kémiai potenciáljánál nem kell külön jelölni, hogy melyik fázisról van szó. Ezt a tényt kihasználva tudunk, az adott komponensre kémiai potenciált számolni az alábbi összefüggéssel.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p^0} \quad (3.7.3)$$

Mindez ideális elegyekre igaz. Reális elegyeknél bevezettek egy változót, melyet az adott komponens parciális nyomása helyére kell írni a tökéletes gázok kémiai potenciálját számító képletbe, ezáltal az összefüggés reális gázokra is igaz lesz.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{p^0} \quad (3.7.4)$$

Többkomponensű elegyekben ha az eltérő molekulák között közel azonos kölcsönhatás lép fel mint egymás között, akkor beszélhetünk ideális viselkedési formáról. Gyakorlatban tervezéskor ilyet sosem feltételezünk. Mindig van pozitív vagy negatív eltérés. Negatív eltérés akkor van, ha az eltérő molekulák közt erősebb a kölcsönhatás, mint az azonosak között. Ilyenkor a komponens folyadék feletti gőznyomása kisebb, mint amit az ideális gázok állapotegyenlete által várnánk. Jellemző, hogy a tiszta komponensek elegyítésekor az elegy térfogata kisebb lesz, mint a tiszta komponensek térfogatai külön-külön összeadva. Számítások során ezeket az eltéréseket úgy küszöböljük ki, hogy a móltört helyébe egy változót írunk, amit aktivitásnak nevezünk. Ideális elegyben ez az érték megegyezik a móltörttel, reális elegyben valamennyivel eltér.

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (3.7.5)$$

Az aktivitási koefficiens egy tényező, mely az ideális viselkedéstől való eltérés mértékéről ad információt. A Raoult törvény tehát a következőre módosul:

$$p_i = a_i \cdot p_i^* \quad (3.7.6)$$

A kémiai potenciált aktivitás segítségével is kifejezhetjük.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3.7.7)$$

Ha ideálisnak tekintjük a gázelegyűnket, akkor igaz rá a Dalton-illetve a Rault-törvény:

$$p_i = y_i \cdot p \quad (3.7.8)$$

$$p_i = x_i \cdot p_i^* \quad (3.7.9)$$

A Dalton törvény kimondja, hogy egy komponens parciális nyomása a gáztérben arányos a gáztérbeli móltörtjével. Raoult szerint, pedig egy komponens parciális nyomása egyenlő a tiszta komponens gőznyomása és a folyadékfázisbeli móltörtének szorzatával.

Ha a (3.7.6)-os kifejezést behelyettesítjük a (3.7.8)-be, akkor a következő kifejezést kapjuk. Majd az aktivitást a (3.7.5)-ös egyenlettel fejezhetjük ki.

$$a_i \cdot p_i^* = y_i \cdot p \quad (3.7.10)$$

$$\gamma_i \cdot x_i \cdot p_i^* = y_i \cdot p \quad (3.7.11)$$

$$\gamma_i = \frac{y_i \cdot p}{x_i \cdot p_i^*} \quad (3.7.12)$$

Számításaink során ezt az összefüggést használjuk fel.

3.8 Termodinamikai tesztek

3.8.1 Termodinamikai konzisztencia tesztek fontossága

Egyértelműen fontos egy nagyobb ipari folyamat tervezésekor méréseket folytatni az adott reakcióra vagy fizikai folyamatra. A mérési eredményekben sajnos előfordulhatnak hibák. Ábrázolva az értékeket, nem biztos, hogy szemmel látható eltérést mutatnak. Van, hogy néhány adat hamisítja meg az egész adatsort vagy van, hogy a mérési berendezés nem megfelelő és ezért az összes adatot érinti a torzulás. Ezért ajánlatos végrehajtani egy tesztet, ami eldönti, hogy jó-e az adatsor. Természetesen sokféle vizsgálat létezik. Ezek általában azt vizsgálják, hogy az adatok megfelelnek-e a termodinamika szabályainak.

3.8.2 Herington teszt

A klasszikus Herington tesztet^[17] széles körben alkalmazzák, annak ellenére, hogy számolása során jónéhány elhanyagolást, közelítést és feltételezést alkalmazott. 4 paramétert vezet be, melyek a mérési pontok segítségével számíthatóak, majd a paraméterekből számítással dől el, hogy az egész adatsor konzisztens-e. Ez az teszt a Gibbs-Duhem összefüggésre alapszik:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = - \frac{\Delta V}{RT} dP + \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (3.8.1)$$

Kétkomponensű rendszerben a következőre változik az egyenlet:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = - \int_{P_2}^{P_1} \frac{\Delta V}{RT} dP + \int_{T_2}^{T_1} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (3.8.2)$$

Állandó nyomáson az egyenleg jobb oldalán lévő első tag 0-val egyenlő. Állandó hőmérsékleten a második tag egyenlő 0-val. A legtöbb esetben izotermikus mérés során a keverék kialakulásával járó térfogatváltozást biztonságosan el tudjuk hanyagolni. Azonban izobár esetben ezt sajnos nem tudjuk megtenni. Itt a következő összefüggés áll fenn:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = \int_{T_2}^{T_1} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (3.8.3)$$

A jobb oldalon lévő tag becsléséhez ismernünk kell az elegyedési entalpiaváltozását. Ez az érték nehezen mérhető, illetve irodalomban is ritkán fellelhető. Herington a jobb oldali integrál becslésére dolgozott ki egy eljárást, ami csak az elegy forráspontjának végpont értékeit használja fel (Vagyis az egyedi komponensek forráspontjait). Első közelítésként Herington azt feltételezte, hogy az elegyedési hő csak a móltörttől függ és független a hőmérséklettől az adott izobár tartományon. Ez alapján a következő alakba lehet integrálni:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = \int_{T_2}^{T_1} \frac{\Delta H_a |T_1 - T_2|}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (3.8.4)$$

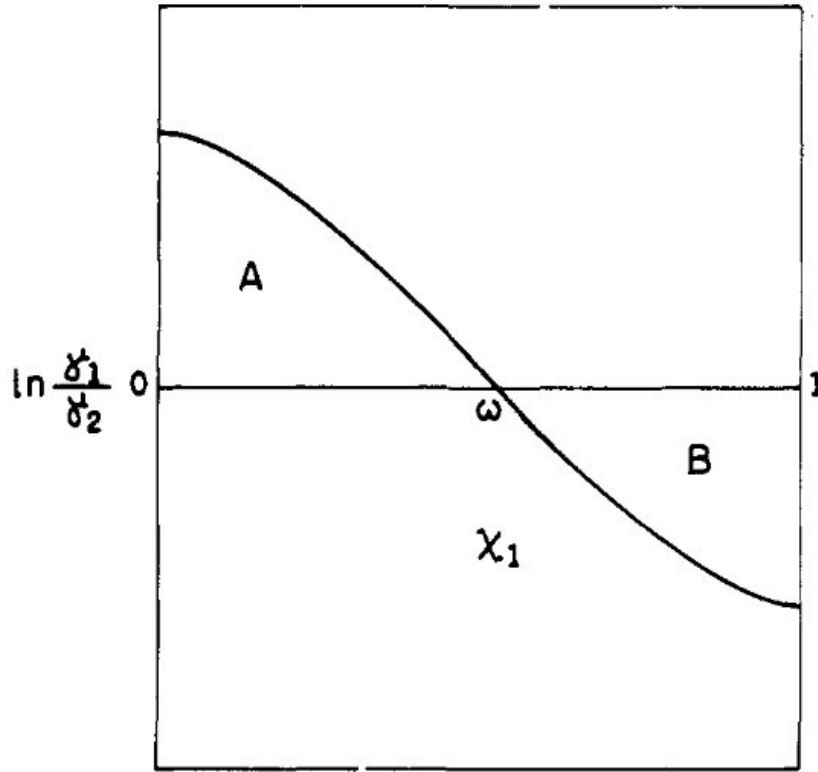
Eztán ΔH_a -t helyettesítette a tartományon lévő legnagyobb elegyedési hő értékkel (ΔH_{max}) és a $T_1 \cdot T_2$ szorzat helyére a T_{min}^2 értéket helyettesítette. Nem azeotróp elegyeknél ez a kisebb forráspontú tiszta anyag forráspontja az adott nyomáson. Azeotróp esetben pedig az elegy minimális forráspontját jelöli. Ezentúl $T_1 - T_2$ különbséget $T_{max} - T_{min}$ a forráspontok különbségeként írta fel. Így jutunk el a következő egyenlethez:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 < \frac{\Delta H_{max} |T_1 - T_2|}{R \cdot T_{min}^2} \quad (3.8.5)$$

Azt állította, hogy a bal oldali tag rendre kisebb, mint a jobb. A különbség még nagyobb azeotróp elegyek esetén.

Figyelembe véve, hogy:

$$\frac{d(\Delta G^E)}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (3.8.6)$$



3.3. ábra A Herington teszt alapját szolgáló diagram.

A 3.3. ábra által jelzett koncentrációig a következő kifejezés adja meg a görbe alatti területet:

$$A = \frac{\Delta G_m^E}{R T_\omega} \quad (3.8.7)$$

Tökéletesen konzisztens adatsor esetén tudjuk, hogy $A = B$. Ebből következik, hogy $2A = \Sigma$, vagyis a teljes terület. Így tehát:

$$\Sigma = 2 \frac{\Delta G_m^E}{R T_\omega} \quad (3.8.8)$$

Ezt az értéket akkor kapjuk meg, ha $\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1$ integrál értékét abszolút értékben vesszük figyelembe:

$$\Sigma = \int_0^1 \left| \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right| dx_1 \quad (3.8.9)$$

Az előjelesen figyelembe vett terület pedig:

$$I = \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 \quad (3.8.10)$$

Mindezeket felhasználva tudjuk levezetni Herington eredeti elképzelését:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 < \Delta H_{max} \frac{|T_1 - T_2|}{R T_{min}^2} \quad (3.8.11)$$

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 < \frac{|\Delta G_m^E|}{|\Delta G_m^E|} \Delta H_{max} \frac{|T_1 - T_2|}{R T_{min}^2} \quad (3.8.12)$$

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 < \frac{|\Delta G_m^E|}{R T} \frac{\Delta H_{max}}{|\Delta G_m^E|} \frac{|T_1 - T_2|}{T_{min}} \quad (3.8.13)$$

$$\frac{2 \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1}{2 \frac{|\Delta G_m^E|}{R T}} < \frac{\Delta H_{max}}{|\Delta G_m^E|} \frac{|T_1 - T_2|}{T_{min}} \quad (3.8.14)$$

$$\frac{2 \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1}{2 \frac{|\Delta G_m^E|}{R T}} < \frac{\Delta H_{max}}{|\Delta G_m^E|} \frac{|T_1 - T_2|}{T_{min}} \quad (3.8.15)$$

$$\frac{100 |I|}{\Sigma} < 50 \left| \frac{\Delta H_{max}}{\Delta G_m^E} \right| \frac{|T_1 - T_2|}{T_{min}} \quad (3.8.16)$$

I és Σ -n kívül két további paramétert definiált még:

$$(3.8.17) \quad D = \frac{100 |I|}{\Sigma} \quad J = 150 \left| \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{min}} \right| \quad (3.8.18)$$

I és Σ értékét a feltüntetett integrálok adják meg. A teszt végkimenetele $|D - J|$ értékének vizsgálatával dől el. Herington szerint egy konzisztens adatsor elkerülhetetlen mérési hibái miatt, $|D - J|$ 0-tól különböző szám. Vizsgálatai során azt tapasztalta, hogy ez az érték 10 felett van, akkor az adatsor inkonzisztens.

3.8.3 Módosított Herington teszt

Jamie Wisniak írt egy cikket, amiben a 40 évvel azelőtt levezetett Herington tesztet (3.8.2 *fejezet*) minősítette.^[17] Főként abban látta a teszt gyengeségét, hogy a bevezetett konstansok számításakor Herington kis mintaszámmal dolgozott. Mindössze 15 anyagpár bizonyos jellemzőinek átlagát használta fel konstansként. Wisniak arra mutatott rá, hogy emiatt a teszt

nem alkalmas általánosan különböző adatsorok minősítésére.^[18] A módosított teszt lépésről lépésre megegyezik az eredeti formulával, annyi különbséggel, hogy a Herington konstansát nem konstansnak tekinti. Új módszert dolgozott ki ΔH_{max} és ΔG_m^E kiszámítására.

Minden pontra kiszámította ΔG^E értékét. Ez kétkomponensű elegy esetén a következő:

$$\Delta G^E = RT [x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2] \quad (3.8.19)$$

Ez a móltört 0 és 1 értéke között maximumos vagy minimumos görbe szerint változik. Egyszerűen kiválasztjuk a szélső értékhez tartozó értéket, így kapjuk meg ΔG_m^E -t. Valamint arra jutott, hogy az entalpiát a következő összefüggéssel kapjuk meg a szabadentalpia értékéből:

$$\Delta H_{max} = -237,02 + 1,3863 \Delta G_m^E \quad (3.8.20)$$

Így könnyen előállítható a $\left| \frac{\Delta H_{max}}{\Delta G_m^E} \right|$ érték is, ami immár egyenként eltérő érték adott nyomáson.

