P. 3346 82

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

CHEMIA

Z. 104 GLIWICE 1982

P 3346 82 POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYTY NAUKOWE Nr 724

JERZY PIOTROWSKI

MODEL TERMODYNAMICZNY PROCESU SYNTEZY MOCZNIKA

1982

OPINIODAWCA

Prof. dr inż. Stanisław Bursa

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Wiesław Gabzdyl (redaktor naczelny), Genowefa Bieńkiewicz (redaktor działu), Elżbieta Stinzing (sekretarz redakcji)

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Roma Łoś

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0372-9494

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

 Nakł. 180-+85
 Ark. wyd. 5,8
 Ark. druk. 5.75
 Papier drukowy kl. V, 70x100, 70 g

 Oddanodo druku 19.05.1982
 Podpis. do druku 2.07.1982
 Druk ukończ. w sierpniu 1982

 Zamówienie 490|82
 B-24
 Cena zł 15,--

Skład, fotokopie, druk i oprawę wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

10 1 + 1 | 1-

SPIS TRESCI

C++

| | | 011. |
|-----|--|------|
| Syr | mbole | 5 |
| 4 | Worowadzenie | 7 |
| ±. | | |
| | 1.1. Aktualny stan wiedzy w zakresie statyki procesu syntezy morznika | 7 |
| | 1.2. Przedmiot i cel pracy | 12 |
| | | |
| 2. | Podstawy teoretyczne modelu | 13 |
| | 2.1. Założenia podstawowe | 13 |
| | 2.2. Bilans stechiometryczny procesu syntezy mocznika | 15 |
| | 2.3. Równowaga chemiczna | 16 |
| | 2.4. Równowaga fazowa | 19 |
| | 2.5. Podsumowanie | 25 |
| _ | | |
| 3. | Wyniki doświadczeń i obliczenia | 26 |
| 4. | Termodynamiczna charakterystyka równowag fazowych | 29 |
| | 4.1. Współczynniki aktywności 🐒 | 29 |
| | 4.2. Skład równowagowy fazy gazowej | 32 |
| | 4.3. Climienie równowagowe | 32 |
| | 4.4. Współczynniki aktywności ciśnieniowej | 41 |
| | 4.5. Entalpia mieszania w fazie gazowej | 44 |
| | 4.6. Entalpie parowania | 48 |
| | | |
| 5. | Termodynamiczna charakterystyka równowag chemicznych | 51 |
| | 5.1. Współczynniki aktywności ułamkowej | 51 |
| | 5.2. Zgodność termodynamiczna wyników | 54 |
| | 5.3. Nadmiarowe funkcje termodynamiczne fazy cácklej | 58 |
| | 5.4. Entalpie mieszania w fazie ciekłej | 59 |
| | 5.5. Entalpie reakcji chemicznych | 61 |
| | 5.6. Przybliżone stałe równowagi chemicznej | 63 |
| | 5.7. Obszar trwałości fazy ciekłej | 64 |
| × - | 5.8. Równowaga procesów strippingowych | 67 |
| 6. | Zakończenie | 74 |
| | | |
| Li | teratura | 78 |
| 6. | | 90 |
| Sti | 1 0 2 0 2 0 1 1 0 2 | 50 |

SYMBOLE

- stosunek molowy NH₃/CO₂ w fazie ciekłej
- a aktywność ułamkowa składnika fazy ciekłej
- Di aktywność ciśnieniowa składnika fazy gazowej
- b stosunek molowy $H_2^{0/C0_2}$ w fazie ciekłej
- D stopień napełnienia
- f współczynnik aktywności ciśnieniowej
- F_n suma moli reagentów
- G potencjał termodynamiczny (entalpia swobodna)
- Δg potencjał termodynamiczny reakcji
- H entalpia
- Ah entalpia reakcji
- K_a termodynamiczna stała równowagi
- K_x przybliżona stała równowagi
- k, stała równowagi fazowej
- L stosunek molowy NH₃/CO₂ w układzie
- L_p entalpia parowania
- n liczba moli
- p ciśnienie
- P. Ciśnienie cząstkowe
- 9 funkcja współczynników aktywności ułamkowej
- R stała gazowa
- S entropia
- t ťemperatura ^OC
- T temperatura bezwzględna K
- W stosunek molowy $H_20/C0_2$ w układzie
- 🕱 analityczny ułamek molowy w fazie ciekłej
- * ułamek molowy w fazie ciekłej
- y ułamek molowy w fazie gazowej

Z - współczynnik ściśliwości

o; - stopień przemiany w fazie ciekłej

🐐 – współczynnik aktywności ułamkowej

🐒 – pomocniczy współczynnik aktywności

 ϑ_i - współczynnik stechiometryczny

14. - potencjał chemiczny.

INDEKSY DOLNE

A - amoniak

D - dwutlenek węgla

K - karbaminian amonowy

M - mocznik

W - woda

j – liczba reakcji niezależnych

o - stan początkowy

k - stan krytyczny

r - wartość zredukowana

m - mieszanina

INDEKSY GÓRNE

c - faza ciekła

g - faza gazowa

0 - stan substancji czystej

e - stan standardowy

e - wartość doświadczalna

d - stan doskonały

m - funkcja mieszania

E - funkcja nadmiarowa

1. WPROWADZENIE

1.1. Aktualny stan wiedzy w zakresie statyki procesu syntezy mocznika

Synteza mocznika z amoniaku i dwutlenku węgla stanowi jeden z najtrudniejszych pod względem interpretacji termodynamicznej i kinetycznej procesów chemicznych. Dlatego też statyka tego procesu nie jest do chwili obecnej jednoznacznie i wyczerpująco opisana. Ma to bezpośredni związek ze szczególnymi właściwościami tego procesu oraz samego układu mocznikowego.

1. Proces syntezy mocznika przebiega w obszarze wysokich temperatur (440-480 K) i ciśnień (10-30 MPa), w układzie dwufazowym ciecz-gaz, co przy niskich stopniach napełnienia układu (D < 800 kg/m³) powoduje silny wpływ rozdziału fazowego reagentów na stan równowagi chemicznej w fazie ciekłej. Skład substratów, wyrażony stosunkami molowymi składników nieza-leżnych (amoniaku, dwutlenku węgla i wody nadmiarowej)

$$\frac{NH_3}{CO_2} = L \qquad \frac{H_2O}{CO_2} = W$$
(1.1)

zachowany jest jedynie w odniesieniu do całego układu i może różnić się znacznie od odpowiednich stosunków w fazie ciekłej

$$\left(\frac{NH_3}{CO_2}\right)^c = a \qquad \left(\frac{H_2O}{CO_2}\right)^c = b \qquad (1.2)$$

Zgodnie z regułą faz, parametrami stanu układu mocznikowego są wielkości: T. L. W. D. natomiast parametrami stanu procesu syntezy mocznika są wyłącznie wielkości: T. a. b [1].

2. W układzie mocznikowym występują nietypowe zjawiska fizykochemiczne, jak np.: ekstremalny przebieg krzywej równowagi procesu syntezy mocznika, ekstremalna zależność ciśnienia równowagowego od nadmiaru amoniaku (parametru a), właściwości krytyczne układu oraz punkty azeotropowe [2-6]. Ponadto obie fazy układu wykazywać mogą znaczne odstępstwa od własności roztworów doskonałych.

3. Synteza mocznika z amoniaku i dwutlenku węgla jest procesom złożonym, obejmującym właściwe reakcje syntezy i dehydratacji kerbaminianu amo-

- 6 -

nowego orez szereg skomplikowanych reakcji ubocznych, np. tworzenia biuretu, triuretu itp. [7, 8].

- 8 -

4. Z powodu braku możliwości analitycznego rozróżnienia dwutlenku węgla od karbaminianu amonowego w fazie ciekłej, niemożliwe jest także bezpośrednie wyznaczenie rzeczywistego składu tej fazy na drodze doświadczalnej.

Fakty te poważnie ograniczają stosowanie klasycznych metod termodynamiki chemicznej do opisu statyki procesu syntezy mocznika i powodują w poracowaniu danych doświadczalnych przewagę ujęć empirycznych, opartych na stosowaniu metody analizy regresji, bez szczegółowej analizy termodynamicznej samego procesu syntezy.

Modele stechiometryczne fazy ciekłej

Podane w literaturze sposoby opisu statyki procesu syntezy mocznika zróżnicować można w zależności od przyjętego modelu stechiometrycznego reakcji chemicznych zachodzących w fazie ciekłej.

Model Frejacquesa [9] oparty jest na założeniu, że faza ciekła układu mocznikowego składa się z amoniaku (A), dwutlenku węgla (D), mocznika (M) 1 wody (W), a proces syntezy opisuje bezpośrednio równanie

$$2NH_3 + CO_2 = NH_2CONH_2 + H_2O$$
 (1.3)

Prowadzi to do pojęcia tzw. "pozornej stałej równowagi", wyrażonej przez analityczne a nie rzeczywiste ułamki molowe \bar{x}_4

$$K_{\rm F} = \frac{\bar{x}_{\rm M} \cdot \bar{x}_{\rm W}}{\bar{x}_{\rm A}^2 \cdot \bar{x}_{\rm D}},\tag{1.4}$$

przy czym

$$\bar{x}_{A} + \bar{x}_{D} + \bar{x}_{M} + \bar{x}_{W} = 1$$
 (1.5)

Stała K_F nie spełnia prawa van't Hoffa [3, 10, 11] i stęd mimo pewnego znaczenia praktycznego (jest podstawą znanego nomogramu Frejacquesa) nie może być stosowana w przypadku analizy termodynamicznej rozważanego procesu.

Model Jefremowej [12] zakłada, że w fazie ciekłej dwutlenek węgla występuje tylko w formie karbaminianu amonowego (K), a proces syntezy opisuje równanie

$$NH_2COONH_4 = NH_2CONH_2 + H_2O \qquad (1.6)$$

oraz oparta na nim "pozorna stała równowagi"

$$S_{\rm J} = \frac{\overline{x}_{\rm M} - \overline{x}_{\rm W}}{\overline{x}_{\rm K}}, \qquad (1.7)$$

Drzy czym

$$\bar{\mathbf{x}}_{\mathsf{A}} + \bar{\mathbf{x}}_{\mathsf{K}} + \bar{\mathbf{x}}_{\mathsf{M}} + \bar{\mathbf{x}}_{\mathsf{W}} = 1 \tag{1.5}$$

Stała K₃ spełnia prawo van't Hoffa, mimo to nie umożliwia dokładnego obliczenia równowagowego stopnia przemiany CO₂ w fazie ciekłej [9. 10. 13].

Model Kawasumiego [3, 14] oparty jest na rzeczywistym składzie fazy ciekłej i uwzględnia postęp dwóch niezależnych reakcji chemicznych

$$2NH_3 + CO_2 = NH_2COONH_4.$$
(1.9)

$$NH_2COONH_4 = NH_2CONH_2 + H_2O,$$
 (1.10)

których równowagę opisuja termodynamiczne i przybliżone stałe równowaci:

$$K_{a1} = \frac{a_K}{a_A^2 + a_D}$$
 $K_{x1} = \frac{x_K}{x_A^2 + x_D}$, (1.11)

$$K_{B2} = \frac{a_{M} \cdot a_{W}}{a_{K}}$$
 $K_{X2} = \frac{x_{M} \cdot x_{W}}{x_{K}}$, (1.12)

przy czym

$$x_A + x_D + x_K + x_M + x_W = 1$$
 (1.13)

Reakcje (1.9) i (1.10) są reakcjami następczymi, stad proces sumaryczny opisuje równanie (1.3), dla którego

$$K_{a3} = K_{a1} \cdot K_{a2} \quad K_{x3} = K_{x1} \cdot K_{x2}$$

Pomimo niemożności bezpośredniego wyznaczenia wartości stałych K_{x1} – – K_{x3}, model Kawasumiego jest poprawny pod względem formalnym i stanowi podstawę analizy termodynamicznej procesu syntezy mocznika.

Półempiryczne metody wyznaczania rzeczywistego składu fazy ciekłej. zgodnie z równaniem (1.13), przedstawione zostały przez Kawasumiego [14] i Lemkowitza [3]. Ich wyniki sa jednak znacznie zróżnicowane [15], dlate-

go też problem ten należy traktować jako otwarty. W pracy [15] podano własne ujęcie tego zagadnienia, wykorzystane w tych rozważaniach.

- 10 -

Równowaga ciecz-para

W procesie syntezy mocznika istotne znaczenie posiada równowaga fazowa typu ciecz-para. Równowaga ta stanowiła przedmiot badań doświadczalnych wielu autorów, jednak ich wyniki opisywane są zwykle w sposób empiryczny, uwzględniający jedynie wpływ parametrów T, L, W, D lub T, a, b na wartość ciśnienia równowagowego i skład fazy gazowej układu.

Z obszernych danych literaturowych na uwagę zasługują jedynie prace Kuczeriawego i Gorłowskiego [5, 16-20] oraz Lamkowitza i van den Berga [3, 4, 6, 7, 21, 22, 23, 69]. Dane te, dotyczące głównie ciśnienia równowagowego, często nie odznaczają się jednak wysoką dokładnością i nie opisują poprawnie rzeczywistego charakteru równowagi fazowej układu mocznikowego [3].

Dane doświadczalne, obejmujące skład równowagowy fazy gazowej, podane zostały w zasadzie jedynie przez Kawasumiego [24-27] i to w ograniczonym zakresie parametrów (a = 2-3, b = 0-1, t = 140-180°C).

Półempiryczne metody obliczeniowe równowagi ciecz-para układu mocznikowego podane zostały przez trzech autorów.

Metoda van Krevelena-Wičara [28, 29] oparta jest na powiązaniu równowag fazowych z równowagami jonowymi w fazie ciekłej i obejmuje zakres temperatury i składu fazy ciekłej, nie odpowiadający równowadze procesu syntezy mocznika a jedynie ekspansji roztworów posyntezowych. Metoda ta daje wyniki nieadekwatne do danych doświadczalnych, a jej modyfikacja [30] nieznacznie zwiekszyła dokładność obliczeń.

Metoda Kuczeriawego [31] (oparta na modelu Jefremowej) jest niedokładna i zawiera wiele błędów matematycznych [3, 30]. Jej modyfikacja, oparte na modelu Frejacquese, pozwoliła jednak na znaczne zwiększenie dokładności obliczeń [30].

Metoda Lemkowitza [3] (oparta na modelu Kawasumiego) uwzględnia następujące równowagi fazowe lotnych składników układu:

NH₃ = NH₃^g (1.15)

 $co_2^c = co_2^g$ (1.16)

 $H_2 0^c = H_2 0^g$ (1.17)

Równowagę reakcji (1.15) i (1.17) opisano równaniem Raoulta, natomiast równowagę reakcji (1.16) - równaniem Henry'ego, uzyskując ostatecznie wyrażenie: $p = p_A^0 \cdot x_A + p_W^0 \cdot x_W + H_D \cdot x_D$ (1.18)

Wyniki obliczeń w zakresie: t = $140-200^{\circ}$ C, a = 2,4-6, b = 0. odpowiadały stosunkowo dobrze danym doświadczalnym Lemkowitza [4, 7] oraz Kawasumiego [24-27].

- 11 -

Metoda ta stanowi stosunkowo najbardziej racjonalnę metodę obliczeniomę, gdyż oparta jest na poprawnym modelu stechiometrycznym fazy ciekłej, posiada jednak poważne ograniczenia:

1. Stosowane w obliczeniach wartości stałych: $K_{\chi\bar{J}},\,p_A^0$ i H_D posiadają czysto empiryczny charakter, a nie są obliczone na podstawie danych standardowych.

2. Stosowane w obliczeniach wartości równowagowego stopnia przemiany dwutlenku węgla szacowane są na oodstawie nomogramu Mavrowića [32], który nie opisuje poprawnie równowagi chemicznej w fazie ciekłej [33].

3. Oszacowana przez autora stała przybliżona K_{x3} zależy istotnie od składu fazy ciekłej, a obliczona na tej podstawie entalpia reakcji (1.3) nie odpowiada standardowej entalpii tej reakcji [3].

4. W obliczeniach przyjęto bez uzasadnienia spełnianie przez obie fazy układu praw roztworów doskonałych.

Ograniczenia te powiększają empiryczny charakter metody Lemkowitza, uniemożliwiając przeprowadzenie na tej podstawie szczegółowej analizy termodynamicznej równowag ciecz-para oraz równowag chemicznych w fazie ciekłej.

Przedstawione ostatnio przez Lemkowitza próby interpretacji równowag fazowych w układzie mocznikowym [6, 21, 22, 69] dotyczą głównie charaktaru zależności ciśnienia równowagowego od temperatury oraz składu fazy ciekłej. Rozważania te nie obejmują jednak ilościowej analizy termodynamicznej procesu syntezy mocznika oraz własności termodynamicznych obu faz układu i nie prowadzą do metody obliczeniowej wykraczającej poza opisaną uprzednio [3].

Obszerne badania doświadczalne nad statyką procesu syntezy mocznika, prowadzone są od 1971 r. w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej, w zespole kierowanym przez prof. J. Szarawarę. Uzyskane początkowo dane doświadczalne stanowiły podstawę pracy doktorskiej autora [2], której temat obejmował zagadnienia statyki układu NH₃-CO₂-H₂O-mocznik. Otrzymane tu wyniki, odpowiednio rozwinięte i uzupełnione o nowy zbiór danych doświadczalnych, opublikowano w monografii "Problemy statyki i kinetyki procesu syntezy mocznika", wydanej w postaci Zeszytu Naukowego Politechniki Śląskiej [34]. Monografia ta zawiera szereg publikacji, omawiających podstawowe problemy statyki chemicznej procesu syntezy mocznika, w których zaprezentowano wyniki doświadczalne i próby ich interpretacji. Mają one jednak charakter ogólny i nie obejmujac zagadnień - 12 -

Priedmiot i cel pracy

Dejmuje całokształt zagadnień analizy termodynamicznej układu mocznikowego, w szczególności procesu syntezy mocznika z amoniaku i dwutlanku wędla. Stanowi ona kontynuację opublikowanych już prac i wnosi nowe koncepcje poznawcze w fenomenologiczne ujęcie tych problemów.

Istota pracy jest ogólne ujęcie ustalających się w procesie syntezy mocznika i powiązanych ze sobą równowag chemicznych i fazowych. w sposób jednolity i spójny termodynamicznie.

Ze względu na opisane wcześniej obiektywne trudności, wynikające ze szczególnych własności układu mocznikowego, przedstawiona analiza termodynamiczna oparta jest z konieczności na odpowiednich założeniach wyjściowych, a zależności wynikowe wymagają niezbędnego uzupełnienia danymi doświadczalnymi.

Celem pracy jest podanie uzasadnionego teoretycznie i zweryfikowanego doświadczalnie modelu termodynamicznego procesu syntezy mocznika, umożliwiającego nie tylko jakościową, ale również ilościową interpretację rozważanych równowag chemicznych i fazowych. Przedstawiona praca stanowi własne ujęcie bełnej problematyki statyki procesu syntezy mocznika i umożliwia równocześnie odpowiednie obliczenia projektowe, w czym leży jej poznawcze jak też praktyczne znaczenie.

Otrzymane w tych rozważaniach wyniki mają również istotne znaczenie dla analizy kinetycznej orocesu syntezy mocznika i pozwalają na zastosowanie do opisu szybkości tego procesu modeli kinetycznych opartych na prawie działania mas.

2. PODSTAWY TEORETYCZNE MODELU

W punkcie tym w sposób uporządkowany przedstawiono podstawowe założenia i informacje, na których oparto model termodynamiczny rozważanego procesu. Część tych informacji, a w szczególności: bilans stechiometryczny procesu, teoretyczne krzywe równowagi oraz wyznaczanie rzeczywistego składu fazy ciekłej, stanowią wnioski z opublikowanych wcześniej prac [15,33, 35]. Zagadnienia te przedstawiono jednak skrótowo w tej pracy, w celu zachowania ciągłości rozważań i stworzenia jednolitej formy modelu matematycznego procesu.

2.1. Założenia podstawowe

1. Liczba faz w układzie f = 2

- faza ciekła i faza gazowa (obie fazy posiadają własności roztworów rzeczywistych).

2. Liczba składników układu s = 5

 - amoniak, dwutlenek węgla, woda, mocznik, karbaminian amonowy (w rozważaniach pomija się obecność produktów reakcji termicznego rozkładu mocznika).

3. Reakcje chemiczne zachodzące w układzie:

$$2NH_3 + CO_2 \longrightarrow NH_2COONH_4$$
, (2.1)

$$NH_{2}COONH_{4} = NH_{2}CONH_{2} + H_{2}O, \qquad (2.2)$$

$$2NH_3 + CO_2 = NH_2CONH_2 + H_2O_1$$
 (2.3)

4. Liczba reakcji niezależnych r = 2
- reakcje (2.1) i (2.2)

5. Przemiany fazowe zachodzące w układzie:

$$NH_3^c \longrightarrow NH_3^9$$
 (2.4)

$$co_2^{\circ} = co_2^{\circ}$$
 (2.5)

$$=$$
 H₂0⁹. (2.6)

6. Liczba stopni swobody układu

- 14 -

H_OC

7. Liczba składników niezależnych

$$s = s - r = 31$$
 NH₂, CO₂, H₂O.

W przedstawionych rozważaniach pod pojęciem "woda jako składnik niezależny" należy rozumieć jedynie wodę nadmiarową, a nie wodę całkowitę, tzn. sumę wody nadmiarowej i wytworzonej w reakcji (2.2).

8. Stopnie swobody układu i procesu syntezy mocznika

a) temperatura t ^OC

b) stosunki molowe składników niezależnych w fazie ciekłej

$$\left(\frac{NH_3}{CO_2}\right)^c = a \left(\frac{H_2O}{CO_2}\right)^c = b$$
(2.7)

9. Skład obu faz układu

B) w rozważaniach termodynamicznych

faza ciekła -
$$x_A + x_D + x_K + x_M + x_W = 1$$
 (2.8)

$$B = \frac{x_{A} + 2x_{K} + 2x_{M}}{x_{M} + x_{K} + x_{D}} \qquad b = \frac{x_{W} - x_{M}}{x_{M} + x_{K} + x_{D}} \qquad (2.9)$$

$$faza gazowa - y_A + y_D + y_W = 1$$
 (2.10)

b) w obliczeniach stechiometrycznych związanych z przedstawianiem wyników doświadczeń:

$$\bar{x}_{A} + \bar{x}_{D} + \bar{x}_{M} + \bar{x}_{W} = 1$$
 (2.11)

$$a = \frac{\bar{x}_{A} + 2\bar{x}_{M}}{\bar{x}_{M} + \bar{x}_{D}}$$
 $b = \frac{\bar{x}_{W} - \bar{x}_{M}}{\bar{x}_{M} + \bar{x}_{D}}$ (2.12)

2.2. Bilans stechiometryczny procesu syntezy mocznike [35]

Bilans stechiometryczny oparto na stopniach przemiany σ_1 i σ_2 opisujących postęp reakcji niezależnych (2.1), (2.2) i zdefiniowanych następująco:

$$a_{1}^{r} = \frac{n_{K} + n_{M}}{n_{K} + n_{M} + n_{D}} \qquad a_{2}^{r} = \frac{n_{M}}{n_{K} + n_{M}}$$
(2.13)

Stopień przemiany dwutlenku węgla w fazie ciekżej 🕫 (wyznaczeny doświadczalnie) zdefiniowany jest równaniem:

$$\sigma_{\rm f} = \frac{n_{\rm M}}{n_{\rm K} + n_{\rm M} + n_{\rm D}} = \sigma_{\rm f1} \sigma_{\rm f2} \tag{2.14}$$

Natomiast zgodnie z modelem Frejacquesa otrzymuje się:

$$\sigma = \frac{\bar{x}_{M}}{\bar{x}_{M} + \bar{x}_{D}}$$
(2.15)

Wyrażając skład substratów za pomocę stosunków molowych a i b (2.7) i odnosząc bilans do i mola CO₂ otrzymuje się:

$$F_{on} = n_{oD} + n_{oA} + n_{oW} = 1 + a + b \qquad (2.16)$$

$$F_n = n_A + n_D + n_K + n_M + n_W = 1 + a + b - 20_1 + or$$
 (2.17)

$$x_{A} = \frac{a - 2\phi_{1}}{F_{n}}, \quad x_{D} = \frac{1 - \phi_{1}}{F_{n}}, \quad x_{K} = \frac{\phi_{1} - \phi}{F_{n}}$$

 $x_{M} = \frac{\phi_{L}}{F_{n}}, \quad x_{W} = \frac{b + \phi}{F_{n}}$ (2.18)

Równania (2.17) i (2.18) wyrażają rzeczywisty skład fazy ciekłej układu mocznikowego, natomiast modele Frejacquesa i Jefremowej prowadza do równań bilansowych o jednej zmiennej (0%), wyrażających skład analityczny roztworu i z tego powodu nie mogą stanowić podstawy do rozważań termodynamicznych.

2.3. Równowaga chemiczna

Termodynamiczne stałe równowagi chemicznej

Uwzględniając warunek równowagi reakcji chemicznej

$$\mu_{1}^{c} = \mu_{1}^{c} + RT \cdot \ln a_{1}$$
(2.19)

otrzymuje się:

$$\pi a_{i}^{ij} = \exp\left[-\frac{\Delta \theta_{j}}{RT}\right] = \kappa_{aj}$$
(2.20)

Wyrażenie (2.20) definiuje termodynamiczne stałe równowagi reakcji (2.1): j = 1 oraz (2.2): j = 2.

Po uwzględnieniu wartości standardowych potencjałów termodynamicznych reagentów, podanych przez Sakai, otrzymuje się [2, 35] dla reakcji (2,1)

 $\Delta g_1^{\circ} = -107160 + 218.5 . T J/mol \qquad (2.21)$

$$lg \kappa_{a1} = \frac{5601,750}{1} - 11,42 \qquad (2.22)$$

dla reakcji (2.2)

 $\Delta g_2^{\theta} = 18540 - 9,75 T J/mol$ (2.23)

$$lg K_{a2} = -\frac{969,365}{1} + 0.51$$
 (2.24)

Natomiast dla procesu sumarycznego (2.3)

 $\Delta g_3^* = -88620 + 208,75$. T J/mol (2.25)

$$lg \kappa_{a3} = \frac{4632,385}{T} - 10,91 \qquad (2.26)$$

Teoretyczne krzywe równowagi [35]

Teoretyczne krzywe równowagi, odpowiadające hipotetycznej doskonałej fazie ciekłej, otrzymuje się na podstawie równań (2.17), (2.18) i (2.20), co po uwzględnieniu warunku: a, = x, prowadzi do zależności:

$$K_{a1} = K_{x1} = \frac{(\sigma_{1} - \sigma_{2}) \cdot F_{n}^{2}}{(a - 2\alpha_{1})^{2}(1 - \sigma_{1})}$$
(2.27)

$$K_{a2} = K_{x2} = \frac{\alpha_{f}(b + \alpha_{f})}{(\alpha_{f_{1}} - \alpha_{f})F_{n}}$$
 (2.28)





Rozwiązując następnie układ równań (2.22), (2.24), (2.27), (2.28) oraz (2.14). otrzymano poszukiwane związki równowagowe, przedstawione częściowo na rys. 2.1 i 2.2.

Uzyskane wyniki prowadzą do następujących wniosków:

1. Wpływ temperatury na stopnie przemiany α_1' 1 α_2' jest zgodny z prawem van't Hoffa ($\Delta h^{\theta} = -107160 \text{ J/mol}, \Delta h^{\theta}_2 = 18540 \text{ J/mol}$).

2. Krzywa równowagi procesu sumarycznego $0 \neq f(T)$ posiada maksimum. co odpowiada danym literaturowym [2-4, 36-40]. Maksimum to spowodowane jest złożonym charakterem procesu syntezy mocznika i stanowi sumaryczny efekt oddziaływania temperatury na równowagę dwóch reakcji następczych o przeciwnych efektach cieplnych.

3. Wpływ składu fazy ciekłej na stopnie przemiany $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_5$ jest zgodny z prawem równowagi chemicznej i odpowiada danym doświadczalnym [35].





Rzeczywisty skład równowagowy fazyciekłej [15]

- 19 -

Nową, uzasadnioną termodynamicznie, metodę szacowania rzeczywistego składu równowagowego fazy ciekłej układu mocznikowego oparto na dwóch założeniach formalnych, wynikających z przedstawionych powyżej wniosków:

1) dla
$$T \leq 363 \text{ K}$$
 $K_{x2} = K_{J} = \frac{9^{\circ}(b + o_{f})}{(1 - o_{f})(a + b + o_{f} - 1)}$ (2.29)

$$2\left(\frac{\partial \ln \kappa_{x2}}{\partial T}\right)_{p} = \left(\frac{\partial \ln \kappa_{a2}}{\partial T}\right)_{p} = \frac{\Delta h_{2}^{e}}{RT^{2}}$$
(2.30)

Na tej podstawie i danych doświadczalnych uzyskano równanie:

$$\log K_{\chi 2} = -\frac{969,365}{T} + 2,768$$
 (2.31)

Niezbędną w tych obliczeniach zależność $c_s = f(t,a,b)$ otrzymano również na podstawie własnych danych doświadczalnych [33]:

$$q = -1,6212 \cdot 10 + 2,4489 \cdot 10(\frac{t}{100}) + 4,7340 \cdot 10^{-1} \cdot a + - 2,2834 \cdot 10^{-1} \cdot b + 2,1222 \cdot (\frac{t}{100})^{3} - 1,8234 \cdot 10^{-2} \cdot a^{2} + - 1,419 \cdot 10^{-1} \cdot a \cdot (\frac{t}{100}) + 2,9693 \cdot 10^{-2} \cdot a \cdot b + - 1,4881 \cdot 10^{-3} \cdot b \cdot (\frac{t}{100}) - 1,2365 \cdot 10 \cdot (\frac{t}{100})^{2}$$
(2.32)

Rzeczywisty skład równowagowy fazy ciekłej. zgodny z równaniem (2.8), oblicza się ostatecznie rozwiązując układ równań (2.32), (2.31), (2.28), (2.14), (2.17) i (2.18).

Przedstawiona metoda obliczeń słuszna jest w zasadzie w zakresie parametrów: t = $170-210^{\circ}$ C, a = 3-6, b = 0-1,2.

2.4. Równowaga fazowa

Stan standardowy składników układu

Dobór formalnego stanu standardowego dla składników układu mocznikowego przeprowadzono uwzględniając ich własności fizykochemiczne, własności samego układu mocznikowego oraz przyjmując normalizację symetrycznę współczynników aktywności ułamkowej.

Zgodnie z tym, formalnie przyjęto za stan standardowy składników w fazie ciekłej: stan czystej cieczy pod ciśnieniem normalnym dla mocznika

$$a_{M}^{9} = 1$$
, $m_{M}^{*} = 1$ gdy: $x_{M}^{*} = 1$, $p = 0,1013$ MPa (2.33)

dla pozostałych składników - stan czystej cieczy pod ciśnieniem oary nasyconej w stanie doskonałym

$$a_{1}^{0} = 1$$
, $a_{1}^{0} = 1$ gdy: $x_{1} = 1$ $a_{p1}^{0} = p_{1}^{0}$ (2.33a)

Tak określony stan standardowy jest dla mocznika, karbaminianu amonowego i wody stanem fizycznie uzasadnionym, natomiast dla amoniaku i dwutlenku węgla - stanem hipotetycznym, związenym z ekstrapolacją danych termodynamicznych ponad warunki krytyczne (na takim założeniu oparte są równania (2.21) - (2.26)).

Jako stan standardowy składników w fazie gazowej przyjęto stan gazu doskonałego pod ciśnieniem 0,1013 MPa:

$$a_{pi} = p^{\theta} = 0,1013 \text{ MPa}$$
 (2.34)

Termodynamiczne stałe równowagi fazowej

Uwzględniając warunek równowagi fazowej

$$\mu_{i}^{c} = \mu_{1}^{c}$$
, $i = NH_{3}$, CO_{2} , $H_{2}O_{3}$, $T, p = const$ (2.35)

otrzymuje się:

$$\mu_{i}^{ec} + RT \ln a_{i} = \mu_{i}^{eg} + RT \ln(\frac{e_{pi}}{p_{i}})$$

$$\frac{(\frac{a_{pi}}{p_{i}})}{a_{i}} = \exp\left[-\frac{(\mu_{i}^{eg} - \mu_{i}^{ec})}{RT}\right] = k_{ai} \qquad (2.36)$$

Wyrsżenie (2,36) definiuje termodynamiczne stałe równowagi przemian fazowych (2.4) - (2.6). Równanie to ważne jest dla każdego stanu cieczy, w tym również dla stanu standardowego ciekłego reagenta lotnego. Wtedy zgodnie z równaniem (2.33a)

$$-21 - k_{e1} = \left(\frac{p_1^0}{p_1^0}\right)$$

(2.36a)

Wynika stąd, że stałe równowagi fazowej odpowiadają (przy wprowadzonych założeniach) prężności pary nasyconej czystych ciekłych reagentów p⁰ (dla NH3 i CO2 są to wartości ekstrapolowane ponad warunki krytyczne).

Ostatecznie, równanie (2,36) sprowadza się do postaci:

$$a_{pi} = p_{i}^{0} \cdot a_{i}$$
 (2.37)

wyrażającej równanie Raoulta i opisującej równowagę ciecz-para lotnych reagentów.

Zależności $p_{i}^{O} = f(T)$ opisano modelem matematycznym, stanowiącym rozwiniecie równania Clausiuss-Clapeyrona [41]

$$\ln p_1^0 = -\frac{A}{T} + B.\ln T + C.T + D.T^2 + E$$
 (2.38)

Na podstawie danych literaturowych [42, 43] uzyskano ostateczne formy matematyczne równań (2.38) (p-MPa)

$$\ln p_{A}^{0} = -25,0698 \cdot \frac{1}{T} + 56,321 \cdot \ln T +$$
$$- 0,26246 \cdot T + 1,7525 \cdot 10^{-4} \cdot T^{2} - 258,139 \qquad (2.39)$$

$$\ln p_D^0 = -2370, 26 \cdot \frac{4}{T} - 0,5913 \cdot \ln T +$$

$$-1,1785.10^{-2}.T+1,5977.10^{-5}.T^{2}+15,2721$$
 (2.40)

$$\ln p_{W}^{0} = -5231,82 \cdot \frac{1}{T} - 6,1668 \cdot 10^{-2} \cdot \ln T +$$

- 3,2907 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,222 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2} + 13,1833 (2.41)

Równanie (2.39) jest w zasadzie słuszne w zakresie temperatur 293-406 K, a równanie (2.40) - w zakresie 216-304 K, jednak ich zastosowanie do obliczeń w zakresie 443-483 K zwiazane jest z przyjętymi wcześniej załozeniami formalnymi (2.33) i (2.36) oraz uzasadnioną termodynamicznie forma matematyczna równania (2.38).

Współczynniki aktywności ułamkowej i ciśnieniowej

Praktyczne zastosowanie równania (2.37) wymaga znajomości współczynników aktywności ułamkowej 5, i ciśnieniowej f,

$$a_{pi} = p \cdot y_i \cdot f_i = p_i^0 \cdot x_i \cdot y_i$$
 (2.42)

Obliczanie współczynników napotyka jednak na poważne trudności, związane z niemożliwością uzasadnionego zastosowania reguły Lewisa-Randalla [44], czy też uproszczonego równania wirialnego [45]. Najbardziej celowe jest w tym przypadku zastosowanie równania Redlicha-Kwonga w przekształconej formie [44, 46, 47]:

$$Z = 1 + B.p - \frac{A^2 \cdot p(Z - B.p)}{Z(Z + B.p)},$$
 (2.43)

gdzie:

$$Z = \frac{pV}{RT}.$$
 (2.44)

Współczynniki A, B, odpowiadające stałym równania dla mieszaniny, są funkcją składu fazy gazowej, w zasadzie o charakterze empirycznym. W literaturze podawane są różne "reguły mieszania", zróżnicowane w zeleżności od fizykochemicznego charakteru układu [48-52]. Najdogodniej jest w tej sytuacji przyjąć oryginalne "reguły mieszania" Redlicha-Kwonga [46]:

$$A = \sum_{i} y_{i}A_{i} \quad (MPa^{-0.5}),$$

$$B = \sum_{i} y_{i}B_{i} \quad (MPa^{-1}),$$

(2.45)

gdzie:

$${}^{2}_{1} = \frac{0.4278}{P_{ki}} \left(\frac{T_{ki}}{T}\right)^{2.5} \quad (MPa^{-1}).$$
(2.46)

$$B_{1} = \frac{0.0867}{P_{k1}} \left(\frac{T_{k1}}{T}\right) \quad (MPa^{-1}). \tag{2.47}$$

Na podstawie równania (2.43) uzyskuje się ostatecznie:

$$\ln f_{1} = (Z - 1) \cdot \frac{B_{1}}{B} - \ln(Z - B.p) + \frac{A^{2}}{B} \left[\frac{2A_{1}}{A} - \frac{B_{1}}{B} \right] \ln(1 + \frac{B.p}{Z}). \qquad (2.48)$$

Obliczenie f_i na podstawie równań (2.43) ~ (2.48) wymaga jednak znajomości składu fazy gazowej w danych warunkach T i p.