3.8.4 L-W teszt

Wisniak egy másik minősítő tesztet is kidolgozott.^[19] Egy nagy előnye, hogy pontonként is vizsgálja az adatsort, illetve Herington módszeréhez (3.8.2 fejezet) hasonlóan területet is vizsgál. Szinte ugyanazokat a kezdeti értékeket és mérési adatokat használja, mint a Herington. Két paramétert alkotott meg, amiknek teljesen konzisztens hibáktól mentes mérési adatok esetén egyenlőnek kell lennie. A következő összefüggés pontonként megadja L és W értékét:

$$L_i = \frac{\sum T_i^\circ x_i \Delta s_i^\circ}{\Delta s} - T = \frac{G^E}{\Delta s} - \frac{R T \omega}{\Delta s} = W_i \quad (3.8.21)$$

Az egyes szimbólumok jelentései a következők:

$$\Delta s_i^\circ = \frac{\Delta h_i^\circ}{T_i^\circ} \quad (3.8.22)$$

$$\Delta s = \sum x_i \Delta s_i^\circ \quad (3.8.23)$$

$$G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (3.8.24)$$

$$\omega = \sum x_i \ln(y_i/x_i) \quad (3.8.25)$$

Vannak olyan pontok a teszt során, amiket folyamatosan ellenőrizni kell. Például L_i mindig pozitív. Ettől való eltérés csak azeotróp előfordulása lehetséges. Szintén van kikötés ω -ra is. Értéke mindig negatív és maximuma 0. Ha van azeotróp pont, akkor a tetőpontot ott éri el.

Miután minden mérési pontra kiszámítottuk L és W értékét, integrálni kell őket a móltört függvényében. Ez lesz a területteszt. Az integráltaknak egyenlőeknek kell lenniük tökéletesen

konzisztens adatsor esetén. Wisniak belőlük származtatta a D paramétert, mely arra hivatott, hogy eldöntse egy adatsorról, hogy konzisztens-e.

$$L = \int_0^1 L_i dx_1 = W = \int_0^1 W_i dx_1 \quad (3.8.26)$$

$$D_{LW} = 100 \frac{|L - W|}{L + W} \quad (3.8.27)$$

Ha volt mért adatsorunk a moláris párolgáshőre, akkor a teszt $D < 3$ esetén konzisztens, ha becsültük a moláris párolgáshőt, akkor pedig $D_{LW} < 5$.

Ezen felül vizsgálhatjuk az adatsor egyedi pontjait. A kritérium $0,92 < L_i/W_i < 1,08$.^[20] Ezt legkönnyebben úgy ellenőrizhetjük, ha ábrázoljuk L_i/W_i -t a móltört függvényében és a diagramra behúzzuk a határokat is. Amelyik pont kilóg, az nem jó.

3.9 Termodinamikai modellek

Néhány évnyi mérnöki tanulmány után kialakul egy kép az emberben, hogy ha egy számítást végez, a megoldást adó képlet lehet, hogy csak ideális vagy adott körülményekre pontos vagy elég pontosan közelíti a valóságot. Ezek a képletek sokszor hosszú levezetések eredményei, amik során a kidolgozó elhanyagolásokkal, kerekítésekkel vagy feltételezésekkel élt. Ez azt eredményezi, hogy bizonyos felételeknek teljesülnie kell, hogy az eredmény hibahatáron belül maradjon. Ha eltávolodunk a feltételezett értékektől (egyszerű esetben pl.: hőmérséklet vagy nyomás), akkor a képletek megoldása(i) is eltérnek majd a valós értéktől. Speciális esetekben az ideálistól eltérés mértéke sokszor nincs összefüggésben azzal, hogy mennyire növekszik az eltérés. Lehet, hogy vannak olyan tartományok, ahol újra hibahatáron belül kerülünk. Ugyanilyen hosszú levezetések eredményei azok a termodinamikai modellek, amelyeket a későbbi összehasonlításban fogok használni.

3.9.1 Wilson

A Wilson által leírt összefüggés közkedvelt, mivel kevés paraméter segítségével pontos leírást ad kétkomponensű elegyekre.^[21]

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \left(1 - \sum_j x_j \Lambda_{j/i} \right) \quad (3.8.28)$$

Két komponensre:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(1 - x_2 \Lambda_{2/1}) - x_2 \ln(1 - x_1 \Lambda_{1/2}) \quad (3.8.29)$$

$$\ln \gamma_i = -\ln \left(1 - \sum_j x_j \Lambda_{j/i} \right) + 1 - \sum_j \frac{x_j (1 - \Lambda_{i/j})}{1 - \sum_k x_k \Lambda_{k/j}} \quad (3.8.30)$$

$$\Lambda_{j/i} = 1 - \left(\frac{\bar{V}_j}{\bar{V}_i} \right) e^{-(g_{ji} - g_{ij})/kT} \quad (3.8.31)$$

Legnagyobb hátránya a Wilson modellnek, hogy nem alkalmas folyadék-folyadék elegyek modellezni.^[22] A $\Lambda_{j/i}$ paramétereket egyébként a végtelen híg oldatra vonatkoztatott aktivitási koefficiensek segítségével lehet becsülni.^[23]

3.9.2 NRTL

Ez a modell figyelembe veszi, hogy mennyire tökéletlenül rendezetlenül helyezkednek el a molekulák az elegyben.^[24] Általában folyadékok esetében, ahol a központi molekula körül véletlenszerű molekulákat találunk ott $\alpha = 0$.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (3.8.32)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_m \tau_{mj} G_{mj} x_m}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (3.8.33)$$

$$G_{ij} = e^{\alpha_{ij} \tau_{ij}} \quad (3.8.34)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{RT} \quad (3.8.35)$$

Ez a modell jó leírást ad erősen nemideális elegyek esetében a Gibss energiákról. Legpontosabb eredmény akkor érhető el, ha α értékeket kísérletekből nyerjük, de gyakran jól közelítő eredményt kaphatunk ha α -t, mint állandót a molekulákra jellemző értékekből képezzük.^[25]

3.9.3 UNIQUAC

A modell felosztja a szabadentalpia változását kombinatorikus és reziduális részekre. Más néven entrópikus és entalpiikus részek. Az előbbi foglalja magába a tökéletes rendezetlenség feltételezésével nyert elegyítési hatásokat.^[24]

$$\Delta G^E = \Delta G_{komb}^E + \Delta G_{rez}^E \quad (3.8.36)$$

$$\Delta G_{komb}^E = RT \left(\sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (3.8.37)$$

$$\Delta G_{rez}^E = - \sum_i \left[q_i x_i \ln \left(\sum_j \tau_{ji} \theta_j \right) \right] \quad (3.8.38)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{komb} + \ln \gamma_i^{rez} \quad (3.8.39)$$

$$\ln \gamma_i^{komb} = 1 - \frac{\phi_i}{x_i} + \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (3.8.40)$$

$$\ln \gamma_i^{rez} = q_i \left[- \ln \left(\sum_j \tau_{ji} \theta_j \right) + 1 - \sum_k \frac{\tau_{ki} \theta_k}{\sum_j \tau_{jk} \theta_j} \right] \quad (3.8.41)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (3.8.42)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (3.8.43)$$

A modell a molekulát szegmensekből(molekularészekből) álló halmaznak tekinti, melyeknek a térfogata és felülete is más-más.^[26] Ha a molekulában k -val számozzuk a szegmenseket és az i típusú molekulában lévő k típusú szegmensek számát pedig v_{ki} -vel jelöljük, akkor az i típusú molekula felületét és térfogatát a következőképpen írhatjuk le:

$$q_i = \sum_j v_{ki} Q_k \quad (3.8.44)$$

$$r_i = \sum_j v_{ki} R_k \quad (3.8.45)$$

A UNIQUAC modellben r és q értékeket anyagi állandókból lehet származtatni. Jellemzően függetlenek attól, hogy milyen komponenseket tartalmaz az elegy.

3.9.4 UNIFAC

Ez a modell szintén figyelembe veszi a molekulaszegmensek létezését és azok segítségével képes megjósolni, hogy milyen interakció lesz két molekula közt.^[24]

$$\ln \gamma_i^{komb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (3.8.46)$$

$$l_i = \frac{z}{2} + (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (3.8.47)$$

$$\ln \gamma_i^{rez} = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^*) \quad (3.8.48)$$

$$\Gamma_k = Q_k \left[-\ln \left(\sum_m \psi_{mk} \theta_m \right) + 1 - \sum_m \frac{\psi_{km} \theta_m}{\sum_n \psi_{nk} \theta_n} \right] \quad (3.8.49)$$

$$\theta_m = \frac{w_m Q_k}{\sum_n w_n Q_n} \quad (3.8.50)$$

$$w_k = \frac{\sum_i v_{ki} x_i}{\sum_i \sum_m v_{mi} x_i} \quad (3.8.51)$$

$$\psi_{nm} = e^{-\frac{A_{nm}}{RT}} \quad (3.8.52)$$

A UNIFAC a UNIQUAC elveit követi. Szintén számol reziduális és kombinatorikus résszel.

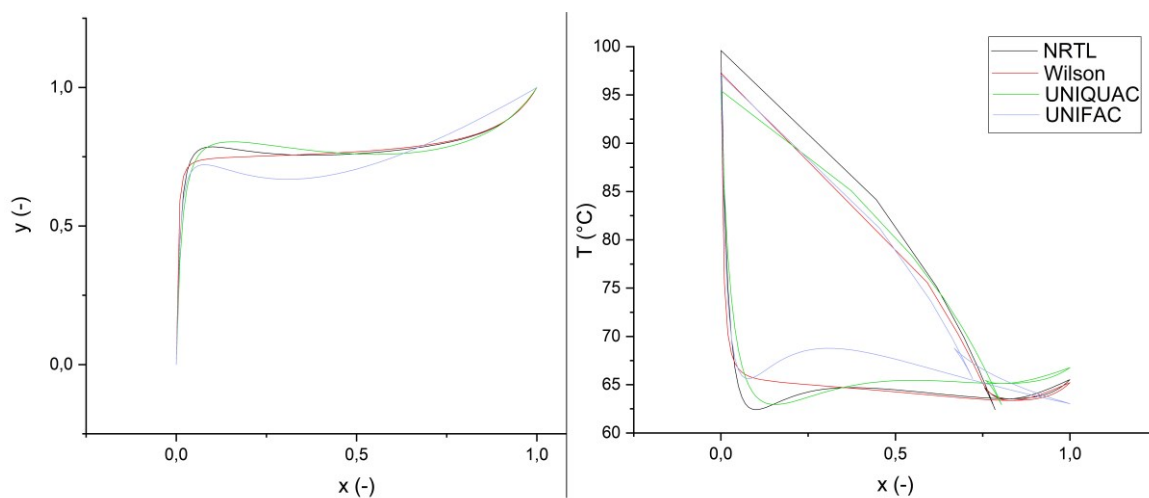
4. Számítások

A következőkben „Data1”-es adatsoron (5.1. táblázat) mutatom be a három teszt számításait részletezve, ezzel akár egy segédanyagot nyújtva azoknak a kívülállóknak, akik gyorsan körül szeretnék járni a számítások fontosabb részleteit, illetve, akik szeretnének elmélyülni a témában, de nem tudják, hogy kezdjenek neki vagy a témába vágó tudományos cikkek sajátos ködös, néha néha pontatlan fogalmazás miatt elakadtak munkájukban.

A számítást egy olyan adatsorral mutatom be, amelyet munkám során „ideálisnak” találtam a többihez képest. A papírforma szerinti számolást lehet rajta végrehajtani. Nem kell egyedi döntéseket hozni, elhanyagolni a tesztek során. Ez ettől eltérő adatsorokra később kitérek.

Egy jó mérnök nem csak a képleteket használja, hanem az eszét is. A számítást megelőzően és az alatt folyamatosan ellenőriznünk kell alapvető dolgokat, amire már mutattam példát a 3.8.4. fejezetben. Gyanakodnunk kell akkor is ha a tesztek elfogadják a mérési adatokat, de azokat jobban megvizsgálva helytelenek.

Érdemes lehet valamilyen megbízható forrás adatpontjaival együtt ábrázolni a mért adatainkat még a számolás előtt. A nagyobb hibák könnyen kibukhatnak ilyenkor.



4.1. ábra THF-Víz modellezett adatsorok X-Y, valamint X-T diagramjai

A 4.1. ábra arra mutat példát, hogy a modellek, amiket sokszor gondolkodás nélkül használunk, sem mindig értenek egyet bizonyos összetétel tartományokban. Így a fentebb említett összehasonlításos módszert kellő óvatossággal kell kezelni.

Az első ilyen fontos dolog, amit le kell ellenőrizni, az az aktivitások. Számítás első lépése lesz az aktivitások kiszámítása. Célszerű ezeket az egyik móltört függvényében ábrázolni. A kirajzolódó görbéknek a következő feltételeket kell teljesíteni.^[20]

-Az aktivitásoknak az ideálistól egy irányba kell eltérniük.

-Az előbbiből következik, hogy a pontsorozat nem lépheti át az 1-et. Tehát az adatoknak vagy csak 1 alatt kell lennie vagy 1 felett.

-Ahol az egyik görbe eléri a maximumát ott éri el a másik a minimumát.

Ha bármelyik nem teljesül, akkor az adatsor nem konzisztens. Ám azonban mielőtt ezt kijelentenénk érdemes megvizsgálni, hogy az aktivitásokat a megfelelő modell alapján számítottuk. Vannak egyes esetek, amikor a „hagyományostól” eltérően kell számítani. Ilyenek például egyes karbonsavak, melyeknél folyadék-és gázfázisban egyaránt a molekulák dimer, trimer és akár nagyobb számú kötődéseket alkotnak. **(3.6.3. fejezet)**

A szakdolgozatomban izobár mérésekről és azok feldolgozásáról lesz szó, így bármilyen kijelentés csak ezekre vonatkozik.