Obliczanie współczynników aktywności 🐧 na podstawie danych doświadczalnych można oprzeć na równaniu (2.42). Natomiast zastosowanie termodynamicznej metody obliczeniowej, opartej na funkcji pomocniczej

$$0 = \sum_{i} x_{i} \cdot \ln y_{i}$$
 (2.49)

ograniczone jest brakiem znajomości funkcji Q dla układów dwu-, trój- i czteroskładnikowych [53]

$$Q = \sum_{i} \sum_{j} Q_{ij} + \sum_{i} \sum_{j} \sum_{k} Q_{ijk} + \dots \qquad (2.50)$$

oraz brakiem znajomości nadmiarowych entalpii i objętości reagentów, niezbędnych przy obliczeniach [53].

Biorąc pod uwagę fakt, że skład fazy ciekłej jest w tym przypadku określony równowagą chemiczną reakcji (2.1) i (2.2) (skutkiem czego ułamki molowe x są wielkościami zależnymi) oraz uwzględniając zmienność układu mocznikowego i przyjęte stopnie swobody, można przyjąć istnienie związków termodynamicznych:

$$f_{i} = f_{i}(t,a,b)$$

$$(2.51)$$

$$g_{i} = g_{i}(t,a,b)$$

Na tej podstawie formalnie zmodyfikowano równanie (2.42) przez wprowadzenie pomocniczych współczynników aktywności y_1'

$$p \cdot y_{i} = p_{i}^{o} \cdot x_{i}(\frac{i}{f_{i}}) = p_{i}^{o} \cdot x_{i} \cdot y_{i}$$
 (2.52)

$$T_1 = \frac{T_1}{T_1} = f(t,a,b)$$
 $1 = NH_3, CO_2, H_2O$ (2.53)

Zgodnie z równaniem (2.33) w stanie standardowym = 1. Współczynniki aktywności 🥤 ujmuja więc łączne (w obu fazach) odchylenia termodynamiczne warunków równowagi ciecz-para lotnych reagentów od warunków równowagi w hipotetycznym idealnym układzie odniesienia (ciekły roztwór doskonały – mieszanina gazów doskonałych). Funkcje (2.53) mają w przedstawionej koncepcji modelu matematycznego procesu znaczenie podstawowe jako zależności wyjściowe do otrzymania koniecznych informacji i wielkości charakteryzujących proces i układ.

- 24 -

Postaci tych funkcji nie można jednak określić na podstawie aktualnego stanu wiedzy w zakrasie roztworów rzeczywistych. Zależności te mogę być w tym przypadku wyrażone jedynie w formie równań empirycznych o charakterze równań regresji.

Równowagę fazową ciecz-para układu mocznikowego opisuja więc ostatecznie równania:

$$p = \sum_{i} (p, y_{i}) = \sum_{i} (p_{i}^{0}, x_{i}, \eta_{i}') \quad i = NH_{3}, CO_{2}, H_{2}O \quad (2.54)$$

$$V_{1} = \frac{p_{1}^{0} \cdot x_{1} \cdot y_{1}'}{\Sigma(p_{1}^{0} \cdot x_{1} \cdot y_{1}')}$$
(2.55)

Ciśnienie równowagowe [54]

Ciśnienie równowagowe w procesie syntezy mocznika jest bezpośrednio związane z równowagą fazową, która w tym przypadku uzależniona jest od równowagi chemicznej ustalającej się w fazie ciekłej. Wielkość ta jest więc funkcją parametrów stanu t, a, b, czego pośrednim wyrazem jest równanie (2.54).

Formy matematycznej zależności

$$p = f(t,a,b)$$
 MPa (2.56)

nie można jednak przewidzieć na podstawie znanych zależności teoretycznych. Funkcję tę przedstawiono więc w formie równania regresji o następujacej postaci:

$$\ln p = 14,8974 - 2,8612 \cdot 10^{3} \cdot \frac{1}{t} - 0,3301 \cdot a +$$

$$0.2183 \cdot b + 24.5276 \cdot 10^{6} \cdot \frac{1}{t^{3}} - 12,5577 \cdot 10^{3} \cdot b \cdot \frac{1}{t^{2}} +$$

$$+ 10.4384 \cdot a^{2} \cdot \frac{1}{t} - 1,7630 \cdot 10^{-3} \cdot a^{3} \qquad (2.57)$$

Równanie (2.57) służyć może do obliczeń projektowych w zekresie perametrów:

- 25 -

$$t = 170-210^{\circ}C$$
, $a = 2-6$, $b = 0-1,2$

i stanowi czysto empiryczną formę równania termodynamicznego (2.54).

2.5. Podsumowanie

Przedstawiony model termodynamiczny procesu syntezy mocznika oparto na niezbędnych założeniach formalnych (równania (2.8), (2.33), (2.34), (2.29), (2.30), (2.53)) mających znaczenie dla końcowych wyników obliczeń i ich interpretacti.

Wstępna weryfikacja modelu, oparta na obliczeniu teoretycznych krzywych równowagi, botwierdziła jego formalną poprawność. Model matematyczny statyki procesu syntezy mocznika stanowią ostatecznie równania: (2.13) -(2.18), (2.21) - (2.28), (2.31), (2.32), (2.39) - (2.41), (2.53) - (2.55) i (2.57).

Ich wykorzystanie wymaga jednak oełnej znajomości równań (2.53). co z kolei, zgodnie z równaniem (2.52), wymaga posiadania danych doświadczalnych, obejmujących składy równowagowe obu faz i ciśnienie równowagowe układu mocznikowego. Na tej podstawie można opracować matemetycznę postac zależności (2.53) w formie równań regresji, co ostatecznie prowadzi do uzyskania pełnego modelu matematycznego statyki procesu syntezy mocznika.

Wyniki doświadczeń

Pomiary równowag chemicznych przeprowadzono w zakresie parametrów:

 $t = 170 - 210^{\circ}C$,

a = 2-6,

b = 0-1,2.

Natomiast pomiary równowag fazowych obejmowały w zasadzie zakres:

 $t = 170 - 210^{\circ}C$,

a = 3-6,

b = 0-1, 2.

Wyniki doświadczeń przedstawiono w tabeli 3.1 (częściowe wyniki doświadczeń nie obejmujące jednak składu fazy gazowej przedstawiono w pracy [33]). Wyniki zestawione w tabeli 3.1 stanowiły również podstawę empiryczną równań: (2.31) [15], (2.32) [33] oraz (2.57) [54].

Współczynniki aktywności 🔥

Na podstawie danych doświadczelnych, zebranych w tabeli 3.1 oraz równań (2.32), (2.31), (2.28), (2.14), (2.17), (2.18), (2.39) - (2.41), (2.52) obliczono wartości współczynników aktywności 7, a następnie określono równania regresji (2.53):

$$f'_{A} = 4,7895 - 1,6679 \cdot a - 7,2034 \cdot 10^{-3} \cdot a \cdot t +$$
5,0800 \cdot 10^{-1} \cdot a^{2} + 1,5361 \cdot 10^{-5} \cdot a \cdot t^{2} - 3,4357 \cdot 10^{-2} \cdot a^{3} (3,1)
$$f'_{D} = 2,5702 - 2,9456 \cdot 10^{-2} \cdot t + 7,3384 \cdot 10^{-5} \cdot t^{2} +$$

$$+ 1,4494 \cdot 10^{-1} \cdot b^{2} + 7,1914 \cdot 10^{-6} \cdot a \cdot t^{2} +$$

$$- 3,4036 \cdot 10^{-5} \cdot b \cdot t^{2} - 2,3629 \cdot 10^{-4} \cdot a^{2} \cdot t +$$

+ 3,3555 . 10^{-3} . a . b . t + 2,9826 . 10^{-3} . a^3 - 8,4403 . 10^{-2} . a^2 . b (3.2)

3. WYNIKI DOŚWIADCZEŃ I OBLICZENIA

Metoda doświadczalna

Badania równowag chemicznych oraz równowag fazowych ciecz-para w układzie mocznikowym prowadzono metodą statyczną, opisaną szczegółowo w pracy [33].

W przypadku wyznaczania składu równowagowego fazy gazowej, aparaturę opisaną w pracy [33] uzupełniano układem analitycznym, składającym się z połączonych szeregowo: absorberka z mianowanym roztworem H₂SO₄, dwóch U--rurek z bezwodnym chlorkiem wapniowym oraz dwóch U-rurek napełnionych askarytem (azbest nasycony roztworem NaOH) oraz bezwodnym chlorkiem wapniowym.

Próbkę fazy gazowej o masie 0,5-0,7 g przepuszczano wolno przez układ analityczny, który następnie przedmuchiwano osuszonym i oczyszczonym od CO_2 powietrzem. Przez określenie przyrostu masy absorberka oraz U-rurek, oraz odmiareczkowanie nadmiaru H_2SO_4 w absorberku obliczano ilości NH_3 , CO_2 i H_2O w pobranej próbce.

Poblerano zawsze dwie próbki fazy gazowej (przed pobraniem próbki fazy ciekłej), a jako wynik końcowy przyjmowano średnie arytmetyczne wyników analiz obu próbek. Ogólne wariancje empiryczne ($s_{y_1}^2$) oraz granice dokładności ($t_{0.05}, s_{y_1}$) oznaczeń wynosiły odpowiednio:

$$S_{Y_{A}}^{2} = 1.1 \cdot 10^{-4} \quad t_{0,05} \cdot S_{Y_{A}} = 2.42 \cdot 10^{-2}$$
$$S_{Y_{D}}^{2} = 0.6 \cdot 10^{-4} \quad t_{0,05} \cdot S_{Y_{D}} = 1.78 \cdot 10^{-2}$$
$$S_{Y_{W}}^{2} = 0.6 \cdot 10^{-4} \quad t_{0,05} \cdot S_{Y_{W}} = 1.78 \cdot 10^{-2}$$

Na podstawie wyników analiz próbek obu faz układu obliczano kolejno: 1) skład fazy gazowej, wyrażony ułamkami molowymi y_i

$$i = NH_3, CO_2, H_2O_$$

 2) skład fazy ciekłej, wyrażony stosunkami molowymi składników niezależnych a i b (2.11), (2.12),

3) równowagowy stopień przemiany dwutlenku węgla or (2.15).

$$f'_{W} = 5,5509 \cdot 10 - 4,4264 \cdot 10^{-1} \cdot t - 2,9217 \cdot b +$$

+ 4,6170 \cdot 10^{-6} \cdot t^3 - 1,1077 \cdot 10^{-5} \cdot a \cdot t^2 +
+ 9,5049 \cdot 10^{-5} \cdot b \cdot t^2

- 28 -

(3, 3)

Wariancje resztowe $S_{3'}^2$ równań (3.1) - (3.3) wynoszą odpowiednio:

$$S_{\pi_A}^{2} = 4,999 \cdot 10^{-3},$$

 $S_{\pi_D}^{2} = 4,524 \cdot 10^{-3},$
 $S_{\pi_{\nu_{\ell}}}^{2} = 8,921 \cdot 10^{-1}.$

Równania (3.1) - (3.3) słuszne są w zasadzie w zakresie parametrów:

 $t = 170 - 210^{\circ}C$ a = 3-6. b = 0 - 1, 2.

i są istotne na poziomie istotności 0,05.

Porównanie z danymi doświadczalnymi

Stopień zgodności modelu matematycznego procesu syntezy mocznika z danymi doświadczalnymi określono przez obliczenie: średniej wariancji (RM²), średniego błędu kwadratowego (RM) oraz średniego odchylenia (R) wielkości: ợ, p, y_i [53]. Wyniki obliczeń zestawiono w tabelach 3.2-3.6.

Na podstawie testu zmiennych połączonych [55] stwierdzono, że odpowiadające pełnemu zakresowi temperatury średnie odchylenia R są statystycznie nieistotne, co wskazuje, że przedstawiony model matematyczny dobrze opisuje dane doświadczalne i może służyć do dalszych obliczeń termodyna-

4. TERMODYNAMICZNA CHARAKTERYSTYKA RÓWNOWAG FAZOWYCH

4.1. Współczynniki aktywności 👕

Wpływ parametrów stanu procesu syntezy mocznika na współczynniki aktywności 📫 (określony na podstawie równań (3.1) - (3.3)) przedstawiono częściowo na rys. 4.1.

We wszystkich przypadkach wartości 🌱 różnią się od jedności i w rozważanym zakresie parametrów zmieniaję się w szerokim zakresie wartości:

$$\mathfrak{f}'_{A} = 0,60 - 1,70,$$

 $\mathfrak{f}'_{D} \leq 0,50,$
 $\mathfrak{f}'_{w} = 0,60 - 5,80.$

Otrzymane wartości współczynników aktywności 🏌 wskazują więc na znaczne odchylenia warunków równowagi ciecz-para w układzie mocznikowym od równowaci w układzie doskonałym. Wynika stad, że do opisu tej równowagi nie można stosować równania Raoulta, jak to uczynił Lemkowitz [3].

Przyjmując, że wartości współczynników 🐩 zależę przede wszystkim od oddziaływań miedzyczasteczkowych w fazie ciekłej, można na podstawie otrzymanych wyników uważać, że najsilniejsze oddziaływania międzycząsteczkowe (w porównaniu do oddziaływań między jednakowymi częsteczkami składników) dotyczą cząsteczek CO $_2$ (η_D' <1), natomiast najsłabsze – cząsteczek H $_2$ O (Tw >1).

Charakterystyczny jest fakt, że pomimo warunków nadkrytycznych dla amoniaku (T_{ra} = 1,09-1,11), równowaga ciecz-para tego składnika jest (szczególnie w zakresie niskich temperatur i średnich wartości parametru a) stosunkowo najbardziej zbliżona do warunków doskonałych (🐒 😒 1).

Istotny jest również fakt ujemnego woływu nadmiaru amoniaku na współczynnik aktywności 🐐 co zarazem powoduje obniżenie aktywności wody w fazie ciekłej. Wynika stęd, że nadmiar amonisku wpływa dodatnio na równowage procesu syntezy mocznika zarówno przez działanie zgodne z prawem równowagi chemicznej [35], jak też poprzez obniżenie aktywności wody. Jest to wniosek zgodny z wynikami teoretycznych rozważań Lemkowitza [3].





- 31 -

Rys. 4.2. Skład fazy gazowej układu mocznikowego





4.2. Skład równowagowy fazy gazowej

Określony na podstawie przedstawionego modelu woływ parametrów t. a, b na skład równowagowy fazy gazowej przedstawiono na rys. 4.2.

- 32 -

Faza gazowa układu mocznikowego zawiera w przeważającej ilości amoniak $(y_A = 0.80-0.99)$, natomiast ilości dwutlenku węgla i wody są do siebie zbliżone i mieszczą się w zakresie $y_i = 0.01-0.14$. W warunkach zbliżonych do przemysłowej syntezy mocznika: t = 190° C, a = 4, b = 0.60, skład fazy gazowej jest następujący:

$$y_{\Delta} = 0,91, \quad y_{D} = 0,051, \quad y_{W} = 0,038.$$

W rozważanym zakresie parametrów t, a, b skład fazy gazowej jest silnie uzależniony od wartości tych zmiennych, co jest zgodne z danymi Kawasumiego [27] i Bołotowa [56].

4.3. Ciśnienie równowagowe

Wpływ parametrów t, a, b na ciśnienie równowagowe układu mocznikowego (określony na podstawie modelu) przedstawiono na rys. 4.3-4.5.

Wpływ temperatury na ciśnienie równowagowe jest typową krzywą wykładniczą, niezależnie od składu fazy ciekłej.

Charakterystyczna jest zależność p = f(a), wykazująca przebieg ekstremalny o wyraźnie zaznaczonym minimum, przy czym:

 położenie punktu minimum (a_{min}) przesuwa się ze wzrostem temperatury i nadmiaru wody w stronę wyższych wartości a,

2) nachylenie linii zależności p = f(a) jest większe w obszarze a < min*</p>

Wpływ nadmiarowej wody na ciśnienie równowagowe jest zależny od wartości a, przy czym:

1) w obszarze a <2,5 nadmiarowa woda nie zmienia istotnie wartośsi p, 2) w obszarze a >2,5 nadmiarowa woda obniża wartość p, szczególnie dla wyższych wartości a (a > 4),

3) temperatura nie zmienia charakteru zależności p = f(b).

Stwierdzony ekstremalny charakter zależności p = f(a) jest zgodny z danymi literaturowymi [3, 4, 5, 7, 17, 26, 27], potwierdzającymi również zmianę wartości a_{min} pod wpływem zmian temperatury i nadmiaru wody. Według modelu

$$\left(\frac{\partial a_{\min}}{\partial t}\right)_{b=0,50} = 1.5 \cdot 10^{-2} \kappa^{-1}$$



Ń.

0

tadu

ň

Ciśnienie



3

58 0 58



.



- 35 -

natomiast według danych Kuczeriawego [17]

$$\left(\frac{\partial L_{\min}}{\partial t}\right)_{W=0.50} = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ k}^{-1}$$

Wartości L_{min} są jednak systematycznie niższe od a_{min} o około 0,6--0,7.

Podobnie według modelu

$$\left(\frac{\partial a_{\min}}{\partial t}\right)_{b=0} = 1,0 . 10^{-2} \kappa^{-1}$$

natomiast według Lemkowitza [7]

$$\left(\frac{\partial L_{min}}{\partial t}\right)_{W=0} = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ k}^{-1}$$

Określony na podstawie modelu charakter wpływu nadmiarowej wody na ciśnienie równowagowe jest analogiczny do danych Kuczeriawego [5]. Podobnie również według modelu

$$\left(\frac{\partial a_{\min}}{\partial b}\right)_{t=190^{\circ}C} = 0.30$$

natomiast według danych Kuczeriawego [5]

$$\left(\frac{\partial L_{\min}}{\partial W}\right)_{t=190^{\circ}C} = 0,40.$$

Termodynamiczna interpretacja opisanych zależności nie została do chwili obecnej podana w literaturze w uzasadniony sposób. Przedstawiony model termodynamiczny umożliwia jednak rozwiązanie tego zagadnienia.