Alapvetően a kísérlet során 3 adatot mérünk. A hőmérsékletet és a hozzá tartozó móltörtöket a folyadék-és gázfázisban. Utóbbiaknál elég csak az egyik komponensre mérni, mivel biner elegynél a másik komponens móltörtje egyértelműen adódik. A nyomást állandó értéken kell tartanunk, így azt nem kell minden pontban lemérni. Ezek alapján a következő adatsort vizsgáljuk:

T [°C]	p [Bar]	X [-]	Y [-]	T [°C]	p [Bar]	X [-]	Y [-]
72,98116	1,032	0,02	0,6523	63,80361	1,032	0,65	0,7765
66,48307	1,032	0,04	0,7381	63,68363	1,032	0,7	0,7831
65,56325	1,032	0,06	0,7516	63,59365	1,032	0,75	0,7915
65,30331	1,032	0,08	0,7562	63,52366	1,032	0,8	0,8085
64,92338	1,032	0,1	0,7587	63,51366	1,032	0,82	0,818
64,68343	1,032	0,15	0,7617	63,55366	1,032	0,84	0,826
64,30351	1,032	0,2	0,7625	63,62364	1,032	0,86	0,8368
64,28351	1,032	0,25	0,7629	63,71362	1,032	0,88	0,8498
64,25352	1,032	0,3	0,7635	63,8536	1,032	0,9	0,866
64,23352	1,032	0,35	0,7639	64,03356	1,032	0,92	0,8855
64,21352	1,032	0,4	0,7643	64,27351	1,032	0,94	0,907
64,18353	1,032	0,45	0,7649	64,59345	1,032	0,96	0,9325
64,14354	1,032	0,5	0,7658	65,05336	1,032	0,98	0,9625
64,04356	1,032	0,55	0,7684	65,37329	1,032	0,99	0,9805
63,92358	1,032	0,6	0,772	--	--	--	--

4.1. táblázat A THF-Víz „Data1”-es^[27] adatsorának mérési pontjai

Ha egy adott pontra kell számolni, akkor mindig a **4.1. táblázat** 4. sorát használom a példában. Az első lépés, hogy kiszámítjuk a komponensek tenzióját a gőztérben minden hőmérsékletre. Ezt az Antoine- egyenlettel és az Antoine konstansok segítségével tudjuk kiszámítani. Az Antoine-egyenlet a következőképpen néz ki:

$$\log_{10} p = A - \frac{B}{C + T} \quad (4.1.1)$$

ahol A, B és C a konstansok. Segítségükkel jó közelítéssel megadható a komponens adott hőmérsékleten mérhető tenziója. Figyelemmel kell lenni a konstansok használatánál, mivel

adott anyaghoz teljesen más konstansok is fellelhetők. Ez azért van, mert különböző bemeneti mértékegységekhez vannak megadva. A hőmérséklet lehet °C és K is. A nyomás általában Hgmm vagy Bar, de ettől eltérő esetek is előfordulhatnak. Fontos, hogy a konstanshoz megadott 2 mértékegységben kell behelyettesíteni a nyomást vagy a hőmérsékletet, majd ugyanebben is fogjuk visszakapni a végeredményt. A konstansok érvényessége hozzájuk van rendelve hőmérséklet tartomány formájában. Lehetőség szerint a méréshez igazodó legszűkebb tartományút válasszuk, mert általában az a pontosabb.

Használt Antoine konstansok:

	A	B	C
THF ^[28]	4,12118	1202,942	-46,818
Víz ^[29]	5,0768	1659,793	-45,854

A hőmérséklet K, a nyomás Bar-ban értendő.

$$\log_{10} p_{THF} = 4,12118 - \frac{1202,942}{-46,818 + (65,30331 + 273,15)K}$$

$$p_{THF} = 10^{4,12118 - \frac{1202,942}{-46,818 + (65,30331 + 273,15)K}} = 0,9917 \text{ Bar}$$

$$p_{víz} = 0,2536 \text{ Bar}$$

A nyomások segítségével kiszámítható az adott komponens aktivitása a gőztérben a (3.7.12)-es képlet segítségével.

$$\gamma_i = \frac{p_{össz} \cdot y_i}{p_i \cdot x_i}$$

$$\gamma_{THF} = \frac{1,032 \text{ Bar} \cdot 0,7562}{0,9917 \text{ Bar} \cdot 0,08} = 9,837 [-]$$

$$\gamma_{víz} = 1,078 [-]$$

Az eddig bemutatott lépések mind a három tesztben közősek.

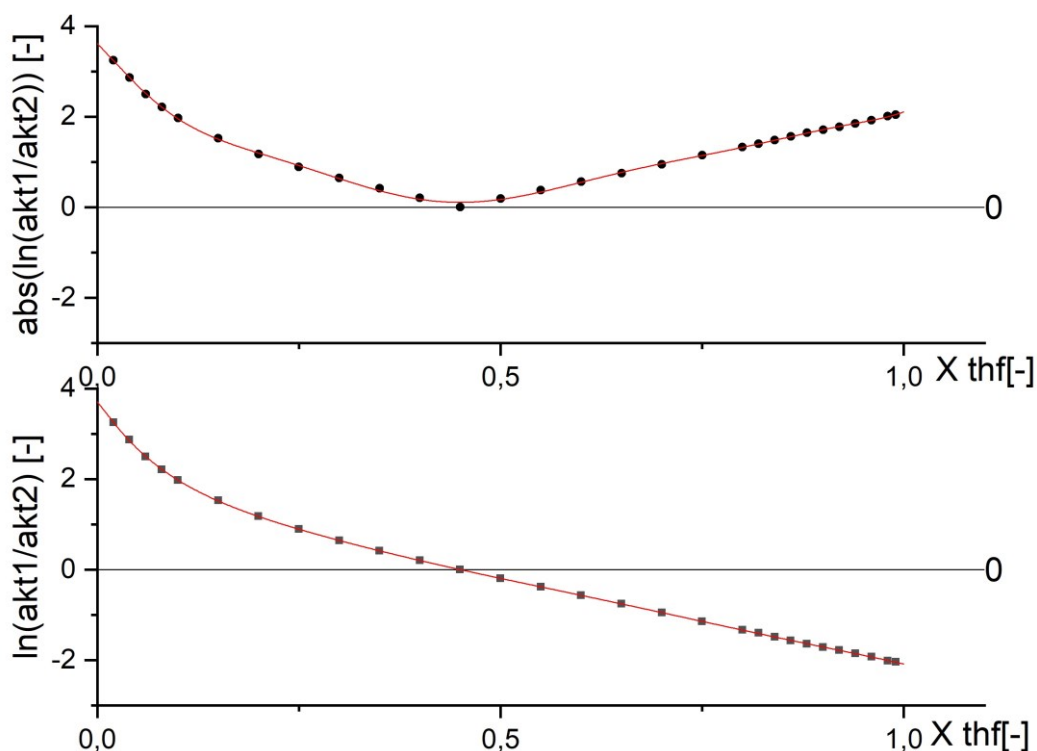
4.1 Herington teszt

Minden pontra ki kell számítani az aktivitások hányadosának természetes alapú logaritmusát illetve ennek az abszolút értékét is.

$$\ln \frac{\gamma_{THF}}{\gamma_{víz}} = \frac{9,837}{1,078} = 2,211 [-]$$

$$\left| \ln \frac{\gamma_{THF}}{\gamma_{víz}} \right| = \left| \frac{9,837}{1,078} \right| = 2,211 [-]$$

Ez a két érték most megegyezik, de más mérési adatpontoknál értelmét nyeri az abszolút érték. Ezután alkotnunk kell két diagramot, melyen az egyik komponens móltörtjének függvényében ábrázoljuk az $\ln \frac{\gamma_{THF}}{\gamma_{víz}}$ és az $\left| \ln \frac{\gamma_{THF}}{\gamma_{víz}} \right|$ értékeket.



4.2. ábra A Herington teszt görbéi

A pontokra illesszünk görbét, majd integráljuk azt 0 és 1 között. A polinom illesztésnek, akkor van értelme ha az jól illeszkedik a pontokra. Ezt az R^2 értéke jelzi. Célszerű azonban ránézésre is ellenőrizni, hogy tényleg jó az illeszkedés.

Az integrálást kézzel is elvégezhetjük, de ez felesleges munka, hiszen a görbék általában magasabb fokú polinomok (akár 9 is). Ajánlott valami programot használni erre a célra (pl.: WolframAlpha, Origin). Az előbbihez meg kell adni a már előzetesen illesztett polinom paramétereit, utóbbi képes az adatsorból görbét illeszteni, majd azt egy lépésben le is integrálni adott határok közt.

Ezek a műveletek megadják az I és Σ értékét ($I = -0,01288$ és $\Sigma = 1,134$). Majd ezek segítségével képezzük D -t (3.8.17) . J értékét a komponensekre jellemző forráspontokból kapjuk (3.8.18).

$$D = \frac{100 |-0,01288|}{1,134} = 1,136 [-]$$

$$J = 150 \left| \frac{100\text{ }^{\circ}\text{C} - 66\text{ }^{\circ}\text{C}}{(63,54 + 273,15)\text{ K}} \right| = 16,24 [-]$$

A teszt kritériuma pedig, hogy $|D - j| < 10$, ami ebben az esetben nem teljesül, mivel $|D - j| = 15,11$

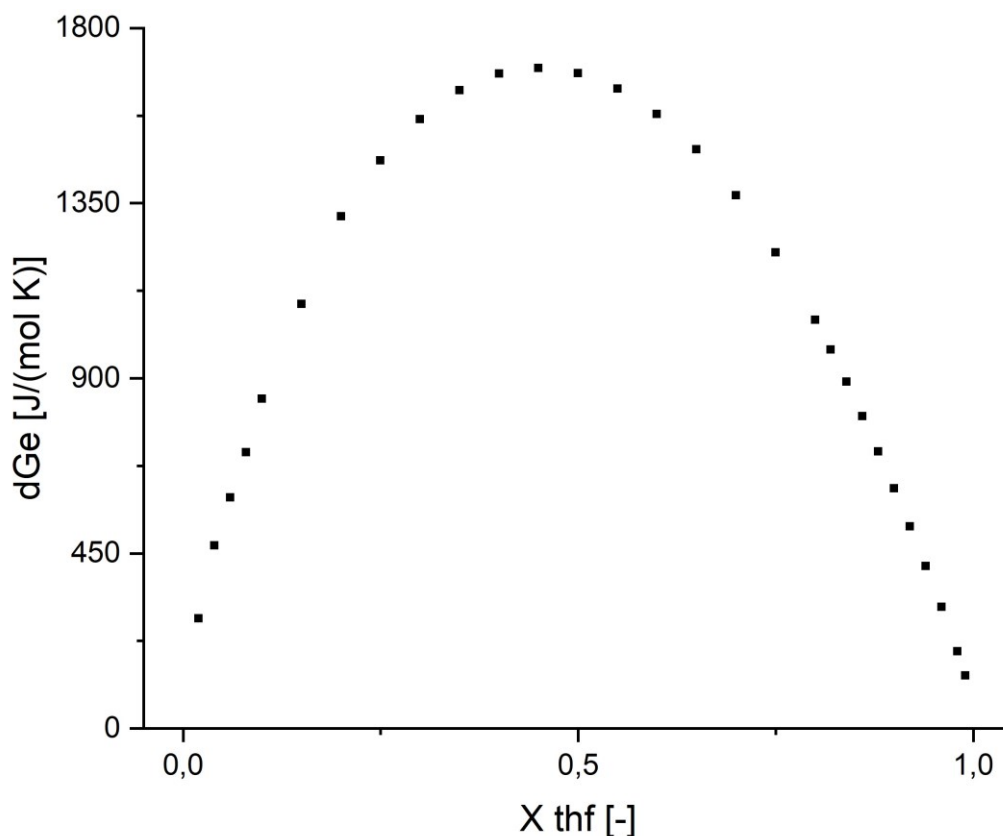
4.2 Módosított Herington - teszt

Ugyanazokból a lépésekből áll, mint a szimpla Herington-teszt. J -t egy J_m paraméterrel helyettesíti. Ennek a tesztnek egy módosított^[30] változatát fogom használni. Az eredeti J_m paraméter előállításánál. dH_a helyett dH_m -ot fogunk használni pusztán azért, mert rendelkezünk kellene dH_a adatsorral a mérési pontjainkhoz. dH_a ritkán található adatbázisokban és cikkekben, illetve rengeteg többletmunkával jár lemérni őket, az eredeti mérési adatsoron kívül. Sajnos az irodalomban is előfordul, hogy rendre így járnak el, de módosított Herington J_m paraméterként tüntetik fel.

Tehát dH_m -ot szeretnénk kiszámolni. Ehhez meg kell vizsgálnunk az elegyedési szabadentalpia változását az összetétel függvényében. Minden pontra kiszámítjuk, tehát ΔG^E -t(3.8.19).

$$\Delta G^E = 8,314 \frac{J}{mol K} [0,08 \cdot \ln 9,837 + 0,92 \cdot \ln 1,078] = 709,6 \frac{J}{mol K}$$

Ábrázoljuk a kapott értékeket a folyadék összetétel függvényében. Optimális esetben a következő görbét kapjuk.



4.3. ábra ΔG^E változása az összetétel függvényében

A görbe különböző anyagpárok esetén változik, azonos párokhoz tartozó mérések esetén elméletileg meg kell egyezzenek.. Másik általam vizsgált biner rendszer, az acetaldehyd-etanol elegy görbéje minimumos.

Jelen esetben ΔG_m^E -ot jól közelíthetjük az általunk kiszámolt legnagyobb ΔG^E értékkel ($1697,12 \frac{J}{mol}$). Ennek felhasználásával az entalpiaváltozás maximális értéke is könnyedén kiszámolható **(3.8.20)**. Majd ebből kapjuk meg a $\left| \frac{\Delta H_{max}}{\Delta G_m^E} \right|$ paramétert.

$$\Delta H_{max} = -237,02 + 1,3863 \cdot 1697,12 \frac{J}{mol} = 2115,70 \frac{J}{mol}$$

$$\left| \frac{\Delta H_{max}}{\Delta G_m^E} \right| = \left| \frac{2115,70 \frac{J}{mol}}{1697,12 \frac{J}{mol}} \right| = 1,247 [-]$$

Ezt behelyettesítve megkapjuk J_m^* -t.

$$J_m^* = \left| \frac{\Delta H_{max}}{\Delta G_m^E} \right| \cdot \left| \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{min}} \right| = 1,247 \cdot \left| \frac{100^\circ C - 66^\circ C}{(63,54 + 273,15) K} \right| = 4,280 [-]$$

A teszt kritériuma pedig $|D - J_m^*| < 10$. A teszt konzisztensnek minősíti az adatsort, mivel $|D - J_m^*| = 3,144$.

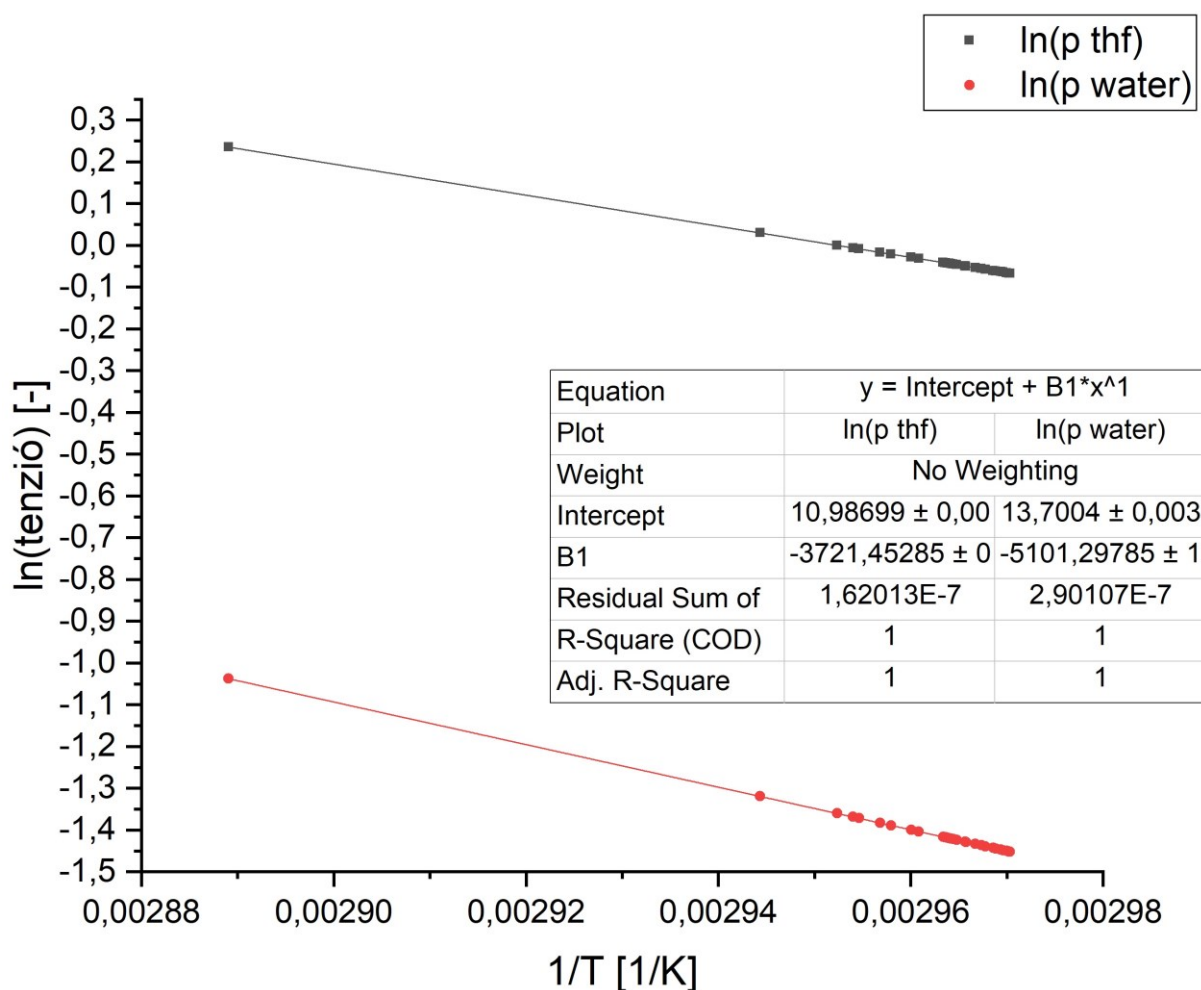
4.3 L-W teszt

A teszt alapja, hogy a mérési pontokhoz tartozó L és W értékeket kiszámoljuk. Azonban L és W képletében szerepelnek más kiszámítandó paraméterek is.

Elsőnek számítsuk ki Δs_k° értékét az egyéni tiszta komponensekre nézve. A Clausius-Clapeyron egyenlet segítségével határozzuk meg.

$$\Delta h^\circ = -R \frac{d \ln\{p\}}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (4.1.2)$$

Eszerint látható, hogy a moláris párolgáshő $\ln\{p\}$ függvény $\frac{1}{T}$ szerinti deriváltjának $-R$ -szeresével egyenlő. Gyakorlatban ezt az összefüggést úgy hasznosítjuk, hogy a mérési adatok $\ln\{p\}$ (kiszámított tenziók) értékeit ábrázoljuk $\frac{1}{T}$ függvényében. A moláris párolgáshő jó közelítéssel állandó, ami azt jelenti, hogy az ábrázolt pontok egy egyenest határoznak körül. Ha egyenest illesztünk a pontokra **(4.4. ábra)**, akkor a meredekségből a **(4.1.2)**-as képlettel kiszámíthatjuk Δh° -t.^[16]



4.4. ábra Δh° kiszámításához szükséges diagram

Az így kiszámolt értékek nagyon jól tükrözik az irodalmi adatokat.

$$\Delta h_{thf}^\circ = -3721,5 \text{ K} \cdot \left(-8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) = 30940,16 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta h_{víz}^\circ = -5101,3 \text{ K} \cdot \left(-8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) = 42412,19 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

A halmazállapot változások izoterm átalakulások, ezért igaz a következő állítás.

$$\Delta s_i^\circ = \frac{Q_{rev,i}^\circ}{T_i^\circ} \quad (4.1.3)$$

Mivel egyben izobár folyamatról is van szó, ezért $\Delta H = Q_p$, így az egyenlet a következőre módosul.

$$\Delta s_i^\circ = \frac{\Delta h_i^\circ}{T_i^\circ} \quad (4.1.4)$$

Ezzel az összefüggéssel az egyedi komponensek moláris párolgáshői és a moláris entrópiaváltozásai között jött létre kapcsolat.

Δh_k° becslésére alkalmas lehet még Trouton-szabályának^[31] vagy annak módosított verziójának alkalmazása, amely azt mondja ki, hogy párolgáskor fellépő entrópiaváltozás legtöbb anyag esetében egyenlő ($88 \frac{J}{mol K}$). Ez azzal magyarázható, hogy gőzfázisba lépéskor hasonló módon megy végbe a rendezetlenség. A szabály azon anyagokra illeszkedik, amelyeknek folyadékfázisában a molekuláik között nincs jelentős kölcsönhatás.

Mindkét komponenshez kiszámítjuk Δs_k° -t.

$$\Delta s_{thf}^\circ = \frac{30940,16 \frac{J}{mol}}{(66 + 273,15) K} = 91,23 \frac{J}{mol K}$$

$$\Delta s_{víz}^\circ = \frac{42412,19 \frac{J}{mol}}{(100 + 273,15) K} = 113,7 \frac{J}{mol K}$$

A további paraméterek (3.8.23), (3.8.24), (3.8.25) is kiszámíthatóak most már az egyes mérési pontokra.

$$\Delta s = 0,08 \cdot 91,223 \frac{J}{mol K} + 0,92 \cdot 113,7 \frac{J}{mol K} = 111,9 \frac{J}{mol K}$$

$$G^E = R \cdot (65,30 + 273,15) K (0,08 \cdot \ln 9,837 + 0,92 \cdot \ln 1,078) = 709,6 \frac{J}{mol}$$

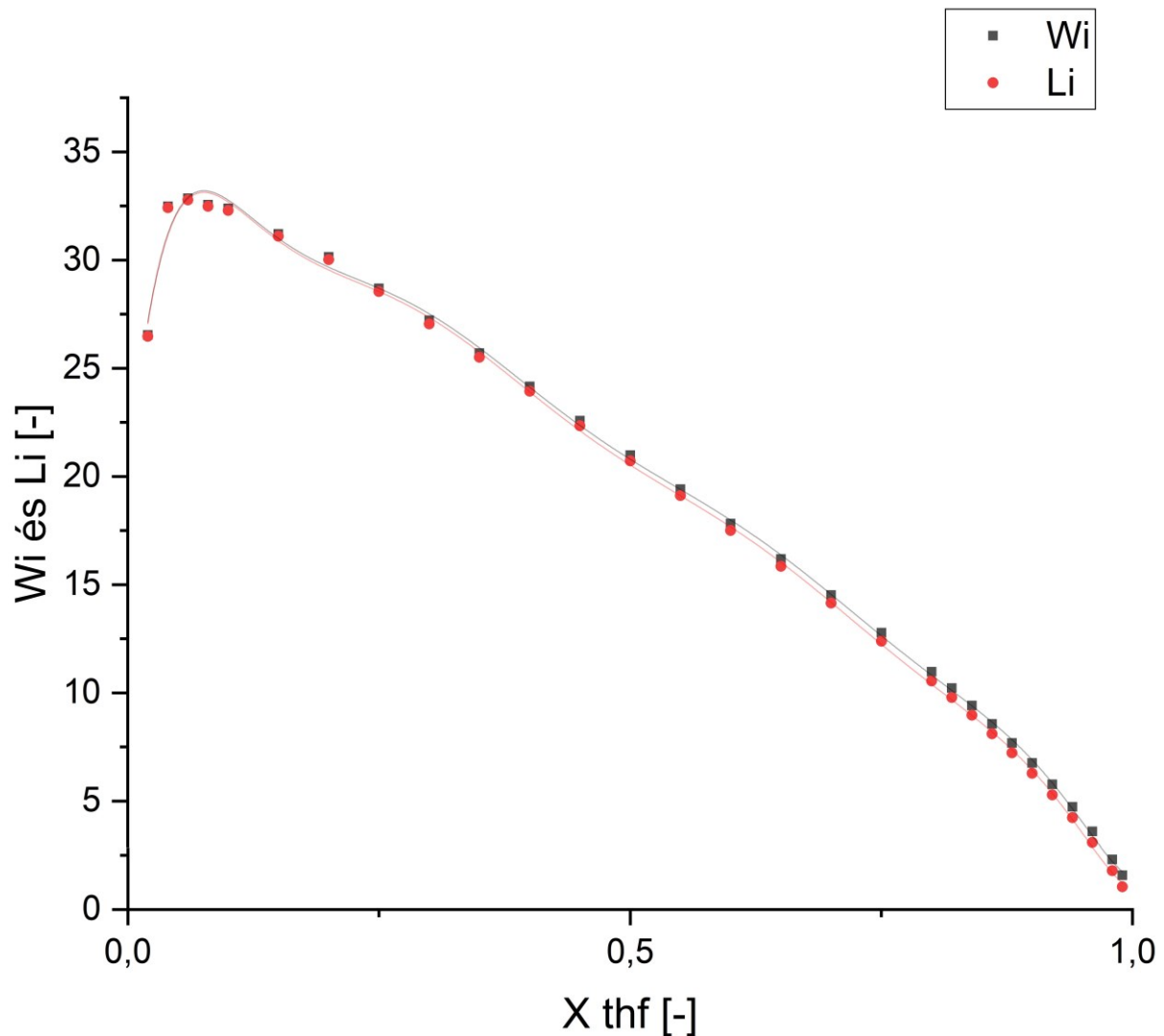
$$\omega = 0,08 \cdot \ln \left(\frac{0,7562}{0,08} \right) + 0,92 \cdot \ln \left(\frac{0,2438}{0,92} \right) = -1,042 [-]$$

A mérési pontokra L_i és W_i értékei immár számolhatóak (3.8.21).

$$L_i = \frac{(66 + 273,15) K \cdot 0,08 \cdot 91,23 \frac{J}{mol K} + (100 + 273,15) K \cdot 0,92 \cdot 113,7 \frac{J}{mol K}}{111,9 \frac{J}{mol K}} - (65,30 + 273,15) K = 32,48 [-]$$

$$W_i = \frac{709,6 \frac{J}{mol}}{111,9 \frac{J}{mol K}} - \frac{R \cdot (65,30 + 273,15) K \cdot (-1,042)}{111,9 \frac{J}{mol K}} = 32,56 [-]$$

A területeszt elvégzéséhez ábrázolni kell a kapott pontokat a móltört függvényében. Helyesebb úgy ábrázolni, hogy a móltört 0 és 1 helyeire 0 értékkel rakunk hozzá pontot. Ez azért fontos, hogy a görbe 0-ból induljon ki és 0-ba fusson be. Most ezt a módszer nem használtam, de nem is okozott nagy eltérést. Inkább akkor van nagyobb jelentősége, ha a móltört 0 és 1 közvetlen környezetében nincs elég vagy semennyi pont, így görbeillesztésnél nincs meghatározva hova fusson a polinom.