Biorąc pod uwagę równanie

$$= \sum_{i} p_{i} = \sum_{i} p_{i}^{0} \cdot x_{i} \cdot y_{i}^{\prime}, \qquad (2.54)$$

otrzymuje się:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{t,b} = \sum_{i} \left(\frac{\partial p_{i}}{\partial \theta}\right)_{t,b} = \sum_{i} \left[p_{i}^{0} \left[\left(\frac{\partial x_{i}}{\partial \theta}\right)_{t,b} \cdot \eta_{i}' + \left(\frac{\partial \eta_{i}'}{\partial \theta}\right)_{t,b} \cdot x_{i} \right] \right] , \qquad (4.1)$$



Rvs, 4,6. Wpływ nadmiaru amoniaku na ciśnienia czastkowe t = 190°C. b = 0,60



$$\frac{\partial \rho}{\partial b}\Big|_{t,a} = \sum_{i} \left(\frac{\partial \rho_{i}}{\partial b}\right)_{t,a} = \sum_{i} \left\{ p_{i}^{o} \left[\left(\frac{\partial x_{i}}{\partial b}\right)_{t,a} \cdot \eta_{i}' + \left(\frac{\partial \eta_{i}'}{\partial b}\right)_{t,a} \cdot x_{i} \right] \right\}$$
(4.2)

- 39 -

Wpływ składu fazy ciekłej na ciśnienie równowagowe przejawia się więc poprzez:

1) zmianę stanu równowagi chemicznej w fazie ciekłej (zmianę jej składu),

2) zmianę wartości współczynników aktywności q_1' (zwiazaną ze zmianą składu fazy ciekłej).

Na rys. 4.6 i 4.7 przedstawiono wpływ nadmiaru amoniaku na wartości odpowiednich pochodnych czastkowych.

Jak wynika z rys. 4.6 ekstremalny przebieg funkcji p = f(a) zwiazany jest głównie z ekstremalnym przebiegiem zeleżności $p_A = f(a)$, której punkt minimum zależy z kolei od temperatury (rys. 4.7), natomiast nie zależy od nadmiaru wody.

Uwzględniając z kolei równanie

$$\frac{\partial p_{A}}{\partial a} \Big|_{t,b} = p_{A} \left[\left(\frac{\partial x_{A}}{\partial a} \right)_{t,b} \cdot \Re_{A}^{\prime} + \left(\frac{\partial \Re_{A}}{\partial a} \right)_{t,b} \cdot x_{A} \right]$$
(4.3)

widoczne jest, że charakter omawianej zależności zależy od sumarycznego wpływu nadmiaru amoniaku na wartości x, oraz m_A. Dla całego zakresu a [15]

$$\left(\frac{\partial x_{A}}{\partial a}\right)_{t,b} > 0.$$

natomiast, jak wynika z rys. 4.1 w warunkach: t = 190°C, b = 0.60:

 $\left(\frac{\partial bA}{\partial a}\right)_{t,b} < 0 \quad dla \quad a < 4,5$ $\left(\frac{\partial bA}{\partial a}\right)_{t,b} \simeq 0 \quad dla \quad a > 4,5$

Stad pochodna $\left(\frac{\partial p_A}{\partial a}\right)$ jest rosnącą funkcją nadmiaru amoniaku, przechodzącą przez zero dla a = 3,75, co odpowiada minimum funkcji $p_A = f(a)$. Ekstremalny przebieg funkcji p = f(a) zwiazany jest więc z ekstre-

malnym przebiegiem zależności p_A = f(a), stanowiącym sumaryczny efekt wpływu nadmiaru amoniaku na aktywność tego składnika w fazie ciekłoj (a'_A = x_A . \Re_A). Przesunięcie punktu ekstremalnego zależności p = f(a) ze





zmianami parametrow t i b, zwiazane pest z wpływem tych parametrów na wartości pochodnych częstkowych $(\frac{\partial p_1}{\partial a_1})$

- 41 -

Wpływ nedmiaru wody na ciśnienia cząstkowe reagontów orzedstawiono na rys. 4.8. Decydujące znaczenie posiada tu wpływ nadmiaru amoniaku na pochodną cząstkowa $\left(\begin{matrix} D \\ \partial b \end{matrix}
ight)$. Jest to funkcja malejące, przechodzaca przez zero w punkcie $a \cong 5$. Powoduje to w efekcie końcowym, że pochodna

$$\left(\frac{\partial p}{\partial b}\right)_{t,a} \ge 0 \quad dla \quad a < 2,5$$
$$\left(\frac{\partial p}{\partial b}\right)_{t,a} < 0 \quad dla \quad a > 2,5$$

Równocześnie, ujemny wpływ wody na ciśnienie równowagowe wzrasta ze wzrostem nadmiaru amoniaku.

Biorac pod uwage równanie

$$\frac{\partial p_{D}}{\partial b} = p_{D}^{0} \begin{bmatrix} \frac{\partial x_{D}}{\partial b} \\ \frac{\partial b}{\partial b} \end{bmatrix}_{t,a} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial y_{D}}{\partial b} \\ \frac{\partial b}{\partial b} \end{bmatrix}_{t,a} \cdot x_{D}$$
(4.4)

oraz wartość pochodnej [15]

$$\left(\frac{\partial x_{D}}{\partial b}\right)_{t,a} \simeq 0$$

widoczne jest, że decydujące znaczenie posiada tu zależność $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ bęt,a dąca funkcja malejącą parametru a, przechodzącą przez zero dla a \simeq 5. Temperatura nie zmienia charakteru zależności p = f(b) (rys. 4.8).

Zróżnicowany charakter wpływu nadmiarowej wody na ciśnienie równowagowe układu mocznikowego związany jest więc ze złożonym jej woływem na aktywność CO_2 w fazie ciekłej (w zależności od wartości parametru a, nadmiarowa woda powoduje wzrost lub obniżenie wartości współczynnika aktywności $\mathfrak{T}_{\mathrm{D}}^{\dagger}$).

4.4. Współczynniki aktywności ciśnieniowej

Obliczone na podstawie modelu matematycznego wartości ciśnienia równowagowego oraz składu fazy gazowej umożliwiają z kolei obliczenie na podstawie równań (2.43) - (2.48) współczynnika ściśliwości fazy gazowej Z oraz współczynników aktywności ciśnieniowej składników fazy gazowej f_i. Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 4.9 i 4.10. Współczynnik ściśliwoś-



Rys. 4.9. Współczynnik ściśliwości fazy gazowej



Rys. 4.10. Współczynniki aktywności ciśnieniowej

1

- 43 -

ci fazy gszowej Z przyjmuje wartości w granicach 0.5-0.80, przy czym oajwiększy wpływ na jego zmiany posiedaja temperatura i nadmiar amoniaku. Parametry te jednak zmieniaja równocześnie ciśnienie równowagowe i skład fazy gazowej, a przedstawione na rys. 4.9 zmiany Z są ostatecznym tego efektem. Wartości Z są równocześnie zbliżone do współczynników ściśliwości czystego amoniaku Z⁰, oszacowanych na podstawie tablic uniwersalnych [44].

- 44 -

Wartości współczynników aktywności ciśnieniowej f zmieniaja się w granicach:

$$f_{A} = 0,60 - 0,85,$$

$$f_{D} = 0,80 - 0.95,$$

$$f_{W} = 0,40 - 0.65.$$

Najbardziej istotnym czynnikiem. zmieniającym wartości f_1 , jest temoeratura, w miarę wzrostu obniżająca ich wartość, co pośrednio związane jest z równoczesnym wzrostem ciśnienia. Oba te czynniki, tj. temperatura i ciśnienie w tym przypadku kompensują się częściowo wzajemnie, jednak w zakresie 180-210°C wartości f_1 odbiegają istotnie od jedności. Największe odchylenia obserwuje się przy tym dla wody, najmiższe – dla dwutlenku wępla.

Wartości f_A oraz f_D odpowiadają równocześnie wartościom f^O i f^O obliczonym na podstawie reguły Lewisa-Randalla (rys. 4.10). Dla amoniaku jest to uzasadnione wysokim stężeniem tego składnika w fazie gazowej, natomiast w przypadku dwutlenku węgla – brakiem momentu dipolowego cząsteczki. Wyniki obliczeń wskazują więc, że faza gazowa układu mocznikowego odbiega istotnie od własności mieszaniny gazów doskonałych (f \neq 1). a jej wsoółczynnik ściśliwości Z jest mniejszy od jedności i zbliżony do wartości odpowiadającej czystemu amoniakowi (Z \cong Z^O < 1).

4.5. Entalpia mieszania w fazie gazowej

Względne entalpie molowe składników fazy gazowej, odniesione do stenu gazu doskonałego (H – H^d)^g, obliczyć można na podstawie równania:

$$\frac{\partial \ln f_{i}}{\partial T})_{p, \gamma_{i}} = -\frac{(H-H^{d})_{i}^{g}}{RT^{2}}, \qquad (4.5)$$

uwzględniając z kolei istnienie zależności (2.51) można przyjąć dla niewielkiego zakresu zmian temperatury: $\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{p,v_i} = \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{e,b}$ (4.5a)

$$\left(\frac{\partial \ln f_{1}}{\partial T}\right)_{a,b} = -\frac{(H-H^{0})_{1}^{g}}{RT^{2}}$$
(4.6)

$$n f_{i} = \frac{(H-H^{d})_{i}^{q}}{HT} + B_{i} = \frac{A_{i}}{T} + B_{i}$$
 (4.7)

$$(H - H^{d})_{i}^{g} = R \cdot A_{i}$$
 (4.8)

Stosując metodę analizy regresji, wyznaczono dla warunków: T = 453-483 K, a = 4, b = 0,60 współczynniki równań (4,7)

- 45 -

$$\ln f_{A} = \frac{964,2}{T} - 2,44, \qquad (4.9)$$

$$\ln f_{\rm D} = \frac{244.3}{0.000} - 0,685, \qquad (4.10)$$

$$\ln f_{\rm VI} = \frac{2161.8}{7} - 5.41. \tag{4.11}$$

Stad ostatecznie:

$$(H - H^d)_A^g = 8020 \text{ J/mol},$$

 $(H - H^d)_D^g = 2030 \text{ J/mol},$
 $(H - H^d)_D^g = 17970 \text{ J/mol}.$

Względna entelpia molowa fazy gazowej w warunkach: T = 463 K, a = 4. b = 0.60 jest równa:

$$(H - H^{d})^{q} = -RT^{2} \cdot \sum_{i} \gamma_{i} \left(\frac{\partial \ln f_{i}}{\partial T}\right)_{a,b} = \sum_{i} \gamma_{i} (H - H^{d})^{q}_{i}, \qquad (4.12)$$

stąd:

$$(H - H^{d})^{q} = 8090 \text{ J/mol}.$$

- 46 -

$$H_1^{mg} = (H - H^0)_1^g$$
 T.p = const. (4.13)

wyznaczyć można dla NH₃ i CO₂ (występujących w warunkach wysokich T i p, np. T = 463 K, o = 16 MPa, w postaci czystych gazów) na podstawie zależności:

$$H_{1}^{mg} = (H - H^{d})_{1}^{g} + (H^{d} - H^{o})_{1}^{g}.$$
 (4.14)

Funkcję (H^d - H⁰)⁹ określić można na podstawie funkcji uniwersalnej parametrów zredukowanych [44]

$$\frac{(H^{d} - H^{0})_{i}^{g}}{T_{ki}} = f(T_{r}, p_{r}, Z_{k}) = C_{i}$$
(4.15)

Ostatecznie z równań (4.5a), (4.15) i (4.14) wynika:

$$H_{i}^{mg} = -RT^{2} \left(\frac{\partial \ln f_{i}}{\partial T} \right)_{a,b} + C_{i} \cdot T_{ki}. \qquad (4.16)$$

W warunkach: T = 463 K, p = 15.8 MPa [44]

Stąd:

$$H_D^{mg} = 13290 \text{ J/mol.}$$

 $H_D^{g} = 4740 \text{ J/mol.}$

Średnia molowa entalpia mieszania fazy gazowej odpowiada natomiast zależności:

$$H^{mg} = (H - H^d)^g + (H^d - H^o)^g = -RT^2 \sum_i y_i (\frac{\partial \ln f_i}{\partial T})_{a,b} + C \cdot T_{km}.$$
 (4.17)

gdzie:

$$C = \frac{(H^{d} - H^{o})^{g}}{T_{km}} = f(T_{rm} \cdot p_{rm})^{g}$$

 $(H^{d} - H^{o})^{g} = \sum_{i} Y_{i} (H^{d} - H^{o})^{g}_{i}.$

, (4.12)

$$T_{rm} = \frac{T}{T_{km}}, \quad p_{rm} = \frac{p}{p_{km}}$$
$$T_{km} = \sum_{i} \gamma_{i} \cdot T_{ki},$$
$$p_{km} = \sum_{i} \gamma_{i} \cdot p_{ki}.$$

W warunkach: T = 463 K, a = 4, b = 0,60 [44]

stad:

$$H^{mg} = 13620 \text{ J/mol.}$$

Z kolei biorac pod uwagę równenia (4.18), (4.15) i (4.14) otrzymuje się:

$$(H^{d} - H^{o})^{g} = 5530 \text{ J/mol},$$

 $(H^{d} - H^{o})^{g}_{W} = 15550 \text{ J/mol}.$
 $H^{mg}_{W} = 33520 \text{ J/mol}.$

Względne entalpie molowe składników fazy gazowej są dodatnie, przy czym najwyższę wartość przyjmuje względna entalpia wody, najniższę – dwutlenku węgla, odpowiada to równocześnie względnym odchyleniom własności termodynamicznych tych składników od własności gazu doskonałego, wyrażonych wartościami f₁.

Względna entalpia molowa fazy gazowej jest dodatnia i praktycznie równa względnej entalpii amoniaku.

Entalpie mieszania składników fazy gazowej są dodatnie. przy czym, podobnie jak poprzednio, najwyższą wartość przyjmuje entalpia mieszania wody, najniższą – dwutlenku węgla. Średnia entalpia mieszania fazy gazowej jest dodatnia i praktycznie równa entalpii mieszania amonieku.

Własności termodynamiczne fazy gazowej układu mocznikowego określone są więc w zasadzie własnościami termodynamicznymi gazowego amoniaku, stanowiącego przeważający składnik tej fazy. Odstępstwa fazy gazowej układu od własności mieszaniny gazów doskonałych odpowiadają praktycznie odstępstwom gazowego amoniaku (w warunkach równowagi ciecz-para) od własności gazu doskonałego, wyrażonym przez funkcje: Z⁰, (H - H^d)^g, H^{mg}.

4.6. Entalpie parowania

Na podstawie równań (2,52), (2,33) i (2,36) otrzymuje się:

$$\frac{\partial \ln p_{1}}{\partial T} \Big|_{a,b} = \left(\frac{d \ln p_{1}}{dT}\right) + \left(\frac{\partial \ln x_{1}}{\partial T}\right) + \left(\frac{\partial \ln x'_{1}}{\partial T}\right)_{a,b} + \left(\frac{\partial \ln x'_{1}}{\partial T}\right)_{a,b}, \quad (4.19)$$

$$\left(\frac{d \ln p_{1}^{o}}{dT}\right) = \frac{L_{p_{1}}^{e}}{RT^{2}} = \frac{(H^{dg} - H^{oc})_{1}}{RT^{2}}.$$
 (4.20)

Ponieważ

$$\frac{(\partial \ln \frac{1}{2})}{\partial T}_{a,b} = \frac{(\partial \ln \frac{1}{2})}{\partial T}_{a,b} - \frac{(\partial \ln f_{i})}{\partial T}_{a,b} - \frac{(H - H^{0})_{i}^{c}}{RT^{2}} + \frac{(H - H^{d})_{i}^{g}}{RT^{2}} = \frac{(H^{g} - H^{c})_{i}}{RT^{2}} - \frac{(H^{dg} - H^{oc})_{i}}{RT^{2}} = \frac{L_{pi} - L_{pi}^{o}}{RT^{2}}$$
(4.21)

oraz [15]

 $\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T}\right) \simeq 0,$

ostatecznie

$$\left(\frac{\partial \ln p_{i}}{\partial T}\right)_{a,b} = \frac{\left(H^{g} - H^{c}\right)_{i}}{RT^{2}} = \frac{L_{pi}}{RT^{2}}, \qquad (4.22)$$

$$\ln p_{i} = -\frac{L_{pi}}{RT} + B_{i} = \frac{A_{i}}{T} + B_{i}, \qquad (4.23)$$

 $L_{pi} = -R \cdot A_{i}$ (4.24)

Metodą analizy regresji znaleziono w warunkach a = 4, b = 0,60 współczynniki równań (4.23):

$$\ln p_{A} = -\frac{3221.2}{T} + 9.649, \qquad (4.25)$$

$$n p_D = -\frac{10728.5}{T} + 22.984,$$
 (4.26)

$$n p_{W} = -\frac{10447.3}{7} + 22.224.$$
 (4.27)

Stad:

- 49 -

Obliczone wartości L_{pi} odpowiadają rzeczywistym ciepłom parowania lotnych składników fazy ciekłej w warunkach rownowegi ciecz-para oraz: T = 463 K. p = 15.8 MPa, a = 4. b = 0.60.

Standardowe entalpie parowania Loi obliczyć można na podstawie równania:

A second se

$$L_{pi}^{o} = (H^{dg} - H^{oc})_{i} = L_{pi} - RT^{2} \left(\frac{\partial \ln \eta_{i}}{\partial T}\right)_{a,b}.$$
(4.28)

Ponieważ

$$\left(\frac{\partial \ln g'_{i}}{\partial T}\right)_{a,b} = \frac{L_{pi} - L_{pi}}{RT^{2}}, \qquad (4.21)$$

$$\ln q_{i} = \frac{L_{pi} - L_{pi}}{RT} + B_{i} = \frac{A_{i}}{T} + B_{i}.$$
 (4.29)

stąd:

$$L_{\text{oi}} = L_{\text{oi}} + R \cdot A_{\text{i}}$$
 (4.30)

Metodą analizy regresji znaleziono w warunkach a = 4, b = 0,60 współczynniki równań (4,29):

$$\ln g'_{0} = \frac{1447.8}{3.35}, \qquad (4.31)$$

$$\ln \eta_{\rm D}^{\rm r} = -\frac{7196.1}{T} + 13.74, \qquad (4.32)$$

$$\ln \eta_{W}^{\prime} = -\frac{7857.4}{T} + 17.63. \qquad (4.33)$$

Stad ostatecznie:

$$L_{pA}^{\theta} \simeq 38820 \text{ J/mol},$$

- 48 -

Podobnie obliczyć można entalpie parowania L_{pi}, odpowiadające procesowi odparowania i mola czystej cieczy w równowadze z rzeczywistą parą nasyconą:

$$L_{pi}^{o} = (H^{og} - H^{oc})_{i} = L_{pi}^{o} - (H^{d} - H^{o})_{i}^{o}.$$
(4.34)

Stad

Obliczone wartości L mogą mieć zastosowanie w sporządzaniu bilansów cieplnych procesów syntezy i destylacji roztworu posyntezowego mocznika. Wartość L_{pA} jest zarazem bardzo zbliżona do wartości przyjmowanej w bilansie cieplnym procesu syntezy mocznika (L_{pA} = 22140 J/mol) [57]. Wartości L_{pD} i L_{pW} nie były dotychczas znane. Wartości L_{p1} i L_{p1} sę dle NH₃ i CO₂ wartościami hipotetyczny-

Wartości i Lo sę dle NH₃ i CO₂ wartościami hipotetycznymi, odpowiadającymi ekstrapolowanym warunkom standardowym. Podobnie zresztą jest w przypadku wody, która mimo warunków podkrytycznych w warunkach T = 463 K, p = 15,8 MPa, może występować jedynie w postaci cieczy.