4.5. ábra L - W teszt L és W pontonkénti értékei és azokra illesztett görbék (Terület teszt)

A 4.5. ábra által jelzett módon a pontokra polinomokat illesztettem, majd a polinomokat integráltam 0 és 1 közt.

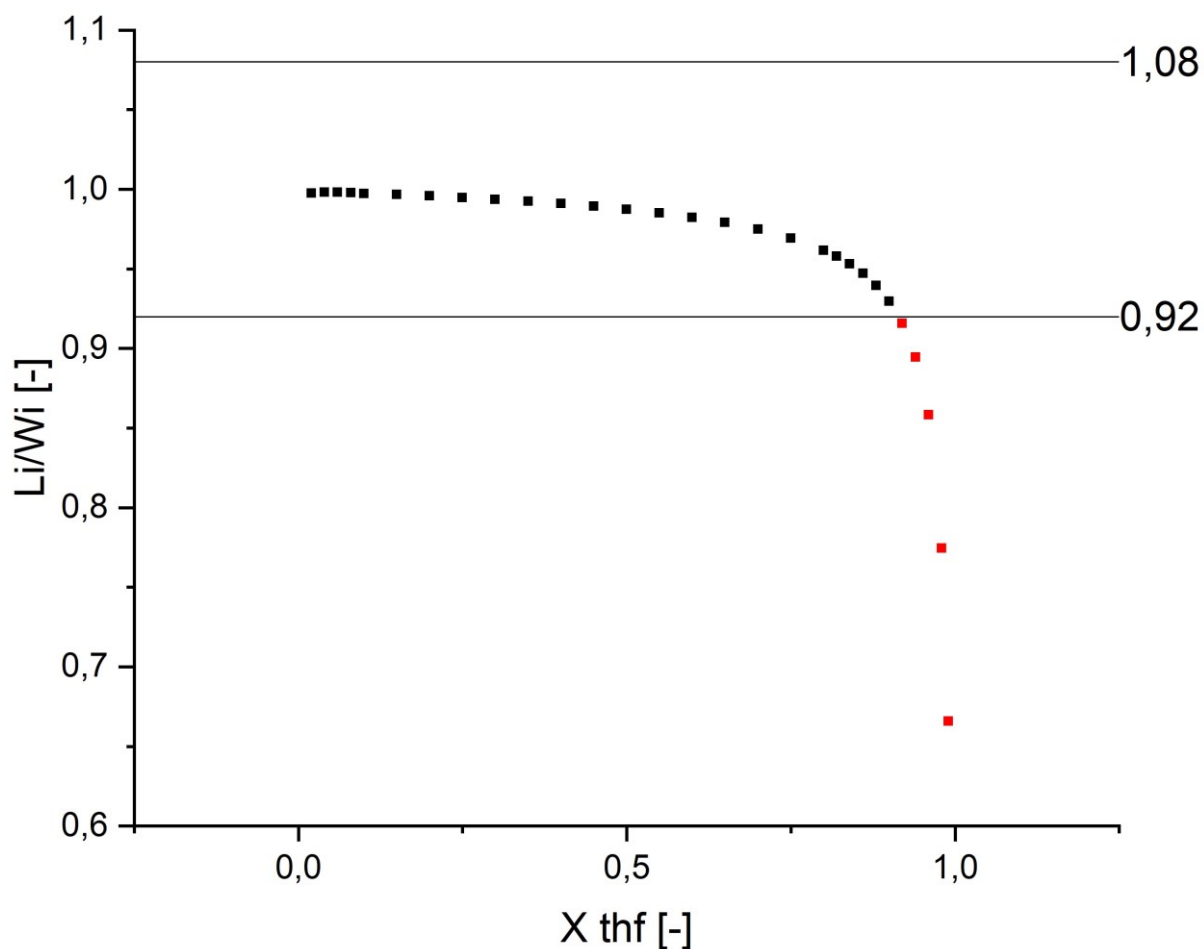
A kapott eredmények: $L = 19,98$ és $W = 19,71$

Ezek alapján kritérium (3.8.27) is könnyen ellenőrizhető:

$$D = 100 \frac{|19,98 - 19,71|}{19,98 + 19,71} = 0,6915$$

Mivel a moláris párolgáshőre nem állt rendelkezésünkre megbízható adat, azt becsülnünk kellett. Emiatt D értékének 5 alatt kell lennie. Az adatsor a területteszt alapján konzisztensnek tekinthető.

A pontonkénti vizsgálathoz a móltört függvényében kell ábrázolni L_i/W_i -t.



4.6. ábra L - W „point-to-point” teszt

A **4.6. ábra** alapján 0,9 feletti móltörthöz tartozó mérési adatok nem tekinthetők konzisztensnek. Látható, hogy a két teszt eredménye nem mindig egyezik, ezért kellő óvatossággal kell kezelni őket.

A három teszt részeredményeit az aktuális adatsorra a **4.2. táblázat** foglalja magában. Az összes anyagpáros összes adatsorára vonatkozó tesztek végeredményei a **5.2. fejezetben** találhatóak.

1/T [1/K]	T [°C]	p [Bar]	THF				WATER				Herington		Mod. Herington			L-W					
			X [-]	Y [-]	Tenzio [Bar]	Aktivitas [-]	X [-]	Y [-]	Tenzio [Bar]	Aktivitas [-]	ln(akt1/akt2) [-]	abs(ln(akt)) [-]	dGe J/(mol K)	ln(p thf) [-]	ln(p water) [-]	Ge J/mol	ω [-]	Δs J/(mol K)	Wi [-]	Li [-]	L/W [-]
0,00289	72,98116	1,032	0,02	0,6523	1,265	26,60	0,98	0,3477	0,3542	1,034	3,248	3,248	282,3	0,2353	-1,038	282,3	-0,9458	113,2	26,53	26,47	0,9976
0,00294	66,48307	1,032	0,04	0,7381	1,030	18,48	0,96	0,2619	0,2673	1,053	2,865	2,865	470,2	0,02989	-1,319	470,2	-1,130	112,8	32,48	32,42	0,9982
0,00295	65,56325	1,032	0,06	0,7516	1,000	12,93	0,94	0,2484	0,2566	1,063	2,498	2,498	593,6	8,585E-05	-1,360	593,6	-1,099	112,3	32,85	32,78	0,9979
0,00295	65,30331	1,032	0,08	0,7562	0,9917	9,837	0,92	0,2438	0,2536	1,078	2,211	2,211	709,6	-0,008372	-1,372	709,6	-1,042	111,9	32,56	32,48	0,9976
0,00296	64,92338	1,032	0,1	0,7587	0,9795	7,994	0,9	0,2413	0,2494	1,110	1,975	1,975	847,3	-0,02076	-1,389	847,3	-0,9821	111,4	32,38	32,29	0,9973
0,00296	64,68343	1,032	0,15	0,7617	0,9718	5,393	0,85	0,2383	0,2467	1,173	1,526	1,526	1090	-0,02860	-1,400	1090	-0,8372	110,3	31,21	31,10	0,9965
0,00296	64,30351	1,032	0,2	0,7625	0,9598	4,099	0,8	0,2375	0,2425	1,263	1,177	1,177	1316	-0,04105	-1,417	1316	-0,7039	109,2	30,14	30,01	0,9957
0,00296	64,28351	1,032	0,25	0,7629	0,9592	3,283	0,75	0,2371	0,2423	1,346	0,8914	0,8914	1460	-0,04170	-1,418	1460	-0,5848	108,1	28,69	28,54	0,9947
0,00296	64,25352	1,032	0,3	0,7635	0,9582	2,741	0,7	0,2365	0,2420	1,441	0,6431	0,6431	1566	-0,04268	-1,419	1566	-0,4794	106,9	27,22	27,04	0,9936
0,00296	64,23352	1,032	0,35	0,7639	0,9576	2,352	0,65	0,2361	0,2418	1,550	0,4168	0,4168	1639	-0,04334	-1,420	1639	-0,3851	105,8	25,70	25,51	0,9924
0,00296	64,21352	1,032	0,4	0,7643	0,9570	2,061	0,6	0,2357	0,2416	1,678	0,2052	0,2052	1683	-0,04400	-1,421	1683	-0,3016	104,7	24,15	23,93	0,9910
0,00296	64,18353	1,032	0,45	0,7649	0,9560	1,835	0,55	0,2351	0,2412	1,829	0,003373	0,003373	1697	-0,04498	-1,422	1697	-0,2287	103,6	22,58	22,34	0,9893
0,00296	64,14354	1,032	0,5	0,7658	0,9548	1,656	0,5	0,2342	0,2408	2,007	-0,1928	0,1928	1684	-0,04629	-1,424	1684	-0,1661	102,4	20,98	20,72	0,9873
0,00297	64,04356	1,032	0,55	0,7684	0,9516	1,515	0,45	0,2316	0,2397	2,216	-0,3801	0,3801	1644	-0,04958	-1,428	1644	-0,1150	101,3	19,41	19,12	0,9851
0,00297	63,92358	1,032	0,6	0,772	0,9479	1,401	0,4	0,228	0,2384	2,467	-0,5660	0,5660	1579	-0,05352	-1,434	1579	-0,07361	100,2	17,82	17,50	0,9823
0,00297	63,80361	1,032	0,65	0,7765	0,9442	1,306	0,35	0,2235	0,2371	2,779	-0,7553	0,7553	1488	-0,05747	-1,439	1488	-0,04140	99,08	16,19	15,85	0,9789
0,00297	63,68363	1,032	0,7	0,7831	0,9404	1,228	0,3	0,2169	0,2359	3,164	-0,9466	0,9466	1370	-0,06142	-1,445	1370	-0,01878	97,96	14,52	14,15	0,9747
0,00297	63,59365	1,032	0,75	0,7915	0,9376	1,162	0,25	0,2085	0,2349	3,664	-1,149	1,149	1223	-0,06438	-1,449	1223	-0,004988	96,84	12,78	12,38	0,9692
0,00297	63,52366	1,032	0,8	0,8085	0,9355	1,115	0,2	0,1915	0,2342	4,220	-1,331	1,331	1050	-0,06669	-1,452	1050	-2,308E-04	95,71	10,97	10,55	0,9616
0,00297	63,51366	1,032	0,82	0,818	0,9352	1,101	0,18	0,182	0,2341	4,458	-1,399	1,399	973,6	-0,06702	-1,452	973,6	-1,347E-05	95,27	10,22	9,788	0,9577
0,00297	63,55366	1,032	0,84	0,826	0,9364	1,084	0,16	0,174	0,2345	4,786	-1,485	1,485	890,3	-0,06570	-1,450	890,3	-6,969E-04	94,82	9,411	8,967	0,9529
0,00297	63,62364	1,032	0,86	0,8368	0,9386	1,070	0,14	0,1632	0,2352	5,115	-1,565	1,565	802,4	-0,06339	-1,447	802,4	-0,002052	94,37	8,564	8,109	0,9470
0,00297	63,71362	1,032	0,88	0,8498	0,9414	1,059	0,12	0,1502	0,2362	5,469	-1,642	1,642	711,6	-0,06043	-1,443	711,6	-0,003793	93,92	7,689	7,224	0,9395
0,00297	63,8536	1,032	0,9	0,866	0,9457	1,050	0,1	0,134	0,2377	5,818	-1,712	1,712	616,5	-0,05582	-1,437	616,5	-0,005392	93,47	6,757	6,281	0,9295
0,00297	64,03356	1,032	0,92	0,8855	0,9513	1,044	0,08	0,1145	0,2396	6,165	-1,776	1,776	519,3	-0,04991	-1,429	519,3	-0,006480	93,02	5,777	5,290	0,9156
0,00296	64,27351	1,032	0,94	0,907	0,9588	1,039	0,06	0,093	0,2422	6,604	-1,850	1,850	417,4	-0,04203	-1,418	417,4	-0,007298	92,57	4,730	4,231	0,8946
0,00296	64,59345	1,032	0,96	0,9325	0,9689	1,035	0,04	0,0675	0,2457	7,088	-1,924	1,924	311,6	-0,03155	-1,404	311,6	-0,006972	92,13	3,594	3,084	0,8581
0,00296	65,05336	1,032	0,98	0,9625	0,9836	1,030	0,02	0,0375	0,2508	7,715	-2,013	2,013	197,6	-0,01652	-1,383	197,6	-0,005086	91,68	2,311	1,790	0,7744
0,00295	65,37329	1,032	0,99	0,9805	0,9939	1,028	0,01	0,0195	0,2544	7,909	-2,040	2,040	136,1	-0,006094	-1,369	136,1	-0,002868	91,45	1,576	1,049	0,6657

4.2. táblázat A bemutatott adatsor teljes számított értékei. A sárga háttérű adatok a kezdeti mért értékeket jelölik. A zöld és piros háttérű értékek az L-W pontteszt elfogadva/nem elfogadva eredményei.

5. Tesztek értékelése

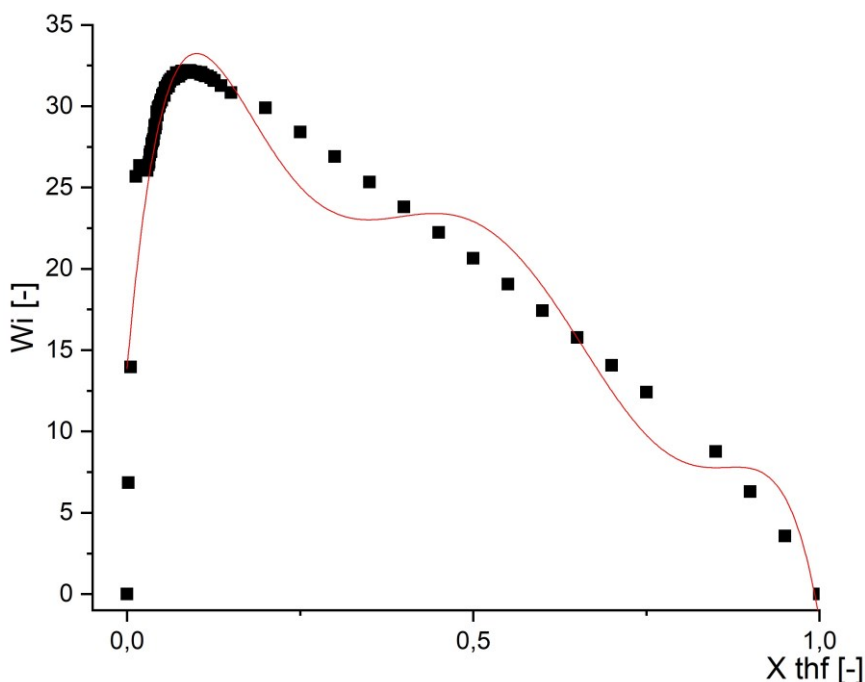
5.1 A konzisztencia tesztek pontatlanságai

Az előzőekben feldolgozott adatsor kiértékelhetőségi szempontból ideálisnak mondható. Az egész összetétel tartományt lefedi, a mérési pontok egyenletesen és elég sűrűn helyezkednek el. Ezek a jellemzők lehetővé teszik, hogy gyorsan és programszerűen, a képleteket használva végighaladjunk az adatsoron.

Azonban előfordulhat olyan eset is, amikor nem ideális adatsort kell jellemeznünk, azaz nincs megfelelően sok mérési pont, nem egyenletesen vannak eloszlátva vagy akár csak egy/több különálló szakaszt jellemeznek a móltört függvényében. Az ilyen egyedi esetekre mutatok be néhány példát és hogy hogyan módosul ilyenkor a számítás, esetlegesen milyen elkerülhetetlen pontatlanságokkal járnak.

5.1.1 Illesztett görbe- és numerikus integrálás

Ahogy arról már korábban írtam, vannak olyan esetek, ahol a számított adatok ábrázolásánál x tengely szerinti 0 és 1 pontokra 0 értéket kell ábrázolnunk és ezekkel együtt kell minősítenünk az adatsort. Ez sokszor azt eredményezi, hogy az illesztett görbe „hullámozni kezd” a az ábrázolt adatok körül, ami nyilvánvalóan pontatlanságot okoz.

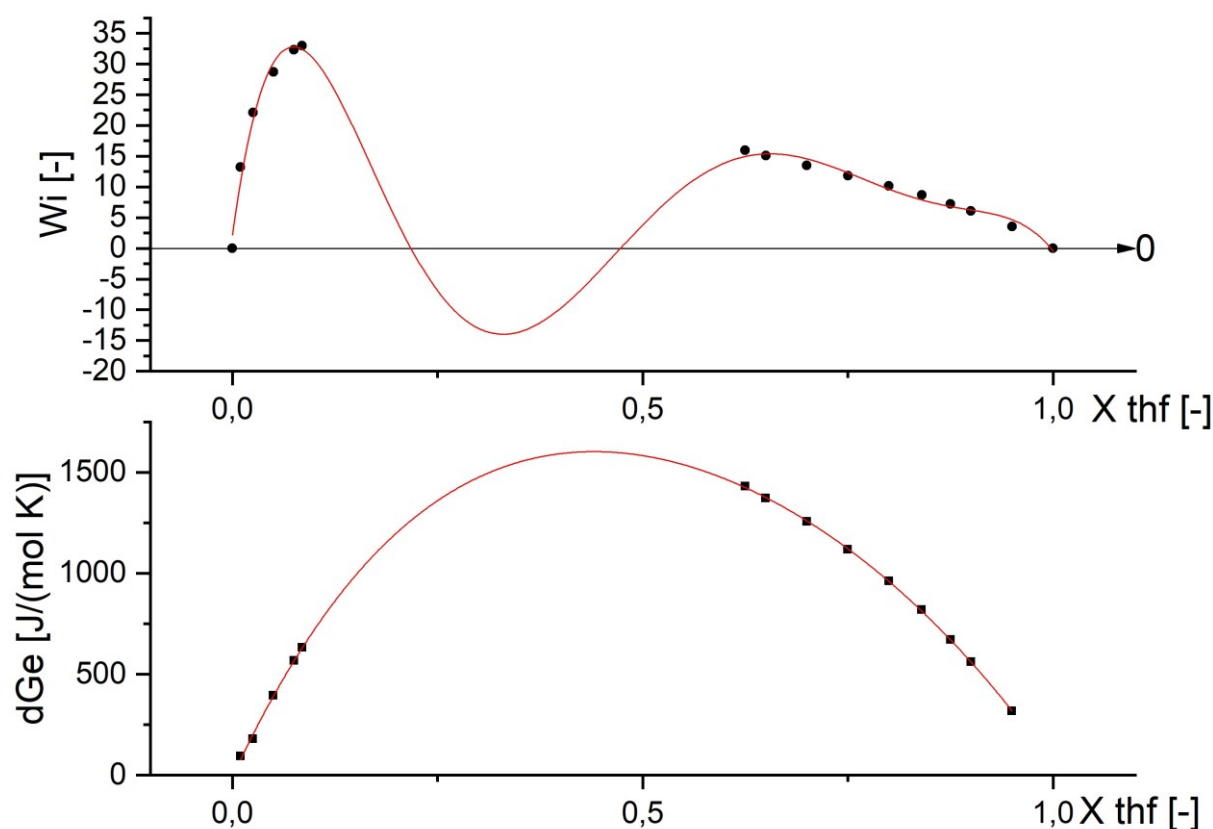


5.1. ábra A magasabb fokú illesztett görbe néha hullámozik a pontok körül

Ezt két módszerrel lehet kivédeni. Vagy elhagyjuk a 0 és 1 pontokhoz hozzáadott értékeket az ábrázolásból vagy az adott pontsor által lefedett területet numerikus integrálással jellemezzük. Az első módszert akkor érdemes használni ha az integrálás határai közelében is van elég pontunk, így a 0 és az első adatpont valamint az utolsó adatpont és 1 között lévő terület elhanyagolható lesz. Ez a két területérték utólag 3 területekkel is közelíthető, így megoldható az, hogy az első esetben a két végpont nélkül illesszünk polinomot, integráljuk azt a végpontok közt, majd a háromszögek területét hozzáadjuk. A numerikus integrálásnál minden esetben érdemes számolni a háromszögek területével.

5.1.2 Nem homogén adatsor

A numerikus integrálásnak más haszna is van. Ha olyan adatsort kell jellemezni, ahol csak szakaszokra van mérési adat, akkor ezekre magasfokú polinomot nem tudunk illeszteni. Különben az **5.2. ábra** felső diagramjához hasonló görbeillesztés tapasztalható.

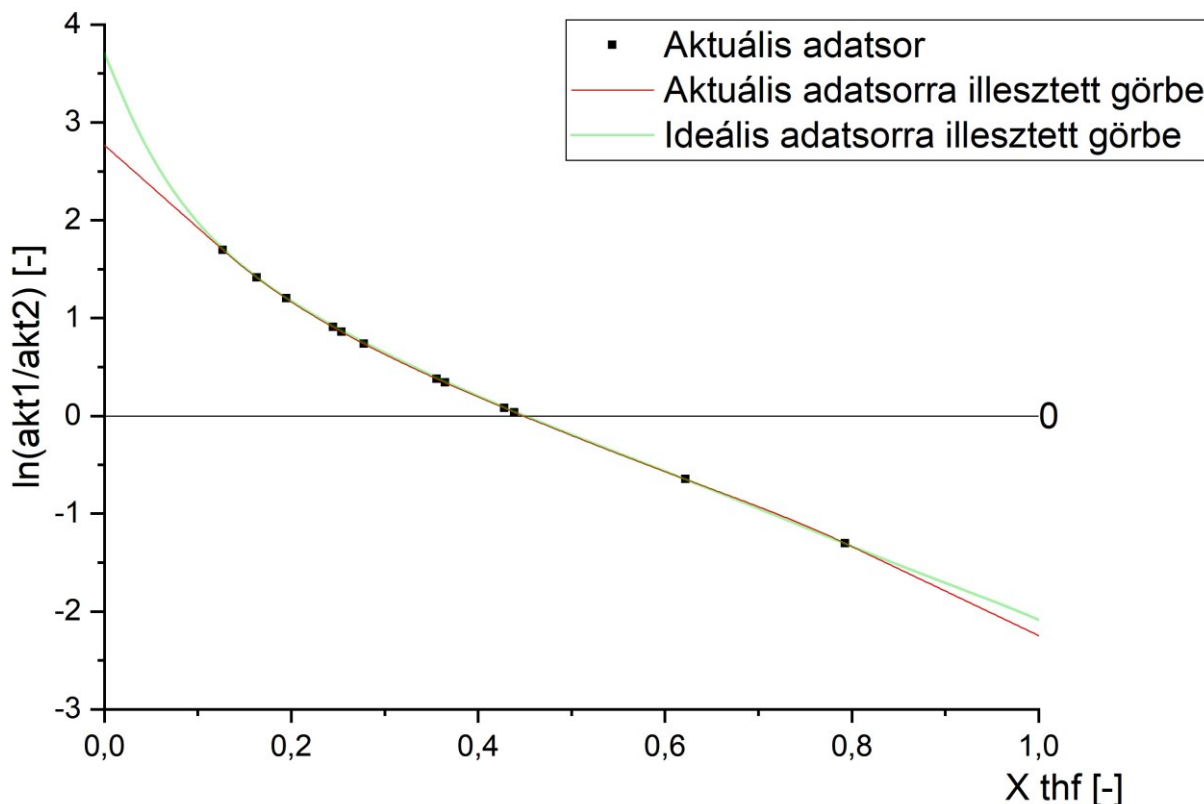


5.2. ábra Szakaszos adatsor görbeillesztései

Ilyenkor sajnos nem várható a valóshoz közeli végeredmény, de közelíteni numerikus trapézintegrálással célszerű. A módosított Herington teszthez szükség van ΔG_m^E -re, amit jelen esetben az adatsorból való maximális érték kiválasztása meg sem közelít. Ilyenkor az adatsorra célszerű görbét illeszteni és a görbének a 0 és 1 közötti szakaszán maximumot keresni.

5.1.3 Összetétel tartomány végein hiányos adatsor

Abban az esetben, ha az adatsor a móltört tartomány 0 és 1 pontjai közelében nem tartalmaz mért adatot, akkor szinte az összes bemutatott tesztnél jelentős pontatlanság lép fel.



5.3. ábra Végein hiányos adatsorra és egy „ideális” adatsorra illesztett görbék

Az **5.3. ábra** a Herington teszthez tartozó egyik görbét mutatja. Itt konkrétan az első adat 0,1 felett, az utolsó 0,8 móltört alatt van. Görbeillesztésnél az algoritmus nagymértékben veszi figyelembe azt, hogy az utolsó végső szakaszon milyen volt a meredekség. A mi anyagpárunkra jellemző, hogy nagyjából 0,1 móltört alatt a meredekség hirtelen megnő. Így az ábrán is jól látszik, hogy az extrapolált rész nagymértékben tért el egy ideális elegy képétől. Ez a területekben is jelentős eltérést okoz, amely befolyásolhatja a teszt végkimenetelét.