Mimo tych ograniczeń, wartości L^e oraz L^o mogę mieć zastosowanie w obliczeniach termochemicznych przy wprowadzaniu odpowiednich cykli termodynamicznych Hessa. 5. TERMODYNAMICZNA CHARAKTERYSTYKA RÓWNOWAG CHEMICZNYCH

Rozdział niniejszy obejmuje opis własności termodynamicznych fazy ciekłej układu mocznikowego oraz charakterystykę zachodzących w niej reakcji chemicznych. Istotne dla przedstewionych w tej pracy rozważań zagadnienia, obejmujące skład równowagowy fazy ciekłej oraz równowagowy stopień przemiany dwutlenku węgla, zostały szczegółowo opisane w poprzednich pracach [15, 33] i stęd zostały w tym miejscu pominięte.

5.1. Współczynniki aktywności ułamkowej

Współczynniki aktywności ułamkowej lotnych reagentów obliczyć można na podstawie równań (2.53), (3.1)-(3.3), (2.43)-(2.48)

$$T_{i} = T_{i}^{\prime} f_{i}, \quad i = NH_{3}, CO_{2}, H_{2}O.$$
 (5.1)

Z kolei na podstawie równanie (2.20) otrzymuje się:

$$\kappa_{a1} = \pi a_{i}^{\vartheta_{i1}} = \pi x_{i}^{\vartheta_{i1}} \cdot \pi y_{i}^{\vartheta_{i1}} = \kappa_{x1} \cdot \kappa_{y_{1}},$$
 (5.2)

gdzie:

$$K_{x1} = \frac{x_{K}}{x_{A}^{2} \cdot x_{D}},$$
 (5.3)

$$K_{31} = \frac{\mathfrak{T}_{K}}{\mathfrak{T}_{A} \cdot \mathfrak{T}_{D}}$$
(5.4)

Stąd ostatecznie

$$\mathfrak{F}_{\mathsf{K}} = {}^{\mathsf{K}}\mathfrak{F}_{1} \cdot \mathfrak{F}_{\mathsf{A}}^{2} \cdot \mathfrak{F}_{\mathsf{D}} = \frac{{}^{\mathsf{K}}\mathfrak{I}_{1}}{{}^{\mathsf{K}}\mathfrak{I}_{\mathsf{A}}} \cdot \mathfrak{F}_{\mathsf{A}}^{2} \cdot \mathfrak{F}_{\mathsf{D}}.$$
(5.5)

Podobnie obliczyć możne współczynnik aktywności ułamkowej mocznika 🐂

$$K_{a2} = \pi e_{i}^{12} = \pi x_{i}^{12} \cdot \pi x_{i}^{12} = K_{x2} \cdot K_{x2},$$
 (5.6)

$$K_{x2} \simeq \frac{x_{M} \cdot x_{W}}{x_{K}}, \qquad (5.7)$$

$$\kappa_{12} = \frac{\mathbf{1}_{\mathsf{M}} \cdot \mathbf{1}_{\mathsf{W}}}{\mathbf{1}_{\mathsf{K}}},\tag{5.8}$$

stad:

$$\mathbf{f}_{M} = \mathbf{K}\mathbf{g}_{2} \cdot \frac{\mathbf{J}_{K}}{\mathbf{J}_{W}} = \frac{\mathbf{K}_{a2}}{\mathbf{K}_{x2}} \cdot \frac{\mathbf{J}_{K}}{\mathbf{J}_{W}}.$$
(5.9)

Biorac pod uwagę .ownania (2.24) i (2.31). otrzymuje się ostatecznie

- 52 -

$$t_{M} = 5,52 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T_{K}}{T_{W}}$$
 (5.10)

gdzie: $K_{12} = 5.52 \cdot 10^{-3} = const, co wynika bezpośrednio z formalnego za$ łożenia (2.30).

Obliczone na podstawie równań (5.1), (5.5) oraz (5.10) wartości \mathcal{T}_i odpowiadają zarazem warunkowi normalizacji symetrycznej. Wyniki obliczeń przedstawiono częściowo na rys. 5.1. Współczynniki aktywności ułamkowej \mathcal{T}_i przyjmuja wartości w zakresie:

$$\mathfrak{F}_{A} = 0.45 - 1.00.$$

 $\mathfrak{F}_{D} \leq 0.30.$
 $\mathfrak{F}_{W} = 0.50 - 1.60.$
 $\mathfrak{F}_{K} \leq 0.80.$
 $\mathfrak{F}_{M} \leq 0.007.$

Stosunkowo największe zbliżenie do jedności wykazują wartości $\eta_{\rm M}$, szczególnie w zakresie a <2.5, b ≥ 1.0. Również do jedności zbliżone są wartości $\eta_{\rm A}$ w zakresie t ≤ 170°C, a 2 2. Szczególnie niskie wartości przyjmują współczynniki ..., co oprócz wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na aktywność mocznika jest również konsekwencją formalnego założenia (2.30). Ponieważ zawsze $f_1 < 1$, stąd dla lotnych reagentów $< \eta_1'$, co jest szczególnie widoczne w przypadku wody.



Czynnikiem wpływającym najsilniej na zmienę wartości 👘 jest temperatura, zwiększająca szczególnie współczynnik aktywności wody.

Podobnie jak w przypadku współczynnika 👘 nadmiar amoniaku obniża istotnie współczynnik aktywności 🦏 a więc równocześnie obniża aktywność wody w fazie ciekłej.

Oszacowane wartości η_1 wskazują, że faza ciekła układu mocznikowego wykazuje duże odchylenia od własności roztworu doskonałego ($\eta_1 \neq 1$), przy czym dodatnie odchylenia wykazuje jedynie woda. Największe odchylenia ujemne wykazują dwutlenek węgla i mocznik.

Biorąc pod uwagę fakt, że przeważającym składnikiem fazy ciekłej jest amoniak ($x_A = 0.3-0.70$), można fazę ciekłą uważać za roztwór pozostałych składników w ciekłym amoniaku. Własności termodynamiczne fazy ciekłej oraz ustalające się w niej równowagi chemiczne odpowiadają więc równowagom w rozpuszczalniku niewodnym, co poważnie ogranicza możliwości ekstrapolacji na układ mocznikowy wyników odpowiadających roztworom wodnym rozcieńczonym [28, 29]. Czynnikiem sprzyjającym podobieństwu obu typów roztworów ciekłych jest jednak podobieństwo chemiczne ciekłego amoniaku i wody. Nie jest jednak niczym uzasadnione przypisywanie fazie ciekłej układu mocznikowego własności roztworu doskonałego.

5.2. Zgodność termodynamiczna wyników

oe

Zgodność termodynamiczną wyników (formalną poprawność oszacowanych wartości 🐐) sprawdzono stosując metodę całkową Tao opartą na uogólnionym równaniu Gibbsa-Duhema [58-61]. W metodzie tej oblicza się kolejno:

1) funkcję doświadczalną

$$=\sum_{i} x_{i} \cdot \ln y_{i}$$
 (5.11)

2) funkcję doświadczalną

$$\beta_{j} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \mathbf{x}_{j}}\right)_{\mathbf{j},\mathbf{r},\mathbf{p}} = \sum_{\mathbf{i}} \frac{d\mathbf{x}_{\mathbf{i}}}{d\mathbf{x}_{\mathbf{j}}} \cdot \ln \gamma_{\mathbf{i}}$$
(5.12)

przy wybraniu liniowej względem x_j drogi całkowania w granicach: x_j = (1) - x_i = (2), otrzymuje się:

$$\beta_{j}^{\bullet} = \sum_{i} \left(\frac{x_{i}^{2} - x_{i}^{1}}{x_{j}^{2} - x_{j}^{1}} \right) \ln \eta_{i} = \sum_{i} C_{i} \cdot \ln \eta_{i}, \qquad (5.13)$$

3) błąd bezwzględny funkcji (5.11) - E_{Ω} .



- 54 -

- 56 -

4) funkcję

obl. =
$$Q_1^e + \int_1^2 \beta_j^e dx_j = Q_1^e + \Delta Q^e$$
. (5.14)

Następnie na wykres nanosi się funkcje:

$$e^{e^{+}} = E_{0} = f(x_{j}),$$
 (5.15)

$$0^{\text{obl.}} = f(x_1).$$
 (5.16)

Jeżeli:

$$\left| q^{e} - q^{obl} \right| < \epsilon_{0}.$$

dane doświadczalne są zgodne z równaniem Gibbsa-Duhema.

Zgodność termodynamiczną wyników sprawdzono dla warunków: t = 190° C, a = 3-5, b = 0,60. Jako składnik odniesienia (j) przyjęto amoniak,co zapewniło liniową drogę całkowania (rys. 5.2).

Wartości funkcji (5.11) i (5.13) obliczono dla zakresu $x_A = 0.441 - 0.594$ (odpowiadającego zakresowi a = 3-5). Oszacowany błąd funkcji (5.11) wynosił: $E_0 = 0.234$.

Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 5.3.

Przyjmując jako początkowy punkt całkowania wartość $Q_1^0 = -1,39$ odpowiadającą wartości x. = 0,450, obliczono funkcję (5.14)

$$x_A^{\text{obl.}} = Q_{0,45}^{\text{obl.}} + \int_{0,45}^{x_A} \beta_A^{\text{e}} dx_A = -1.39 + \Delta Q^{\text{e}}$$

przedstawioną na rys. 5.3 Ponieważ

$$|q^{e} - q^{obl}| < E_{0}, \quad 0.45 < x_{A} < 0.60,$$

można przyjąć, że w rozważanym zakresie parametrów wpływ składu fazy ciekłej na oszacowane wartości 👫 jest zgodny z równaniem Gibbsa-Duhema.



- 57 -

5.3. Nadmiarowe funkcje termodynamiczne fazy ciekłej

Oszacowane wartości wapółczynników aktywności ułamkowej umożliwiają (przy uwzględnieniu wprowadzonej normalizacji symetrycznej) obliczenie nadmiarowych funkcji termodynamicznych fazy ciekłej:

$$G^{E} = RT \sum_{i} x_{i} \cdot lng_{i}$$
 (5.17)

$$E = -T^{2}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G^{E}}{T}\right)\right] = -RT^{2}\sum_{i} x_{i}\left(\frac{\partial \ln T_{i}}{\partial T}\right)_{a,b}$$
(5.18)

$$b^{E} = -\left(\frac{\partial G^{E}}{\partial T}\right)_{a,b} = -RT \sum_{i} x_{i} \left(\frac{\partial In}{\partial T}\right)_{a,b} +$$

$$R \cdot \frac{1}{1} x_{i} \cdot \ln \eta_{i} = \frac{H^{E} - G^{E}}{T}.$$
 (5.19)

Wprowadzając do obliczeń bezwymiarową funkcję pomocniczą

$$Q = \frac{G^{E}}{RT} = \sum_{i} x_{i} \cdot \ln y_{i}. \quad (5.11)$$

otrzymuje się ostatecznie:

$$H^{E} = -RT^{2}(\frac{\partial Q}{\partial T}) \qquad J/mol. \qquad (5.21)$$

$$E = -R\left[Q + T\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) \right] = \frac{H^{E} - G^{E}}{T} \quad J/mol.\kappa.$$
 (5.22)

Pochodna (을)

a,b
$$y_{2}$$
 a,b z_{3} b = 0,60:

$$\frac{\partial Q}{\partial T}$$
) = -4,77 . 10⁻³ K⁻¹

Wyniki obliczeń zebrano w tabeli 5.1.

Wysokie wartości nadmiarowych funkcji termodynamicznych wskazują, że faza ciekła układu mocznikowego odbiega własnościami od roztworu doskonalego. Ponieważ:

| | Га | be | la | 5. |
|--|----|----|----|----|
|--|----|----|----|----|

Nadmiarowe funkcje termodynamiczne fazy ciekłej

| t ^o C | 8 | b | 0 | G ^E | н ^Е | s ^E |
|------------------|-----|-----|--------|----------------|----------------|----------------|
| 170 | 4 | 0,6 | -0,750 | -2760 | 7770 | 24 |
| 180 | 4 | 0,6 | -1,251 | -4710 | 8130 | 28 |
| 190 | 4 | 0,6 | -1,314 | -5060 | 8490 | 29 |
| 200 | 4 | 0,6 | -1,348 | -5300 | 8860 | 30 |
| 210 | 4 | 0,6 | -1,394 | -5600 | 9240 | 31 ` |
| 190 | 3 | 0,6 | -1,415 | -5450 | 8490 | 30 |
| 190 | 3,5 | 0,6 | -1,333 | -5130 | 8490 | 29 |
| 190 | 4,5 | 0,6 | -1,318 | -5070 | 8490 | 29 |
| 190 | 5 | 0,6 | -1,324 | -5100 | 8490 - | 29 |
| 190 | 5,5 | 0,6 | -1,406 | -5410 | 8490 | 30 |
| 190 | 4 | 0 | -1,583 | -6090 | 8490 | 31 |
| 190 | 4 | 0,3 | -1,488 | -5730 | 8490 | 31 |
| 190 | 4 | 0,9 | -1,193 | -4590 | 8490 | - 28 |
| 190 | 4 | 1,2 | -1,011 | -3890 | 8490 | 27 |

roztwór nie jest regularny, a ponadto

н^E>> 0,

co wskazuje, że roztwór nie jest atermiczny. Najistotniejszym czynnikiem wpływającym na funkcje nadmiarowe jest temperatura, obniżająca wartość G^E oraz zwiększająca wartości H^E i S^E.

5.4. Entalpie mieszania w fazie ciekłej

Entalpie mieszania składników fazy ciekłej (odpowiadające mieszaniu izotermiczno-izobarycznemu) oszacować można na podstawie równania:

$$\left(\frac{\partial \ln \mathfrak{f}_{1}}{\partial T}\right)_{p,x_{1}} = -\frac{\left(H - H^{0}\right)_{1}^{c}}{RT^{2}} = -\frac{H_{1}^{mc}}{RT^{2}}.$$
 (5.23)

Przyjmując, jak poprzednio, warunek

$$\left(\frac{\partial \ln \mathfrak{F}_{i}}{\partial T}\right)_{p,x_{i}} = \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{F}_{i}}{\partial T}\right)_{a,b}$$
 (5.24)

 $\left(\frac{\partial \ln \eta_{i}}{\partial \tau}\right)_{a,b} = -\frac{H_{i}^{mc}}{R\tau^{2}}.$ (5.25)

$$ln \gamma_{i} = \frac{H_{i}^{nc}}{RT} + B_{i} = \frac{A_{i}}{T} + B_{i}, \qquad (5.26)$$

$$H_{i}^{mc} = R . A_{i}.$$
 (5.27)

Netoda analizy regresji znaleziono w warunkach a = 4, b = 0,60 współczycniki równań (5.26):

- 60 -

$$\ln g_{\rm A} = \frac{2329.4}{1} - 5.62. \tag{5.28}$$

$$\ln g_{\rm D}^* = -\frac{7007.9}{7} + 13.19, \qquad (5.29)$$

$$\ln \eta_{W} = -\frac{5695.6}{T} + 12.20. \tag{5.30}$$

$$\ln \eta_{\rm K} = \frac{6095.6}{\rm T} - 15.34, \qquad (5.31)$$

$$nq_{\rm M} = \frac{12384.7}{T} - 32.75.$$
 (5.32)

Stad ostatecznie:

$$H_{\rm D}^{\rm mc}$$
 = 19370 J/mol.
 $H_{\rm D}^{\rm mc}$ = -58260 J/mol.
 $H_{\rm K}^{\rm mc}$ = -47350 J/mol.
 $H_{\rm K}^{\rm mc}$ = 55670 J/mol.

. rednia molowa entelpia mieszania fazy ciekłej w waruńkach t = 190⁰C, a = 4. b = 0,60 wynosi:

1

$$H^{mc} = -RT^{2}\sum_{i} x_{i} \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{F}_{i}}{\partial t}\right)_{a,b} = \sum_{i} x_{i} H_{i}^{mc} = H^{E}$$
(5.33)

Entalpie mieszania H_1^{mC} są dla wody, karbaminianu amonowego i mocznika wartościami realnymi, natomiast dla amoniaku i dwuclenku węgla ~ wartościami hipotetycznymi. Ciepło rozpuszczania mocznika jest silnie dodatnie, podobnie jak jego pierwsze ciepło rozpuszczania wodzie (0 $^{\infty}$ = 15400 J/mol) [62].

Entalpia mieszania H^{MC} jest dodatnia, chociaż stosunkowo niewysoka. Niewielka różnica wyników obliczeń na podstawie równań (5.21) i (5.33) związana jest z ograniczoną dokładnością graficznego wyzneczenia pochodnej

5.5. Entalpie reakcji chemicznych

Rzeczywiste entalpie reakcji chemicznych (2.1)-(2.3) obliczyć można na podstawie równania [63]

$$\Delta h_{j} = \Delta h_{j}^{\theta} + \sum_{i} \vartheta_{ij} H_{i}^{\theta c} = \Delta h_{j}^{\theta} - RT^{2} \sum_{i} \vartheta_{ij} \left(\frac{\sin \vartheta_{i}}{\delta T} \right)_{\theta, b}.$$
(5.34)

gazie:

$$\Delta h_{j}^{\theta} = -T^{2} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta \theta_{j}}{T} \right) \right]_{p}.$$
 (5.35)

Na podstawie równań (2.21), (2.23), (2.25), (5.28)-(5.32) otrzymuje sie:

$$\Delta h_1^{\theta} = -107160 \text{ J/mol},$$
$$\Delta h_2^{\theta} = 18540 \text{ J/mol},$$
$$\Delta h_3^{\theta} = -88620 \text{ J/mol}$$

oraz

 $\Delta h_1 = -3:970 \ J/mol,$

- 61 -

$$\Delta h_2 = 18490 \text{ J/mol},$$

 $\Delta h_2 = -13480 \text{ J/mol}$

62

Wartości An zachowują znaki wartości standardowych Δh^{θ} . jednak różnią się od nich znacznie. Równość entalpii reakcji Δh_2 i Δh^{θ} jest natomiast związana z założeniem formalnym (2.30). Wartości Δh^{θ} są praktycznie równe wartościom podanym przez Wengera [64] i Lemkowitza [65], natomiast wartości Δh_j są dwukrotnie niższe od wartości podanych przez Kawasumiego [14].