5.2 Eredmények

5.2.1 THF-Víz

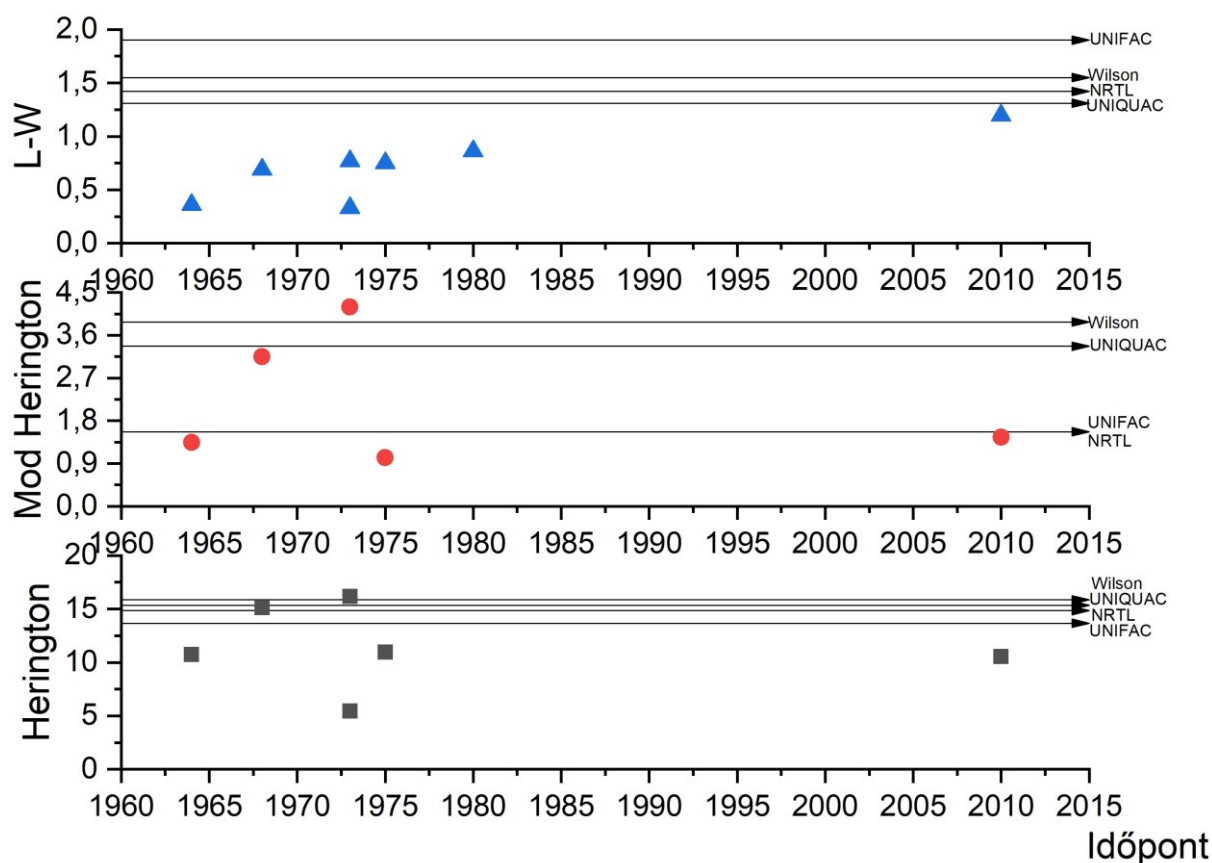
Időpont	Adat	Herington	abs(D-J)	Mod Herington	abs(D-J)	L-W	D
1968	Data1 ^[27]	HAMIS	15,1076	IGAZ	3,144417	IGAZ	0,691521
2010	Data2 ^[32]	HAMIS	10,54613	IGAZ	1,449493	IGAZ	1,197429
1973	Data3 ^[33]	HAMIS	16,17636	IGAZ	4,192026	IGAZ	0,331579
1964	Data4 ^[34]	HAMIS	10,71288	IGAZ	1,339584	IGAZ	0,361604
1973	Data5 ^[35]	HAMIS	5,463479	HAMIS	25,59918	IGAZ	0,769623
1975	Data6 ^[36]	HAMIS	10,95141	IGAZ	1,021024	IGAZ	0,75055
1980	Data7 ^[37]	HAMIS	69,67654	HAMIS	81,67595	IGAZ	0,861766
-	NRTL	HAMIS	14,87234	IGAZ	1,56854	IGAZ	1,421065
-	Wilson	HAMIS	15,89047	IGAZ	3,884971	IGAZ	1,548659
-	UNIQUAC	HAMIS	15,33943	IGAZ	3,365367	IGAZ	1,309116
-	UNIFAC	HAMIS	13,68805	IGAZ	1,56854	IGAZ	1,899515

5.1. táblázat THF-Víz elegy adatsorainak és modellek teszteredményei

Az **5.1. táblázat** foglalja össze a THF-Víz elegyek eredményeit. Ezen kívül a felsorolt modellek által generált adatokat is feldolgoztam, amelyeket a ChemCad-ből nyertem. A Herington teszt egyik adatsort sem tekinti konzisztensnek. A módosított Herington teszt mindegyik adatsort elfogadja, kivéve az 5-ös és 7-es adatsorokat. Ezekben az adatsorokban közös, hogy a többihez képest jóval kevesebb adatpontból állnak (10 db alatt), így az **5.1. fejezetben** említett hibafaktorok összessége okozhatta a módosított Herington tesztek eredményeit. Az L-W területteszt mindegyik adatsort konzisztensnek tekinti, azonban a pontteszt jellemzően az adatsorok és modellek 1-es móltörthöz közeli néhány pontját nem fogadta el, kivéve a 3-7-ig terjedő adatsorokat.

Ha a vizsgálatok előtt ellenőrizzük a **4. fejezetben** említett feltételeket, akkor kiderül, hogy a 3. adatsor a tesztek eredményétől függetlenül nem konzisztens, mivel megvizsgálva a víz aktivitásait, azok átlépik az 1-et. Ezen kívül a táblázat feltünteti a tesztek által vizsgált kritériumokat adatsoronként.

A Herington és az L-W teszt egyhangúságából arra is lehet következtetni, hogy a hozzájuk tartozó kritériumok túl szűk, illetve tág voltak.



5.4. ábra Tesztek kritérium értékei adatsorok és modellek esetén (THF-Víz elegy)

Ezeket a kritériumokat az **5.4. ábra** mutatja. A különböző modellek értékeit vízszintes vonal jelöli a diagramokon. Előzetes elvárásaim szerint arra számítottam, hogy az idő előrehaladtával egyre jobb mérések születnek, így egyre jobban megközelítik a modellek kritériumait. Azonban egyrészt nem látni fokozatos változást sehol, másrészt a modellek sem mindig egy érték körül helyezkednek el, ez alól kivétel a Herington teszt.

Az ábrán nincsenek feltüntetve azok az adatpontok, amik feltűnően kilógtak a többi közül, abból a célból, hogy az ábrázolt pontok jól leolvashatóak legyenek. A Herington diagramról a 7. adatsor hiányzik, a módosított Herington diagramról pedig az 5-ös és 7-es.

5.2.2 Acetaldehyd-Etanol

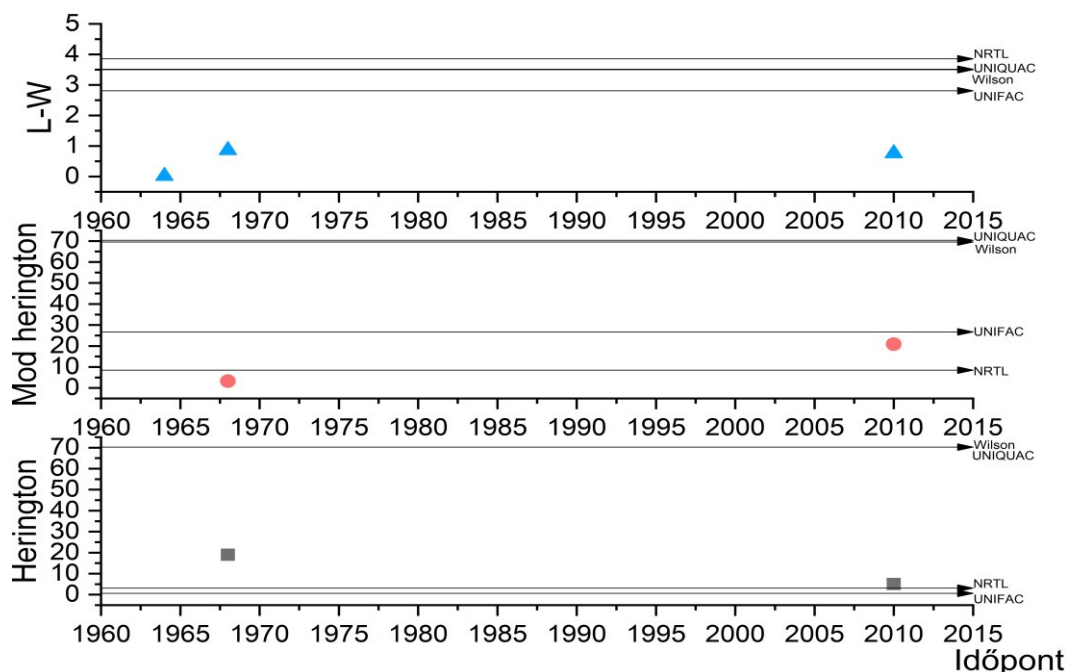
Ennél az elegynél nem lelhető fel annyi adatsor, mint az iparilag jelentősebb THF-Víz esetében.

Időpont	Adat	Herington	abs(D-J)	Mod herington	abs($D-J_m^*$)	L-W	D
1968	Data1 ^[38]	HAMIS	19,02306	IGAZ	3,239186	IGAZ	0,862708
2010	Data2 ^[39]	IGAZ	5,054705	HAMIS	20,83858	IGAZ	0,756814
1973	Data3 ^[40]	-	-	-	-	-	-
1964	Data4 ^[41]	-	-	-	-	IGAZ	0,0139574
-	NRTL	IGAZ	3,089053	IGAZ	8,474856	IGAZ	3,868725
-	Wilson	HAMIS	70,25567	HAMIS	69,51244	IGAZ	3,500523
-	UNIQUEAC	HAMIS	70,25567	HAMIS	70,3494	IGAZ	3,51751
-	UNIFAC	IGAZ	0,659708	HAMIS	26,73435	IGAZ	2,807211

5.2. táblázat Acetaldehyd-Etanol elegy adatsorainak és modellek teszteredményei

A 3-as és 4-es adatsorok használhatatlanok. A 3-ast ábrázolva görbére nem illeszkedő adatpontokat kapunk, így értelmetlen feldolgoznunk. A 4-es adatsor L-W tesztjeit kivéve szintén szóródó adatokat kapunk. Ellenőrizve a **4. fejezetben** leírt feltételeket kiderül, hogy csak a UNIFAC modell teljesíti őket. Ha az 1-es adatsor mérési bizonytalanságaitól eltekintünk, akkor az is elfogadhatónak vehető a feltételek szempontjából.

Sokkal változatosabb eredményeket kaptunk, mint az előző elegy esetében, amit az **5.2. táblázat** mutat. A Herington teszten vegyes az eredmény, mérési adatok és modellek is buktak. Az egyetlen mérési adat amely az előzetes követelményeknek megfelelt, az elbukott a teszten (első adatsor). Az előzetes követelményeknek megfelelt modell (UNIFAC) átment. A módosított Herington teszt az előzetes kritériumok szempontjából, pont a fordított eredményt hozta.



5.5. ábra Tesztek kritérium értékei adatsorok és modellek esetén (Acetaldehyd-Etanol elegy)

A kevés értékelhető mérési adatsor nem könnyíti meg azt, hogy következtetést lehessen levonni, de az **5.5. ábra** jól mutatja, hogy ennél az elegynél szintén kaotikus az egyes eredmények elhelyezkedése mind a mérési adatok, mind a modellezett adatok részéről. A modellek a két Herington teszt esetében két csoportra oszlottak a kritériumok tekintetében, csak az L-W tesztnél voltak nagyjából egységesek. A THF-Víz elegyben itt van a hasonlóság. Itt is minden adatsort elfogadott az L-W teszt, még a 3-as, 4-es nyilvánvalóan rossz adatsorokat is.

6. Összefoglalás

A konzisztencia tesztek értelme abban keresendő, hogy viszonylag kevés mérés és kezdeti állandók felhasználásával el tudjuk dönteni egy adatsorról, hogy a mért értékek a valóságot közelítik-e. Szakdolgozatomban ebből a szempontból vizsgáltam a Herington, módosított Herington és az L-W tesztek használhatóságát.

Két biner elegy adatsorait vizsgáltam meg, melyek a 20. század közepétől egészen napjainkig különböző években lettek le mérve. Elemszámuk is széles skálán mozog. A THF-Víz elegy esetében 7 adatsort, az Acetaldehid-Etanol esetében 4 adatsort vizsgáltam.

A kapott végeredmények elég változatosak mindkét anyagpár esetében, de összességében véve őket az elmondható, hogy egyáltalán nem megbízhatóak. Az L-W teszt anyagtól és az előzetes kritériumoktól függetlenül minden esetben elfogadta az adatsort (nyilvánvalóan rossz adatsor esetében is). A Herington tesztek egyik a THF-Víz esetében csak a kiugróan rossz eredményekre lettek negatívak, másik elegynél vegyes eredmény volt. Általánosságban az is elmondható, hogy egy adatsorra eltérő eredményt adnak a tesztek. Így sajnos a dolgozatomban felvonultatott adatsorok egyikére sem lehet bizonyossággal kimondani, hogy konzisztens.

A konzisztencia teszt egy nagyon jó elképzelés, csak sajnos az elegyek egyes tulajdonságai széles skálán mozognak és ez nagyban függ a bennük lévő komponensektől és azok arányaitól, így nem lehet egyszerű összefüggésekkel és kevés bemeneti paraméterrel átfogó tesztet létrehozni.

A teszteredmény szintén erősen függ attól, hogy az összetétel tartományon, hogyan vannak felvéve az adatsor mérési pontjai. A legjobb ha sűrűn egyenletesen helyezkednek el, szélein még sűrűbben. Ha már valamelyik nem teljesül, akkor eltérő vagy a valóságtól távoli eredményt kapunk.

Tapasztalataim arra engednek következtetni, hogy egy összetett szoftverrel megoldható lenne a pontos tesztek elkészítése. Fontos lenne azonban, hogy ez a program felismerje, hogy mi az aktuális anyagpár és arra specializálódva számítson tovább. Valamint a pontos integrálok érdekében célszerű lenne, ha az összetétel tartományt több részre bontaná és az adatok sűrűségétől függően több különböző szakaszt külön-külön integrálna le görbeillesztéssel, numerikus integrálással vagy akár vegyesen.

Szélsőséges esetben (pl.: nagyon kevés mérési pont) így sem garantálható a pontos eredmény. És ezért egy teszt végeredménye az egyéni mérnöki döntéseken is múlhat. Iparban a dolgozatomban eredményei alapján szívesebben támaszkodnék erőteljesebben egy kipróbált, bevált mérési adatsorra a tesztek elvégzése mellett.

7. Jelölésjegyzék

μ_i	kémiai potenciál
μ^0	standard kémiai potenciál
R	egyetemes gázállandó
T	abszolút hőmérséklet
p	nyomás
p^0	standard nyomás
f	fugacitás
a	aktivitás
γ	aktivitási együttható
x	móltört
p^*	tenzió
ΔV	elegyítési térfogatváltozás
ΔH	elegyítési entalpiaváltozás
ΔG^E	Gibbs-féle többletenergia
A	(3.8.7)-es egyenlet által definiált paraméter
Σ	(3.8.9)-es egyenlet által definiált paraméter
I	(3.8.10)-es egyenlet által definiált paraméter
D	(3.8.17)-es egyenlet által definiált paraméter
J	(3.8.18)-as egyenlet által definiált paraméter
L_i	(3.8.21)-es egyenlet által definiált paraméter
T°	tiszta komponens forráspontja
Δs°	tiszta komponens moláris entrópiaváltozása
Δs	(3.8.23)-as egyenlet által definiált paraméter
ω	(3.8.25)-ös egyenlet által definiált paraméter
W_i	(3.8.21)-es egyenlet által definiált paraméter
Δh°	tiszta komponens moláris entalpiaváltozása
L	(3.8.26)-os egyenlet által definiált paraméter
W	(3.8.26)-os egyenlet által definiált paraméter
D_{LW}	(3.8.27)-es egyenlet által definiált paraméter
$\Lambda_{i/j}$	(3.8.31)-es egyenlet által definiált paraméter
\bar{V}	moláris térfogat

g_{ij}	interakciós paraméter
k	Boltzmann-állandó
α_{ij}	rendezetlenséget kifejező paraméter
τ_{ij}	(3.8.35)-ös egyenlet által definiált paraméter
G_{ij}	(3.8.34)-es egyenlet által definiált paraméter
r	molekula térfogata
R_k	k-adik molekulaszegmens térfogata
q	molekula felszíne
Q_k	k-adik molekulaszegmens felülete
ϕ_i	(3.8.43)-as egyenlet által definiált paraméter
θ_i	(3.8.42)-es egyenlet által definiált paraméter
z	koordinációs szám
l_i	(3.8.47)-es egyenlet által definiált paraméter
ν_{ki}	k típusú szegmensek száma i molekulában
w	(3.8.51)-es egyenlet által definiált paraméter
Γ_k	(3.8.49)-es egyenlet által definiált paraméter
Θ_m	felületi tört
ψ_{mk}	Boltzmann-faktor

Indexek:

ω	3.3. ábra által jelzett koncentráció
a	átlag
m	maximum vagy minimum
max	maximum
min	minimum
$komb$	kombinatorikus rész
rez	reziduális rész
k	szegmensek
n, m	csoportok ($n \neq m$)
i, j	komponensek ($i \neq j$)

8. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom **Dr. Tóth András Józsefnek**, aki rengeteg tippet és hasznos tanácsot adott mind a szakdolgozatommal, mind a szakmai jövőmmel kapcsolatban. A leghasznosabb irodalmakat tőle kaptam, így voltam képes elindulni és feldolgozni a szakdolgozat által felölelt nehéz és sokszor homályos témát.

Továbbá szeretném megköszönni **Havasi Dávidnak** a segítséget, aki a témában való jártasságával és tapasztalatával járult hozzá a szakdolgozat tartalmához a rengetek személyes megbeszélés vagy az email-es konzultációk során.

9. Nyilatkozatok

Témavezetői nyilatkozat szakdolgozat beadhatóságáról

Alulírott **Dr. Tóth András József** témavezető nyilatkozom, hogy **Kovács Péter Pál** (Neptun kódja: **FEH4T3**) *Gőz-folyadék egyensúlyok konzisztencia vizsgálata* című dolgozata a hallgató témavezetésem mellett önállóan készített írásműve és megfelel a BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar szakdolgozat és diplomamunka szabályzatban előírt tartalmi és formai követelményeknek, így a dolgozat beadható.

Kelt, Budapest, 2019. június 1.

Dr. Tóth András József
témavezető

Hallgatói nyilatkozat a dolgozat önálló tevékenységéről

Alulírott **Kovács Péter Pál** hallgató (Neptun kód: **FEH4T3**) nyilatkozom, hogy a ***Gőz-folyadék egyensúlyok konzisztencia vizsgálata*** című dolgozatom készítése során betartottam a szerzői jogról szóló 1999. évi LXXVI. tv. szabályait, valamint a BME TVSZ és a BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kara által előírt, a dolgozat készítésére vonatkozó szabályokat, különösen a hivatkozások és idézések tekintetében.

Tudomásul veszem, hogy szakdolgozat esetén plágiumnak/szerzői jogsértésnek számít:

- szó szerinti idézet közlése idézőjel és hivatkozás megjelölése nélkül;
- tartalmi idézet hivatkozás megjelölése nélkül;
- más szerző publikált gondolatainak saját gondolatként való feltüntetése.

Tudomásul veszem, hogy a dolgozatban közölt módszerek, eredmények a kutatásban, fejlesztésben résztvevő kutatók és intézmények/cégek közös szellemi tulajdonát képezik, ezek hasznosítása, publikálása, csak az összes érintett egyetértésével történhet meg.

Kijelentem továbbá, hogy a dolgozat készítése során a konzulenszt, illetve a témavezetőt nem tévesztettem meg.

Kelt, Budapest, 2019. június 1.

Kovács Péter Pál

hallgató

10. Irodalomjegyzék

1. Hajnal, Á. *Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar TDK dolgozat.* (2016).
2. Tamir, A., Apelblat, A. & Wagner, M. A new device for measuring isothermal vapor - liquid equilibria. *Fluid Phase Equilib.* (1981). doi:10.1016/0378-3812(81)85007-8
3. Shimawaki, S., Fujii, K. & Higashi, Y. Precise Measurements of the Vapor-Liquid Equilibria (VLE) of HFC-32/134a Mixtures Using a New Apparatus. *Int. J. Thermophys.* (2002). doi:10.1023/A:1015407205188
4. Farkas, T., Vatai, G. & Cséfalvay, E. *Vegyipari műveletek II . Anyagátadó műveletek és kémiai reaktorok.* (2012).
5. Goldman, M., Fraenkel, D. & Levin, G. *A Zeolite / Polymer Membrane for Separation of Ethanol-Water Azeotrope.*
6. Hunter, S. E., Ehrenberger, C. E. & Savage, P. E. Kinetics and mechanism of tetrahydrofuran synthesis via 1,4-butanediol dehydration in high-temperature water. *J. Org. Chem.* (2006). doi:10.1021/jo061017o
7. Lee, J., Cho, J., Kim, D. M. & Park, S. Separation of tetrahydrofuran and water using pressure swing distillation: Modeling and optimization. *Korean J. Chem. Eng.* (2011). doi:10.1007/s11814-010-0467-1
8. Xu, S. & Wang, H. A new entrainer for separation of tetrahydrofuran-water azeotropic mixture by extractive distillation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* (2006). doi:10.1016/j.cep.2006.02.001
9. Zhang, Z. G. *et al.* Entrainer selection for separating tetrahydrofuran/water azeotropic mixture by extractive distillation. *Sep. Purif. Technol.* (2014). doi:10.1016/j.seppur.2013.10.051
10. Li, S., Tuan, V. A., Noble, R. D. & Falconer, J. L. Pervaporation of water/THF mixtures using zeolite membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2001). doi:10.1021/ie010140x
11. Avgouropoulos, G., Oikonomopoulos, E., Kanistras, D. & Ioannides, T. Complete oxidation of ethanol over alkali-promoted Pt/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **65**, 62–69 (2006).
12. Bosso, A. & Guaita, M. Study of some factors involved in ethanal production during alcoholic fermentation. *Eur. Food Res. Technol.* **227**, 911–917 (2008).

13. Zhu, D. *et al.* Geometric Structures of Associating Component Optimized toward Correlation and Prediction of Isobaric Vapor – Liquid Equilibria for Binary and Ternary Mixtures of Ethanal, Ethanol, and Ethanoic Acid. (2013).
14. Ethanol (Alcohol) Metabolism: Acute and Chronic Toxicities. Available at: <https://themedicalbiochemistrypage.org/ethanol-metabolism.php>. (Accessed: 28th May 2019)
15. Warner, R. J. *et al.* Process for separating acetaldehyde from ethanol-containing mixtures. *United States Pat.* **2**, (2014).
16. Gyula, T. *Fizikai kémia i. kémiai termodinamika*. (2011).
17. Wisniak, J. The Herington Test for Thermodynamic Consistency. *Ind. Eng. Chem. Res.* (1994). doi:10.1021/ie00025a025
18. Wisniak, J., Apelblat, A. & Segura, H. An assessment of thermodynamic consistency tests for vapor-liquid equilibrium data. *Phys. Chem. Liq.* (1997). doi:10.1080/00319109708030571
19. Wisniak, J. A New Test for the Thermodynamic Consistency of Vapor-Liquid Equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Res.* (1993). doi:10.1021/ie00019a030
20. Wisniak, J., Ortega, J. & Fernández, L. A fresh look at the thermodynamic consistency of vapour-liquid equilibria data. *J. Chem. Thermodyn.* **105**, 385–395 (2017).
21. Wilson, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 127–130 (1964).
22. Dávid Havasi, D. & Mika, L. T. *Separation studies on mixtures generated in biomass conversion*.
23. Hristova, M., Donchev, T., Kolev, D., Baloch, I. & Georgiev, H. Parameter'S Estimate in Wilson Equation. *Int. Electron. J. Pure Appl. Math.* **7**, (2015).
24. Rév, E. *Folyamattan - I. Modellezés*. (2014).
25. Renon, H. & Prausnitz, J. M. Estimation of parameters for the nrtl equation for excess gibbs energies of strongly nonideal liquid mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **8**, 413–419 (1969).
26. Prausnitz, J. M. & Abrams, D. S. Statistical thermodynamics of liquid mixtures : A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* **21**, 116–128 (1975).
27. Shnitko, V. . & Kogan, V. . Liquid-Vapor Equilibrium in the Systems Tetrahydrofuran-Water and Tetrahydrofuran-Ethylene Glycol and a Method for Dehydration of Tetrahydrofuran. *J. Appl. Chem. USSR* **41**, 1236–1242 (1968).

28. Scott, D. W. Tetrahydrofuran: vibrational assignment, chemical thermodynamic properties, and vapor pressure. *J. Chem. Thermodyn.* **2**, 833–837 (1970).
29. Bridgeman, O. C. & Aldrich, E. W. Vapor Pressure Tables for Water. *J. Heat Transfer* 279–286 (1964).
30. Wisniak, J. A New Test for the Thermodynamic Consistency of Vapor-Liquid Equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 1531–1533 (1993).
31. Zhao, L., Ni, N. & Yalkowsky, S. H. A modification of Trouton's rule by simple molecular parameters for hydrocarbon compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 324–327 (1999).
32. Xie, Q., Wan, H. & Guan, G. H. Isobaric vapor-liquid equilibrium for tetrahydrofuran-water-n-hexane system. *Huaxue Gongcheng* **38**, 61–64 (2010).
33. Pinder, K. L. Activity of Water in Solution with Tetrahydrofuran. *J. Chem. Eng. Data* **18**, 275–277 (1973).
34. Cigna, R., Sebastiani, E. & Chim, A. Liquid-vapor equilibrium of the tetrahydrofuran - water system at atmospheric pressure. *Ann. di Chim.* **54**, 1048 (1964).
35. Hayduk, W., Laudie, H. & Smith, O. H. Viscosity, Freezing Point, Vapor-Liquid Equilibria and Other Properties of Aqueous-Tetrahydrofuran Solutions. *J. Chem. Eng. Data* **18**, 373–376 (1973).
36. Sada, E., Morisue, T. & Miyahara, K. Salt Effects on Vapor-Liquid Equilibrium of Tetrahydrofuran-Water System. *J. Chem. Eng. Data* **20**, 283–287 (1975).
37. Lampa, J., Matous, J., Novak, J. P. & Pick, J. Liquid-vapour and liquid-liquid equilibria in the tetrahydrofuran(1) + n- hexane(2) + water(3) system. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **45**, 1159 (1980).
38. Sun, H., Liu, C., Geng, Z., Lu, Y. & Chen, Y. Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Three Binary Systems of Acetaldehyde + Ethanol, Ethyl Acetate, 1-Butanol at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data* **62**, 2136–2142 (2017).
39. Zhu, D.; Gao, D; Zhang, H.; Winter, B.; Lucking, P.; Sun, H.; Guan, H.;Chen, H.; Shi J.; *J. Chem. Eng. Data* **58**, 41–47 (2013).
40. Heitz, J. E. & Am. J., E. V. Measurement of Vapor-Liquid Equilibria for Acetaldehyde-Ethanol-Water Mixtures. *Am. J. Enol. Vitic.* **11**, 19–29 (1960).
41. Suska, J. Phase equilibria in binary systems containing acetaldehyde. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **44**, 1852–1856 (1979).