Stosunkowo niewielka wartość entalpii reakcji Δh_3 powoduje niewielkie nachylenie krzywej równowagi procesu syntezy mocznika. Ponieważ równocześnie $|\Delta h_j| > |\Delta h_j|$ nachylenie teoretycznych krzywych równowagi jest dużo wyższe niż w przypadku rzeczywistych krzywych równowagi [15, 35].

Entaloie reakcii (2 1)-(2 3) 7/mol

Tabela 5,2

| | Sta | n reage | ntów | | | Ab | | | |
|----|-----|---------|------|----|---------|-------|-----------------|--|--|
| A | D | к | м | W | 4"1 | 2112 | Δn ₃ | | |
| oc | oc | oc | oc | ос | -107160 | 18540 | -88620 | | |
| og | og | oc | oc | oc | -201000 | 18540 | -182460 | | |
| oc | og | oc | ос | oc | -133900 | 18540 | -115360 | | |
| rc | rc | FC | rc | rc | -31970 | 18490 | -13480 | | |
| oc | oc | гс | rc | rc | -51490 | 18490 | -33000 | | |
| og | og | rc | rc | гс | -143410 | 18490 | -124920 | | |
| oc | og | rc | rc | rc | -77690 | 18490 | -59200 | | |

Na podstawie oszacowanych wartości entalpii reakcji chemicznych i entalpii przemian fazowych obliczono z kolei wartości entalpii reakcji (2.1) -(2.3) dla różnych stanów fizycznych reagentów i różnych warunków reakcji. Wyniki zebrano w tabeli 5.2, zastosowane tu symbole oznaczają odpowiednio:

- o substancja czysta,
- r roztwór,
- c faza ciekła,
- g faza gazowa.

wartości entalpii reakcji podane w tabeli 5,2 mogą mieć zastosowanie w obliczeniach bilansów cieplnych przemysłowych reaktorów syntezy mocznika.

5.6. Przybliżone stałe równowagi chemicznej

Przybliżone stałe równowagi chemicznej reakcji (2.1)-(2.3) opisane są równaniami:

$$\kappa_{x1} = \pi x_1^{q_{11}} = \frac{x_K}{x_A^2 \cdot x_D}$$
, (5.3)

$$K_{x2} = \pi x_1^{412} = \frac{x_{M} \cdot x_{W}}{x_{K}},$$
 (5.7)

$$K_{x3} = \pi x_{1}^{y_{13}} = \frac{x_{M} \cdot x_{W}}{x_{A}^{2} \cdot x_{D}} = K_{x1} \cdot K_{x2}.$$
 (1.14)

Wartości liczbowe stałej K_{x2} wynikają bezpośrednio z równania

$$lg \kappa_{x2} = -\frac{969,365}{10} + 2,768. \qquad (2.31)$$

Stwierdzono, że obliczone na podstawie równania (5.3) wartości K_{x1} nie zależą w sposób istotny od składu fazy ciekłej (w zakresie a = 2-6, b = = 0,3-0,9, t = 170-210^oC, współczynnik zmienności K_{x1} wynosi 4,6%). Stosując metodę analizy regresji wyprowadzono z kolei równanie

$$\log K_{x1} = \frac{993,162}{T} - 2,444.$$
 (5.36)

Stęd, na podstawie równań (1.14), (2.31) i (5.36) otrzymuje się

$$lg K_{x3} = \frac{23.797}{T} + 0.324.$$
 (5.37)

Zależność stałych $K_{x1}-K_{x3}$ od temperatury przedstawione na rys. 5.4. Wpływ temperatury na stałe K_{xj} jest zgodny z prawem van't Hoffa, przy czym charakterystyczny jest nieznaczny wpływ temperatury na stałą K_{x3} , co zarazem jest związane z niską wartością Δh_3 oraz powoduje niewielkie nachylenie krzywej równowagi procesu syntezy mocznika of = f(T).

Wartości liczbowe stałych K_{xj} wskazują, że w zakresie 170-210^oC stan równowagi reakcji niezależnych (2.1) i (2.2) nie jest skrajnie przesunięty w jednym kierunku. Ponieważ K_{x2} > K_{x1}, stad odpowiednio $\alpha_2 > \alpha_1$. Nie jest więc słuszne twierdzenie Lemkowitza, że w zakresie t < 200^oC stan równowagi reakcji (2.1) jest skrajnie przesunięty w stronę produktów [65].



Rys. 5.4. Przybliżone stałe równowagi chemicznej

Oszacowane wartości stałej K_{x3} są praktycznie równe wartościom oszacowanym przez Kawasumiego [14], natomiast wyniki Lemkowitza [3] są znacznie zawyżone.

5.7. Obszar trwałości fazy ciekłej

Na podstawie modelu wyznaczono izobary cieczy - linie łączące punkty (a.b) odpowiadające stałej wartości ciśnienia równowagowego układu mocznikowego. Linie te ograniczają obszar jednofazowy, obejmujący fazę ciekłą, w której przebiegają reakcje chemiczne (2.1)-(2.3). Na rys. 5.5 przedstawiono izobary dla warunków izotermicznych, natomiast na rys. 5.6 porównano izobary dla różnych temperatur.

Dla przeprowadzenia procesu syntezy mocznika niezbędne jest zapewnienie warunków stabilności fazy ciekłej układu, a więc obszaru o czterech stopniach swobody: T, p, a, b. Jak wynika z rys. 5.5 wielkość obszaru fazy ciekłej zależy bardzo silnie od ciśnienia w danej temperaturze, nawet przyrost ciśnienia o 1 MPa powiększa go znacznie. Dla niskich ciśnień obszar fazy ciekłej obejmuje zakres b > 0, natomiast przy wyższych ciśnie-





stosunkowo niewielki, nawet przy wysokich ciśnieniach (p > 25 MPa). Porównanie izobar cieczy dla różnych temperatur wskazuje, że w warunkach izobarycznych wzrost temperatury ogranicza silnie wielkość obszaru fazy ciekłej, co jest szczególnie widoczne w zakresie wyższych temperatur. Wynika stąd, że w zakresie t > 210° C obszar fazy ciekłej jest już (nawet w przypadku bardzo wysokich ciśnień) silnie ograniczony, a przy dalszym wzroście temperatury t > 250° C wystąpią w układzie zjawiska krytyczne, stwierdzone doświadczalnie w formie zaniku menisku w układzie [3, 4, 7, 19, 23].

5.8. Równowaga procesów strippingowych

Procesy strippingowe polegają na odpędzeniu nieprzereagowanych substratów (NH₃ i CO₂) oraz częściowo wody ze stopu posyntezowego mocznika, przez przepuszczanie w przeciwprądzie do fazy ciekłej gazowego NH₃ lub CO₂ pod ciśnieniem syntezy [66, 67]. Na skutek zaburzenia stanu równowagi reakcji (2.4)-(2.6) następuje wtedy odparowanie lotnych reagentów, co równocześnie narusza równowagę chemiczną reakcji (2.1) i (2.2). Ponieważ reakcja (2.1) jest znacznie szybsza od reakcji (2.2) [68], następuje jedynie rozkład karbaminianu amonowego, co pośrednio związane jest również z ograniczonym do minimum czasem przebywania fazy ciekłej w kolumnie rozkładczej.

Równowaga procesów strippingowych opisana jest więc stanem równowagi reakcji (2.1), (2.4)-(2.6), co po uwzględnieniu równań (2.52), (2.53) oraz (5.2) prowadzi do zależności:

$$x_{A} = (\frac{p}{p_{A}^{0}}) \cdot \frac{1}{T_{A}} \cdot y_{A}$$
 (5.38)

$$x_{\kappa} = \left(\frac{\kappa_{a1}}{p_{\Lambda}^{o2} + p_{D}^{o}}\right) \left(\frac{f_{\Lambda}^{2} + f_{D}}{\sqrt[3]{\kappa}}\right) + p^{3} + y_{\Lambda}^{2} + y_{D}, \qquad (5.39)$$

$$x_{W} = \left(\frac{p}{p_{W}^{0}}\right) \cdot \left(\frac{1}{3'_{W}}\right) \cdot y_{W} = \left(\frac{p}{p_{W}^{0}}\right)\frac{1}{3'_{W}} \cdot (1 - y_{A} - y_{D}),$$
 (5.40)

$$x'_{D} = \frac{1}{K_{\chi 1}} (\frac{x_{K}}{x_{\Delta}^{2}}),$$
 (5.41)

Dla ustalonych warunków t. a. b oraz ciśnienia p (jest to w ogólnym przypadku ciśnienie procesu, które może przewyższać wartość ciśnienia





- 68 -



Rys. 5.9. Równowaga procesów strippingowych: b = 0,3; t = 190° C; p = p

.



równowagowego) skład fazy ciekłej jest więc funkcją składu fazy gazowej (wytworzonego sztucznie przez przepuszczanie poprzez fazę ciekłą czystego NH₃ lub CO₂). Ponieważ wtedy można przyjąć:

$$y_A + y_D = 1,$$
 (5.42)

to równowagę procesów strippingowych opisać można ostatecznie zależnościami:

$$x_{A} = \left(\frac{p}{p_{A}^{0}}\right)\frac{1}{T_{A}}, \quad y_{A}.$$
 (5.38)

$$x_{K} = \left(\frac{\kappa_{a1}}{p_{A}^{o2} \cdot p_{D}^{o}}\right) \left(\frac{f_{A}^{2} \cdot f_{D}}{\Im_{K}}\right) \cdot p^{3} \cdot \left(y_{A}^{2} - y_{A}^{3}\right), \qquad (5.43)$$

$$D = \frac{1}{K_{x1}} \left(\frac{K}{x^2} \right).$$
 (5.41)

Na podstawie równań (5.38), (5.41), (5.43) oraz opisanych wcześniej zależności określono zależność x_i = $f(y_A)$ dle warunków:

×W

t = 180-200°C

p = p, p + 2,5, p + 5 MPa (dla ciśnienia równowagowego i nadciśnienia)

a = 3-5

b = 0 - 0, 6

Wyniki przedstawiono na rys. 5.7-5.10.

3

Równowaga procesów strippingowych zależy od charakteru procesu, przy czym:

1) stripping amoniakalny pozwala na usunięcie z fazy ciekłej: $\rm H_2O,\ CO_2$ i $\rm NH_2COONH_4,$ natomiast $\rm NH_3$ należy usunąć w drugim stopniu rozkładu.

2) stripping dwutlenkiem węgla pozwala na usunięcie z fazy ciekłej wezystkich lotnych reagentów (zgodnie z równaniem (5.41) lim $x_D = 0$, $y_A = 0$

3) najkorzystniejszymi warunkami prowadzenia procesu są: wysokie wartości temperatury (t \ge 190[°]C), ciśnienie równowagowe układu (bez nadciśnienia), średni nadmiar amoniaku (a \le 4) oraz ograniczona ilość nadmiarowej wody (b \simeq 0).

Przedstawione wyniki obliczeń oparte są na modelu termodynamicznym.odpowiadającym warunkom pełnej równowagi chemicznej i fazowej w orocesie syntezy mocznika. Są więc one słuszne w zasadzie jedynie w przypadku strippingu amoniakalnego (gdyż wtedy $y_A \neq 1$), natomiast wyniki w przypadku stripoingu CO₂ są ekstrapolowane na obszar $y_A = 0$.

- 73 -

Praca stanowi fenomenologiczny obis statyki układu mocznikowego i procesu syntezy mocznika, obarty na szczegółowej analizie termodynamicznej oraz wynikajacych z niej odpowiednich założeniach formalnych (2.8),(2.33), (2.34), (2.29), (2.30), (2.53).

Podano spójny model termodynamiczny procesu syntazy mocznika, charakteryzujący się następującymi własnościami:

 konsekwentnym zastosowaniem układu parametrów t, a, b wyrażających termodynamiczną zmienność układu mocznikowego i procesu syntezy mocznika,

 jednolitym powiązaniem ustalających się w układzie równowag chemicznych i fazowych, poprzez odpowiednie dobrane stany standardowe i odpowiednio określone stałe równowagi,

3) uwzględnieniem termodynamicznych odchyleń własności obu faz układu od własności roztworów doskonałych, przez wprowadzenie współczynników aktywności η_{\pm}' ,

4) wprowadzeniem do obliczeń oryginalnej metody wyznaczania rzeczywistego składu równowagowego fazy ciekłej, uwzględniającej występowanie obok siebie dwutlenku węgla i karbaminianu amonowego.

Podstawę matematyczną modelu (model matematyczny) tworzą trzy rodzaje równań o różnym sensie fizycznym. Są to:

1) równania termodynamiczne oparte na danych standardowych, wyrażające stałe równowagi przemian fazowych i chemicznych: (2.22), (2.24), (2.26), (2.39)-(2.41),

 z) równania bilansu stechiometrycznego, wiążące skład fazy ciekłej z postępem obu niezależnych reakcji chemicznych przebiegających w układzie: (2.13)-(2.18),

3) równania empiryczne o charakterze korelacji, określone na podstawie własnych wyników doświadczalnych:(2.31), (2.32), (2.57), (3.1)-(3.3).

Należy podkreślić, że wprowadzone do modelu termodynamicznego równania empiryczne wyrażają ważne zależności, których postaci, w wyniku złożoności procesu, nie można było z góry określić opierając się na znanych zależnościach fizykochemicznych. Dotyczy to w szczególności zależności $g'_1 =$ = f(t.a.b) oraz $O_r = f(t.a.b)$. Wyrażenie tych funkcji w postaci równań regresji umożliwiło osiągnięcie stosunkowo wysokiej dokładności obliczeń.

Wstępna weryfikacja modelu, oparta na wyznaczeniu teoretycznych krzy-, wych równowagi, potwierdziła jego formalną poprawność termodynamiczną, o czym świadczyły zgodność wyników obliczeń z prawem van't Hoffa oraz teoretyczne potwierdzenie występowania ekstremum na krzywej równowagi procesu syntezy mocznika.

Porównanie wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi wykazało, że przedstawiony model matematyczny prawidłowo opisuje wyniki doświadczeń własnych i dane literaturowe.

Najważniejsze wyniki i stwierdzenia uzyskane na podstawie obracowanego modelu można streścić następująco:

1. Stwierdzono, że termodynamiczne własności równowag ciecz-para odbiegają znacznie od własności tych równowag w układzie doskonałym († † 1). Najmniejsze odchylenia bezwzględne wykazuje tu równowaga ciecz-para dla amoniaku, najwyższe odchylenia dodatnie wykazuje równowaga fazowa wody († 20,60-5,80), najniższe – równowaga fazowa dwutlenku węgla († 50,50).

2. Potwierdzono ekstremelny charakter zależności ciśnienie równowagowego układu mocznikowego od nadmiaru amonisku (parametru a). Ekstremum to spowodowane jest złożonym wpływem nadmiaru amoniaku na aktywność tego składnika w fazie ciekłej $(s'_A = x_A \cdot \mathfrak{F}_A^{\dagger})$.

3. Stosując równanie Redlicha Kwonge oraz odpowiednie ` "reguły mieszania" (2.45) obliczono wsoółczynnik ściśliwości fazy gazowej układu oraz współczynniki aktywności ciśnieniowej składników tej fazy. Współczynnik ściśliwości fazy gazowej zmienia się w granicach 0.5-0.8 i jest zbliżony do współczynnika ściśliwości czystego gazowego amoniaku.

Współczynniki aktywności ciśnieniowej różnią się od jedności, przy czym największe odchylenia wykazuje tu woda (f_W = 0,40-0,65), najmniejsze dwutlenek węgla (f_D = 0,80-0,95). Wartości dla amoniaku i dwutlenku węgla odpowiadają równocześnie wartościom obliczonym na podstawie reguły Lewisa-Randalla (f_i = f⁰).

4. Względne entalpie molowe składników fazy gazowej (odniesione do stanu gazu doskonałego) są dodatnie, przy czym najwyższą wartość przyjmuje względna entalpia molowa wody (H – H^d)^g_w = 17970 J/mol, najniższą – względna entalpia molowa dwutlenku węgla (H – H^d)^g_D = 2030 J/mol.

Względna entalpia molowa fazy gazowej zbliżona jest do entalpii względnej amoniaku: (H - H^d)^g = 8090 J/mol = (H - H^d)^g_A = 8020 J/mol.

5. Entalpie mieszania składników fazy gezowej są dodatnie, przy czym najwyższą wartość przyjmuje entalpia mieszania wody $H_W^{mg} = 33520$ J/mol, najniższą – entalpia mieszania dwutlenku węgla $H_W^{mg} = 4740$ J/mol.

Molowa entalpia mieszania fazy gazowej jest dodatnia i zbliżona do entalpii mieszania amoniaku: H^{mg} = 13620 J/mol = H^{mg} = 13290 J/mol.

6. Stwierdzono, że własności termodynamiczne fazy gazowej układu mocznikowego odpowiadają w przybliżeniu własnościom czystego gazowego amoniaku w takich samych warunkach T i p.

7. Obliczono entelpie parowania dla warunków .rzeczywistych oraz standardowych:

- 75 -

$$L_{pA} = 26780 \text{ J/mol}, \qquad L_{pD} = 89200 \text{ J/mol}$$

$$L_{pW} = 86860 \text{ J/mol}, \qquad L_{pD} = 29450 \text{ J/mol}$$

$$L_{pA} = 38820 \text{ J/mol}, \qquad L_{pD}^{0} = 29450 \text{ J/mol}$$

$$L_{pW} = 21530 \text{ J/mol}, \qquad L_{pD}^{0} = 26740 \text{ J/mol}$$

$$L_{pW}^{0} = 5980 \text{ J/mol}.$$

8. Podano wartości współczynników aktywności ułamkowej składników fazy ciekłej 🐂 odpowiadające warunkowi normalizacji symetrycznej. Największe zbliżenie do jedności wykazują współczynniki aktywności wody 🐔 =0,50--1,60. Najwyższe odchylenia ujemne wykazują dwutlenek węgla i mocznik $(T_0 \leq 0.30, T_{\rm H} \leq 0.007).$

- 76 -

mol

mol

Faza ciekła układu mocznikowego wykazuje znaczne odstępstwa od własności roztworu doskonałego ($\gamma_1 \neq 1$), a jej charakter fizyczny odpowiada w zasadzie roztworowi reagentów w ciekłym amoniaku ($x_A = 0,30-0,70$).

Wykazano zgodność termodynamiczną oszacowanych współczynników aktywności $\frac{1}{2}$ w warunkach: t = 190°C, a = 3-5, b = 0,60 (x_A = 0,441-0,594). 9. Obliczono nadmiarowe funkcje termodynamiczne fazy ciekłej G^E, H^E i s^E. Ich wartości wskazują, że faza ciekła układu mocznikowego nie jest roztworem regularnym (S^E 2 30 J/mol.K) ani też roztworem atermicznym (H^E = 8490 J/mol).

10. Entelpie mieszania składników fazy ciekłej są dla dwutlenku węgla 1 wody ujemne, dla pozostałych reagentów - dodatnie. Najwyższa wartość przyjmuje entalpia mieszania mocznika H^{MC} = 102970 J/mol, najniższą entalpia mieszania amoniaku $H_{\Delta}^{mc} = 19370 \text{ J/mol.}$

Entalpia mieszania fazy ciekłej jest dodatnia: H^{MC} = 9450 J/mol.

11. Obliczono rzeczywiste entalpie reakcji chemicznych, przebiegających w układzie: $\Delta h_1 = -31970 \text{ J/mol}$, $\Delta h_2 = 18490 \text{ J/mol}$, $\Delta h_3 = -13480$ J/mol. Ich wartości bezwzględne są mniejsze od wartości standardowych entalpii reakcji, jednak z zachowaniem ich znaków ($\Delta h_1^{\theta} = -107160 \text{ J/mol}, \Delta h_2^{\theta} =$ = 18540 J/mol, Δh₃ = -88620 J/mol). Podano również wartości entalpii reakcji dla różnych warunków procesu i różnych stanów fizycznych reagentów.

12. Przybliżone stałe równowagi reakcji chemicznych zachodzących w procesie syntezy mocznika przyjmuję w zakresie t = 170-210°C wartości w granicach:

 $K_{x1} = 0,628-0,409,$

 $K_{y2} = 3,800-5,768,$

K₂₃ = 2,386-2,362.

Stan równowagi tych reakcji nie jest w rozważanym zakresie temperatury skrainie przesuniety w określona jedna strone, jednak postęp reakcji dehydratacji karbaminianu amonowego jest wiekszy od postępu reakcji syntezy karbaminianu amonowego $(\sigma_{2} > c_{1})$.

Reakcją limitującą równowagę procesu syntezy mocznika jest reakcja syntezy karbaminianu amonowego.

13. Stwierdzono, że wielkość obszeru fazy ciekłej układu mocznikowego zalezy silnie od wartości ciśnienia i temperatury układu. Wzrost temperatury ogranicza bardzo silnie wielkość obszaru fazy ciekłej szczególnie dla $t \ge 200^{\circ}C$

14. Przedstawiony model służyć może do opisu równowagi procesów strippingowych, szczególnie w przypadku strippingu amoniakalnego. Optymalnymi warunkami procesu sa w tym przypadku; wysokie temperatury (t $\ge 190^{\circ}$ C), ciśnienie równowagowe procesu (bez stosowania nadciśnienia), ograniczony nadmiar amoniaku i wody $(a \le 4, b \le 0)$.

Model ten oprócz znaczenia poznawczego posiada zarazem duże znaczenie praktyczne, poprzez umożliwienie prowadzenia obliczeń projektowych procesu przemysłowej syntezy mocznika. Zastosowany układ parametrów (t, a, b) pozwala bowiem na bezpośrednie przenoszenie na skale przemysłowa wyników obliczeń i danych doświadczalnych.

Uzyskane wyniki stanowią też podstawę tworzenia racjonalnych modeli kinetycznych procesów syntezy i hydrolizy mocznika oraz umożliwiała szacowanie ciśnienia układu podczas zachodzenia tych procesów w warunkach izotermicznych

- 77 -

- 26 Kawasumi S., Bull. Chem. Soc. Japan 26, 222 (1953).
- [27] Kawasumi S., Bull. Chem. Soc. Japan 27, 254 (1954).
- [28] Van Krevelen D. Hoftijzer D., Hutjens F.: Rec. Trav. Chim. D. Bas. 68, 191 (1949).
- [29] Wičar S.: Brit. Chem. Eng. 8, 12, 828 (1963).
- [30] Cęckiewicz S.: Semiempiryczne metody wyznaczenia ciśnień cząstkowych w układzie NH₃-CO₂-H₂O-mocznik. Praca doktorska. UJ, Kraków 1977 (nie publikowana).
- [31] Kučeriavyj V., Zinoviev G.: Chim. Prom. 5, 354 (1969).
- [32] Mavrovič I.: Chem. Eng. Progr. 70, 69 (1974).
- [33] Szarawara J., Piotrowski J., Zołotajkin M.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Chemia z. 94, s. 29 (1980).
- [34] Szarawara J., Piotrowski J., Zolotajkin M.: Problemy statyki i kinetyki procesu syntezy mocznika. Zeszyty Naukowe Politechniki Ślaskiej, Chemia z. 94, (1980).
- [35] Szarawara J., Piotrowski J.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Chemia z. 94, s. 51 (1980).
- 36 Inoue S., Kanai K., Otsuka E.: Bull. Chem. Soc. Japan 45. 1339 (1972).
- [37] Inoue S., Kanai K., Otsuka E.: Bull. Chem. Soc. Japan 45, 1616 (1972).
- [38] Yoshimura S.: The latest research and development on Mitsui Toatsu urea process. Fertilizer Association of India Symposium. New Delhi 1969.
- 39 Yoshimura S.: Hydr. Proc. 49, 111 (1970).
- [40] Otsuka E., Kanai K.: New urea processes and some technical considerations on their engineering. 158 th American Chemical Society National Meeting. New York 1969.
- [41] Tomassi W.: Podstawy termodynamiki chemicznej. PWN, Warszawa 1953. s. 65.
- [42] Gmelins Handbuch. Stickstoff. Verlag Chemie. Weinheim 1935. 65. 433--434.
- 43 Ražnjevič K.: Tablice cieplne z wykresami. WNT, Warszawa 1966.
- [44] Reid R., Sherwood T.: The properties of gases and liquids. Tłum.ros. Chimija, Leningrad 1971, s. 373.
- [45] Prausnitz J.M.: Computer calculations for multicomponent vapor-liquid equilibria. Tłum, ros. Chimija. Moskwa 1971, s. 15.
- [46] Redlich O., Kwong J.: Chem. Rev. 44, 233 (1949).
- [47] Black C.: Ind. Eng. Chem. 55, 9, 38 (1963).
- [48] Chuech P.J., Prausnitz J.M.: Ind. Engng Chem. Fundam. 6, 4, 492 (1967).
- [49] Medani M., Hasan M.: J. appl. Chem. Biotechnol. 27, 80 (1977).
- [50] Butcher K., Ramasubramanian K., Medani M.: J. Appl. Chem. Biotechnol. 22, 1139 (1972).
- [51] Chang H., Chappelear P., Kobayashi R.: AIChE Journal 14.2, 318 (1968).
- [52] Edminster W.C., Thompson R., Jarborough L.: AIChE Journal <u>19</u>, 1 116 (1973).
- [53] Malanowski S.: Równowaga ciecz-para, PWN, Warszawa 1974, s. 22.
- [54] Szerawara J., Piotrowski J., Zołotajkin M.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Chemia z. 94, s. 43 (1980).
- [55] Czermiński J. i inni: Metody statystyczne w doświadczalnictwie chemicznym. PWN, Warszawa 1974, s. 94.
- [56] Kučeriavyj V., Lebiediev B.: Sintez i primienienie karbamida. Chimija, Leningrad 1970.

LITERATURA

- [1] Szarawara J., Piotrowski J.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Chemia z. 94, s. 9 (1980).
- [2] Piotrowski J.: Badania nad statyka układu NH₃-CO₂-H₂O-mocznik. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1976 (nie publikowana).
- [3] Lemkowitz S.M., de Cooker M., van den Berg P.: J. appl. Chem. Biotechnol. 23, 63 (1973).
- [4] Lemkowitz S.M., Zuidam J., van den Berg P.: J. appl. Chem. Biotechnol. 22, 727 (1972).
- [5] Gorłovski D., Koščerenkov N., Kučeriavyj V.: Žurn. Prikl. Chim. 11, 2406 (1971).
- [6] Lemkowitz S., Diepen G., van den Bara P.: J. apol. Chem. Biotechnol. 27, 327 (1977).
- [7] Lemkowitz S., Goedegebuur I., van den Berg P.: J. appl. Chem. Biotechnol. 21, 229 (1971).
- [8] Redemann C., Riesenfeld F., La Viola F.: Ind. Eng. Chem. <u>50</u>, 4, 633 (1958).
- 9 Frejacques M.: Chim. et Ind. 60, 22 (1948).
- [10] Błasiak E.: Badania nad syntezą mocznika. Praca doktorska, Chorzów 1950 (nie publikowana).
- [11] Kswasumi S.: Koatsu Gasu Kyokaishi 19, 86 (1955).
- [12] Jefremova G., Leontieva G.: Chim. Prom. 10, 42 (1962).
- [13] Matignon C., Frejacques M.: Chem. Abs. 16, 3872 (1922).
- [14] Kawasumi S.: Koatsu Gasu Kyokaishi 20, 40 (1956).
- [15] Szarawara J., Piotrowski J., Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej Chemia z. 94, s. 63 (1980).
- [16] Kučariavyj V., Gorłovski D., Polakov V.: Zurn. Prikl. Chim. 3. 629 (1969).
- [17] Gorłovski D., Koščerenkov N., Kučeriavyj V.: Żurn. Prikl. Chim. 11. 2467 (1973).
- [18] Gorłovski D., Koščarenkov N., Kučeriavyj V.: Żurn. Prikl. Chim. 11. 2474 (1973).
- [19] Kučeriavyj V., Gorłovski D., Kośćerenkov N.: Żurn. Prikl. Chim. 2. 318 (1975).
- [20] Gorłovski D., Koščerenkov N., Kučeriavyj V.: Żurn. Prikl. Chim. 4. 780 (1976).
- [21] Lemkowitz S., Vet E., van den Berg P.: J. appl. Chem. Biotechnol. 27. 335 (1977).
- [22] Lemkowitz S., Verbrugge P., van den Berg P.: J. appl. Chem. Biotechnol. 27, 349 (1977).
- [23] Broers J., Lemkowitz S., van den Berg P.J.: J. appl.Chem.Biotechnol. 25, 769 (1975).
- [24] Kawasumi S., Bull. Chem. Soc. Japan 25, 227 (1952).
- [25] Kawasumi S., Bull. Chem. Soc. Japan 26, 218 (1953).

- 81 -

[57] Kučeriavyj V., Zinoviev G.: Žurn. Prikl. Chim. 3, 557 (1973).

[58] Null M.: Phase equilibrium in process design. Wiley Interscience.New York 1970, s. 34.

- 80 -

- [59] Van Ness H.C.: Chem. Eng. Sci. 10, 225 (1959).
- [60] Tao L.C.: Ind. Eng. Chem. <u>56</u>, 2. 37 (1964).
- [61] Tao L.C.: Ind. Enc. Chem. 1, 2, 119 (1962).
- [62] Szarawara J., Piotrcwski J., Zołotajkin M.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Chemia z. 87, s. 27 (1979).
- [63] Prigogine I., Defay R.: Chemical Thermodynamics. Longmans. London and Harlow, 1969, s. 88.
- [64] Wenger R.: Reaktions- und Verfahrenstechnische Studie über die Harnstoff-synthese. D.Sc. dissertation Technical University of Zurich 1968.
- [65] Lemkowitz S., van den Berg P.J.: Delft Progr. Rep. ser. A. 1, 159 (1976).
- [66] Kaasenbrood P., Logemann J.: Hydr. Proc. 48, 4 (1969).
- [67] Chrobak E.: Przam. Chem. 11, 559 (1978).
- [68] Otsuka E.: Kogyo Kogaku Zasshi 63, 1344 (1960).
- [69] Lemkowitz S., van Ero: J. Chem. Tech. Biotechnol. 30, 85 (1980).

Tabela 3.1

Skład równowagowy fazy ciekłej i gazowej układu mocznikowego

| LD. | 8 | ь | P MPa | QF | YA | УD | Y _W |
|-----|--------|-------|----------|-------------------|-------|-------|----------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| | | | 1." | 70 ⁰ C | | | |
| 1 | 3,26 | 0,22 | 14,0 | 0,691 | 0,957 | 0,011 | 0,032 |
| 2 | 3,42 | 0,33 | 12,1 | 0,683 | | | |
| 3 | 3,48 | 0,02 | 14,0 | 0,693 | | 1.16 | |
| 4 | 3,52 | 0,36 | 12,0 | 0,663 | | | |
| 5 | 3,66 | 0,25 | 11,2 | 0,681 | 0,933 | 0,024 | 0,043 |
| 6 | 3,66 | 0,33 | 12,0 | 0,686 | 0,980 | 0,014 | 0,006 |
| 7 | 3,82 | 0,28 | 11,2 | 0,699 | | | |
| 8 | 3,83 | 0,57 | 10,7 | 0,636 | | | |
| 9 | 3,84 | 0,26 | 12,1 | 0,668 | 0,947 | 0,012 | 0,041 |
| 10 | 3,98 | 0,20 | 12,9 | 0,703 | | | |
| 11 | 4,08 | 0,14 | 12,9 | 0,721 | 0,978 | 0,015 | 0,007 |
| 12 | 4,11 | 0,63 | 10,7 | 0,622 | | | |
| 13 | 4,25 | 0,89 | 12,0 | 0,672 | | | 1.6.1.1 |
| 14 | 4,32 | 0,74 | 12.0 | 0,690 | 0,979 | 0,018 | 0,003 |
| 15 | 4,36 | 0,92 | 10,4 | 0,664 | 1.1 | | |
| 1.6 | 4,47 | 1,01 | 10,4 | 0,664 | 0,928 | 0,031 | 0,041 |
| 17 | 4,66 | 0,28 | 13,8 | 0,775 | 0,987 | 0,009 | 0.004 |
| 18 | 4,74 | 1,12 | 10,9 | 0,690 | 0,933 | 0,038 | 0,029 |
| 19 | 5,13 | 0,51 | 13,8 | 0,771 | | | |
| 20 | 5,46 | 0,22 | 15,1 | 0,808 | 0,966 | 0,008 | 0.026 |
| 21 | 5,59 | 0,76 | 13,2 | 0,775 | | | |
| 22 | 5,72 | 0,27 | 15,1 | 0,794 | | | |
| 23 | 6,03 | 0,33 | 15,9 | 0,839 | | | - |
| 24 | 6,17 | 1,10 | 13.2 | 0,786 | | | |
| 25 | 6,56 . | -0,12 | 15,9 | 0,800 | 0,956 | 0,008 | 0,036 |
| 26 | 2,25 | 0,08 | 15,3 | 0,542 | 0,904 | 0,006 | 0,090 |
| 27 | 2,21 | 0,10 | 15,3 | 0,542 | | | |
| 28 | 2,56 | 0,32 | 10,7 | 0,533 | 0,997 | 0,003 | 0 |
| 29 | 2,54 | 0,28 | 10,7 | 0,528 | | | |
| 30 | 2,38 | 0,48 | 16,0 | 0,496 | 0,995 | 0,005 | 0 |
| 31 | 2,20 | 0,25 | 16,0 | 0,496 | | | |
| 32 | 5,00 | 0,94 | 12,4 | 0,772 | | | |
| 33 | 4,73 | 0,91 | 12,4 | 0,765 | | | |
| 34 | 4,36 | 1,05 | 12,5 | 0,624 | | 1.1.1 | |
| 35 | 4,57 | 1,40 | 12,5 | 0,673 | | | |
| 36 | 4,05 | 1,18 | 10,4 | 0,618 | | | |
| 37 | 5,84 | 0,29 | 13,7 | 0,836 | | | - |
| 38 | 4,61 | 1,28 | 10,4 | 0,656 | | 1 | 1 |

- 83 -

- 82 -

cd. Tabeli 3.1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | | |
|-----------|--------------------|-------|------|-------|---------|-------|-------|--|--|
| 39 | 4,48 | 1,42 | 10,4 | 0,644 | | | | | |
| 40 | 5,33 | 0,99 | 12,1 | 0,791 | | | | | |
| 41 | 5,31 | 0,84 | 12.1 | 0,783 | | | | | |
| 42 | 4,42 | 1,52 | 9,4 | 0,620 | _ | | | | |
| 43 | 4,35 | 1,58 | 9,4 | 0,608 | | | | | |
| 44 | 2,27 | 0,30 | 12.5 | 0,488 | | - | | | |
| 45 | 2,28 | 0,24 | 12,2 | 0,498 | 12 | | | | |
| 46 | 2,33 | 0,30 | 12,2 | 0,491 | | - | | | |
| 47 | 2,48 | 0,29 | 11,9 | 0,482 | | | | | |
| 48 | 2,66 | 0,54 | 11,9 | 0,500 | 7 M - M | | | | |
| 49 | 2,82 | 0,38 | 11,8 | 0,538 | 12 | | | | |
| 50 | 3,05 | 0,54 | 11,6 | 0,566 | | | | | |
| 51 | 3,74 | 0,46 | 11,3 | 0,674 | - | | | | |
| 52 | 3,87 | 0,53 | 11,2 | 0,684 | | | | | |
| 53 | 4,03 | 0,63 | 11,2 | 0,687 | | | | | |
| 54 | 4,07 | 0,60 | 11,1 | 0,692 | | | | | |
| 55 | 3,64 | 0,15 | 13,9 | 0,726 | 10.6-10 | | | | |
| 56 | 3,81 | 0,12 | 13,9 | 0,712 | | | | | |
| | 180 ⁰ C | | | | | | | | |
| 57 | 3,58 | 0,41 | 13,4 | 0,685 | | | | | |
| 58 | 3,59 | 0,78 | 11,7 | 0,660 | | | | | |
| 59 | 3,64 | 0,35 | 13,4 | 0,696 | 0,986 | 0,013 | 0.001 | | |
| 60 | 3,65 | 0,62 | 11,7 | 0,647 | 0,862 | 0,072 | 0,066 | | |
| 61 | 3,92 | 0,78 | 13,8 | 0,762 | | | | | |
| 62 | 3,96 | 0,07 | 13,8 | 0,776 | 0,960 | 0,021 | 0,019 | | |
| 63 | 4,01 | 0,09 | 15,6 | 0,766 | | | | | |
| 64 | 4,10 | 0,34 | 15,6 | 0,755 | 0,878 | 0,016 | 0,106 | | |
| 65 | 4,17 | 0,87 | 12,0 | 0,666 | | | | | |
| 66 | 4,18 | 0,28 | 13,9 | 0,725 | | | | | |
| 67 | 4,23 | -0,32 | 13,9 | 0,729 | 0,929 | 0,037 | 0,037 | | |
| 68 | 4,23 | 0,56 | 15,4 | 0,723 | | | | | |
| 69 | 4,35 | 0,56 | 15,4 | 0,734 | 0,962 | 0,017 | 0,021 | | |
| 70 | 4,48 | 0,60 | 13,5 | 0,700 | 0,979 | 0,013 | 0,008 | | |
| 71 | 4,52 | 1,03 | 12,7 | 0,708 | | - | | | |
| 72 | 4,54 | 1,31 | 12.0 | 0,649 | 0,882 | 0,054 | 0,064 | | |
| 73 | 4,76 | 0,70 | 13,5 | 0,633 | | | | | |
| 74 | 4,90 | 1,22 | 12,7 | 0,711 | | | | | |
| 75 | 5,21 | 1,66 | 14,5 | 0,697 | - | | A | | |
| 76 | 5,25 | 1,71 | 14.5 | 0,701 | 0,955 | 0,016 | 0,029 | | |
| 77 | 5,48 | -0,03 | 16,2 | 0,815 | 0,944 | 0,021 | 0,035 | | |
| 78 | 5,51 | 0,27 | 16,4 | 0,820 | | | | | |
| 79 | 5.55 | -0.16 | 16,2 | 0,813 | | | | | |

| | | | | cd. tabeli 3. | | | tabeli 3.1 |
|------------|------|------|------|--------------------|-------------------|-------|------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 7 | 8 |
| 80 | 6,22 | 0,17 | 16,4 | 0,805 | 0,950 | 0,018 | 0,032 |
| 81 | 2,83 | 0,19 | 15,0 | 0,650 | 0,967 | 0,004 | 0,029 |
| 82 | 3,87 | 0,66 | 12,0 | 0,680 | 0,873 | 0,064 | 0,063 |
| 83 | 3,81 | 0,52 | 12,0 | 0,689 | - | | |
| 84 | 2,45 | 0,22 | 15,6 | 0,561 | 0,932 | 0,016 | 0,052 |
| 85 | 2,89 | 0,11 | 12,8 | 0,659 | 0,935 | 0,017 | 0,048 |
| 86 | 2,89 | 0,10 | 12,8 | 0,667 | | | 1 - F |
| 87 | 2,47 | 0,29 | 16,7 | 0,551 | 0,792 | 0,008 | 0,200 |
| 88 | 2,45 | 0,27 | 16,7 | 0,562 | | | |
| 89 | 2,54 | 0,17 | 16,8 | 0,574 | 0,974 | 0,007 | 0,019 |
| 90 | 2,63 | 0,25 | 16,8 | 0,590 | | | |
| 91 | 4,48 | 1,21 | 11,3 | 0,636 | | | |
| 92 | 4,10 | 1,58 | 11,3 | 0,624 | | - | |
| 93 | 4,87 | 0,93 | 13,8 | 0,777 | 1 | | |
| 94 | 5,16 | 0,70 | 13,8 | 0,768 | 1. 2.2 | | |
| 95 | 4,85 | 1,49 | 12,0 | 0,673 | 1.0.00 | | |
| 96 | 4,44 | 1,57 | 12,0 | 0,677 | 8 10 | | |
| 97 | 5,07 | 0,36 | 14,4 | 0,815 | | | |
| 9 8 | 4,93 | 0,30 | 14,4 | 0,822 | | ×. • | |
| 99 | 4,58 | 1,48 | 12,1 | 0,654 | | | |
| 100 | 4,57 | 1,52 | 12,1 | 0,645 | | | |
| 101 | 5,24 | 1,28 | 13,2 | 0,678 | | | |
| 102 | 5,30 | 1,28 | 13,2 | 0,690 | | | |
| 103 | 4,94 | 0,69 | 14,0 | 0,778 | | | 1. A. M. |
| 104 | 4,93 | 0,61 | 14,0 | 0,793 | | | |
| 105 | 2,48 | 0,74 | 17,0 | 0,498 | 1 | | |
| 106 | 2,50 | 0,74 | 17,0 | 0,474 | | · . | |
| 107 | 2,52 | 0,74 | 16,5 | 0,513 | | | |
| 108 | 2,53 | 0,60 | 16,5 | 0,504 | | | |
| 109 | 3,49 | 0,63 | 13,0 | 0,646 | 12 | | |
| 110 | 3,53 | 0,71 | 13,0 | 0,641 | | 10.00 | |
| 111 | 3,55 | 0,68 | 12,7 | 0,612 | | | |
| 112 | 3,57 | 0,71 | 12,7 | 0,643 | 1. 1. A. A. A. A. | | |
| 113 | 3,98 | 0,12 | 13,7 | 0,732 | | | |
| 114 | 3,98 | 0,13 | 13,7 | 0,731 | | | |
| | - | | | 190 ⁰ C | | | |
| 115 | 3,47 | 0,12 | 19,0 | 0,700 | 0,893 | 0,021 | 0,086 |
| 116 | 3,64 | 0,29 | 19,0 | 0,669 | | | |
| 117 | 3,68 | 0,23 | 17,8 | 0,720 | 0,960 | 0,027 | 0,013 |
| 118 | 3,80 | 0,18 | 16,5 | 0,716 | | | |
| 119 | 3,85 | 0,02 | 16,5 | 0,669 | 0,904 | 0,049 | 0,047 |
| 120 | 3,89 | 0,28 | 18,2 | 0,754 | | | |

| - | 8 | 5 | - |
|---|---|---|---|
| | | | |

- 84 -

cd. tabeli 3,1

1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----|--------|-------|------|-------|--------|-------|--------|
| 121 | 3.93 | 0,20 | 18.2 | 0,760 | 0,952 | 0,027 | 0,021 |
| 122 | 4.02 | 0,42 | 15,5 | 0,704 | | | |
| 123 | 4.02 | 0,43 | 15.5 | 0,698 | 0,853 | 0,056 | 0,091 |
| 124 | 4.07 | 0,06 | 17,4 | 0,725 | 0,936 | 0,034 | 0,030 |
| 125 | 4,09 | 0,21 | 17,4 | 0,736 | | | |
| 126 | 4,30 | 0,76 | 15,1 | 0,682 | 0,861 | 0,092 | 0,047 |
| 127 | 4,34 | 0,80 | 15,1 | 0,694 | | | |
| 128 | 4.59 | 0,66 | 16,0 | 0,705 | 1.11 | | |
| 129 | 4,73 | 0,70 | 16,0 | 0,699 | 0,951 | 0,008 | 0,041 |
| 130 | 4,84 | 1,24 | 15,8 | 0,686 | 0,886 | 0,072 | 0,042 |
| 131 | 4,98 | 0,90 | 18.0 | 0,726 | 0,965 | 0,019 | 0,016 |
| 132 | 5,85 | -0,29 | 19,8 | 0,827 | | | |
| 133 | 6.06 | 0,21 | 19,8 | 0,801 | 0,915 | 0,013 | 0,072 |
| 154 | 6,14 | 0,12 | 18,7 | 0.814 | 0,926 | 0,032 | 0,042 |
| 135 | 3,23 | 0,03 | 16,6 | 0,681 | 0,962 | 0,009 | 0,029 |
| 136 | 3,49 | 0,00 | 17,5 | 0,731 | 0,901 | 0,015 | 0,084 |
| 137 | 3,36 | 0,00 | 17,5 | 0,720 | | | |
| 138 | 2,60 | 0,08 | 16.5 | 0,638 | 0,924 | 0,005 | 0,071 |
| 139 | 2,64 | 0,21 | 16,9 | 0,593 | 0,940 | 0,007 | 0,053 |
| 140 | 2,45 | 0,22 | 19,6 | 0,596 | 0,902 | 0,006 | 0,092 |
| 141 | 2,67 | 0,15 | 18,7 | 0,609 | 0,900 | 0,005 | 0,095 |
| 142 | 2,84 | 0,40 | 15,2 | 0,590 | 0,940 | 0,011 | 0,049 |
| 143 | 2,99 | 0,08 | 18,1 | 0,667 | 0,973 | 0,015 | 0,012 |
| 144 | 4,54 | 1,21 | 14,1 | 0,646 | | - | 1 - 10 |
| 145 | 4,32 | 1,67 | 14.1 | 0,637 | | | 10 m C |
| 146 | 5,37 | 0,46 | 16,5 | 0,770 | | | |
| 147 | 5,08 | 0,61 | 16.5 | 0,775 | | | 10.00 |
| 148 | 5,10 | 1,05 | 14,5 | 0,697 | | | |
| 149 | 4,89 | 1,45 | 14,5 | 0,673 | | | |
| 150 | 5,65 | 0,03 | 17,7 | 0,842 | | | |
| 151 | 6,12 | 0,24 | 17,7 | 0,776 | | | |
| 152 | 4,8/ | 1,35 | 16,3 | 0,686 | | | |
| 154 | 5,16 | 0,61 | 17,4 | 0,778 | - 24-5 | 100 | |
| 155 | 4,80 | 0,57 | 17,4 | 0,778 | | | |
| 156 | 2,3/ | 0,31 | 17,8 | 0,584 | | | |
| 157 | 2,08 | 0,57 | 17,5 | 0,583 | | S | · |
| 158 | 2 76 | 0,58 | 15,9 | 0,546 | | 3 | |
| 159 | 2 70 | 0,80 | 16,0 | 0,524 | 10 | | |
| 160 | 2 80 | 0,30 | 15,/ | 0,541 | | | |
| 161 | 2.83 | 0,67 | 17,9 | 0,523 | 1 | - | |
| 162 | 2.84 | 0,43 | 17,5 | 0,587 | 1 | | |
| | L , 04 | 0,09 | 15,4 | 0,538 | | | |
| | | | | | | | |

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|-----|------|-------|------|--------------------|---|----------------|---------|
| | 163 | 2.91 | 0,45 | 17.3 | 0,603 | | | |
| ļ | 164 | 3,04 | 0,42 | 16,1 | 0,639 | | | |
| | 165 | 3,13 | 0,53 | 16,1 | 0,636 | | | |
| - | 166 | 3,14 | 0,59 | 15,8 | 0,631 | 20 | | |
| | 167 | 3,16 | 0,93 | 16,6 | 0,566 | e 1 1 | | |
| | 168 | 3.17 | 1,00 | 14,2 | 0,571 | | | |
| | 169 | 3,22 | 0,88 | 14,1 | 0,590 | | | |
| | 170 | 3,22 | 0,93 | 14,1 | 0,589 | | | |
| | 171 | 3,23 | 0,37 | 16,0 | 0,648 | de la companya | | |
| | 172 | 3,22 | 0,84 | 15,0 | 0,618 | | 1 10 | |
| | 173 | 3,22 | 0,96 | 14,2 | 0,587 | | | |
| | 174 | 3,35 | 0,85 | 17,5 | 0,549 | | | |
| | 175 | 3,53 | 0,97 | 17,1 | 0,559 | | | |
| | 176 | 3,57 | 0,89 | 14,9 | 0,628 | | PET (V CE o | |
| | 177 | 3,67 | 1,00 | 14,7 | 0,638 | | 10 C 10 C 10 C | |
| | 178 | 3,71 | 0,98 | 14,8 | 0,619 | | | |
| | 179 | 3,89 | 0,75 | 14,4 | 0,672 | | - 1 X T- | |
| | 180 | 3,90 | 0,57 | 15,0 | 0,659 | 1 L | | |
| | 181 | 3,92 | 0,42 | 14,6 | 0,682 | 5.15 | | |
| | 182 | 3,94 | 0,62 | 14,6 | 0,640 | | C. Level | |
| | 183 | 3,97 | 0,79 | 14,5 | 0,663 | | | |
| | 184 | 4,05 | 0,72 | 15,0 | 0,668 | | | |
| | 185 | 4,11 | 0,86 | 14,4 | 0,649 | | | |
| | 186 | 4,16 | 0,74 | 15,0 | 0,670 | 1-10- | 1.1.1 | |
| | 187 | 4,16 | 0,81 | 15,2 | 0,682 | | | |
| | 188 | 3,50 | -0,12 | 17,9 | 0,709 | 0,959 | 0,028 | 0,013 |
| | 189 | 3,59 | -0,14 | 17,9 | 0,708 | | | |
| | | | | 2 | 200 ⁰ C | | | |
| | 190 | 3,30 | 0,27 | 20,3 | 0,700 | | | |
| | 191 | 3,55 | 0,12 | 20,3 | 0,723 | 0,850 | 0,085 | 0,065 |
| | 192 | 3,89 | 0,34 | 19,5 | 0,752 | 0,862 | 0,093 | 0,045 |
| | 193 | 4,19 | 0,33 | 19,2 | 0,672 | 0,825 | 0,104 | 0,071 |
| | 194 | 4,26 | 0,29 | 19,2 | 0,694 | | | |
| | 195 | 4,31 | 0,90 | 19,0 | 0,669 | 0,841 | 0,114 | 0,045 |
| | 196 | 4,39 | 0,24 | 19,8 | 0.728 | | | |
| 1 | 197 | 4,50 | 0,64 | 19,8 | 0,729 | 0,852 | 0,088 | 0,060 |
| | 198 | 4,52 | 0,70 | 20,9 | 0,762 | 0,918 | 0,038 | 0,044 |
| | 199 | 4,55 | 0,61 | 19,5 | 0,687 | | M T C | · · · · |
| | 200 | 4,57 | 0,66 | 21,0 | 0,734 | 5 1 | | |
| | 201 | 4,73 | 0,02 | 21,0 | 0,767 | | | 1 |
| | 202 | 4,77 | 0,64 | 21,0 | 0,714 | 0,876 | 0,036 | 0,088 |
| | 203 | 4,82 | 0,28 | 21,0 | 0,756 | 0,964 | 0,036 | 0 |

cd. tabeli 3.1

- 87 -

cd. tabeli 3.1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
|-----|------|-------|------|-------|-------|--------|-------|
| 245 | 4,55 | 0,54 | 25,6 | 0,720 | 0,889 | 0,048 | 0,063 |
| 246 | 4,74 | 1.02 | 25,6 | 0,718 | | - 6- 7 | |
| 247 | 4,80 | 0.99 | 26,4 | 0,620 | 0,791 | 0,095 | 0,114 |
| 248 | 4,83 | 0,75 | 26,1 | 0,666 | 0,862 | 0,067 | 0,071 |
| 249 | 5,02 | 0,19 | 26,4 | 0,659 | 0,875 | 0,061 | 0,064 |
| 250 | 3,08 | -0,01 | 25,6 | 0,711 | 0,909 | 0,043 | 0,048 |
| 251 | 3,20 | 0,06 | 25,6 | 0,704 | | | |
| 252 | 4,72 | 1,44 | 23,7 | 0,627 | 1 5- | 1 | |
| 253 | 4,62 | 1,62 | 23,7 | 0,622 | | | |
| 254 | 4,92 | 0,37 | 25,8 | 0,728 | | | |
| 255 | 4,61 | 0,59 | 25,8 | 0,743 | | - | |
| 256 | 4,92 | 1,42 | 24,6 | 0,631 | | | |
| 257 | 4,18 | 1,45 | 24,6 | 0,596 | | | |
| 258 | 4,17 | 1,37 | 24,6 | 0,621 | | 10 | |
| 259 | 4.74 | 0,96 | 24,6 | 0,648 | | | |
| 260 | 4,38 | 0,60 | 27,9 | 0,743 | | | |
| 261 | 3,67 | 0,06 | 25,2 | 0,713 | 0,848 | 0,093 | 0,059 |
| 262 | 3,74 | 0,12 | 25,2 | 0,705 | | | |

Tabela 3.2

Zgodność modelu z danymi doświadczalnymi: porównanie wartości 😅

| t°C | n | RM ² . 10 ⁴ | RM . 10 ² | R. 10 ⁴ |
|---------|-----|-----------------------------------|----------------------|--------------------|
| 170 | 49 | 2,56 | 1,60 | -2,02 |
| 180 | 53 | 3,41 | 1,85 | 7,09 |
| 190 | 70 | 3,05 | 1,75 | -8,15 |
| 200 | 38 | 3,76 | 1,94 | 9,94 |
| 210 | 19 | 2,53 | 1,59 | 4,89 |
| 170-210 | 229 | 3,10 | 1,76 | -0,04 |

| - | 86 | - |
|---|----|---|
|---|----|---|

cd. tabeli 3.1

| 1 | 2 | 3 | - 4 | 5 | 6 | 7 | 0 |
|--------------------|------|-------|------|-------|-------|------------|---------|
| 204 | 4,91 | 0.92 | 19.3 | 0.688 | | - | 0 |
| 205 | 4,92 | 0,79 | 19.5 | 0,694 | | | |
| 206 | 4,92 | 1,14 | 19.3 | 0,689 | 0,829 | 0.076 | 0.095 |
| 207 | 5,01 | -0,20 | 22,3 | 0,806 | | | |
| 208 | 5,03 | -0,20 | 22,3 | 0,797 | 0,912 | 0,040 | 0,048 |
| 209 | 5,66 | -0,03 | 22,4 | 0,748 | 0,885 | 0,043 | 0,072 |
| 210 | 5,90 | 0,15 | 22,4 | 0,773 | | . 1 . 3 | y |
| 211 | 3,31 | 0,12 | 20,0 | 0,726 | 0,926 | 0,049 | 0,025 |
| 212 | 3,51 | 0,03 | 20,0 | 0,721 | 0,832 | 0,043 | 0,125 |
| 213 | 3,59 | 0,59 | 17,7 | 0,652 | 0,857 | 0,067 | 0,076 |
| 214 | 3,56 | 0,44 | 17,7 | 0,650 | | | |
| 215 | 3,01 | 0,12 | 19,8 | 0,686 | ÷ | 1 1 | |
| 216 | 3,06 | 0,09 | 19,8 | 0,679 | K | | |
| 217 | 2,96 | 0,05 | 18,5 | 0,694 | 0,761 | 0,132 | 0,107 |
| 218 | 2,93 | 0,07 | 18,5 | 0,690 | | | |
| 219 | 2,94 | 0,38 | 21,6 | 0,616 | 0,930 | 0,009 | 0,061 |
| 220 | 2,88 | 0,38 | 21,6 | 0,623 | 1.00 | | |
| 221 | 3,19 | 0,74 | 19,2 | 0,563 | 0,864 | 0,053 | 0,083 |
| 222 | 2,86 | 0,34 | 22,7 | 0,626 | 0,922 | 0,013 | 0,065 |
| 223 | 4,81 | 1,08 | 17,9 | 0,644 | | | |
| 224 | 4,20 | 1,54 | 17,9 | 0,646 | | | |
| 225 | 4,80 | 0,59 | 19,7 | 0,746 | 1 1 1 | | |
| 226 | 4,80 | 0,52 | 19,7 | 0,743 | 1200 | | |
| 227 | 5,03 | 1,25 | 18,4 | 0,613 | | | |
| 228 | 5,16 | 1,36 | 18,4 | 0,671 | | | |
| 229 | 4,90 | 0,37 | 20,1 | 0,717 | | | |
| 230 | 4,89 | 1,28 | 18,0 | 0,634 | | | |
| 231 | 4,77 | 1,47 | 18,0 | 0,617 | | | |
| 232 | 5,16 | 1,42 | 18,7 | 0,690 | | 1999 B | 1-1-1-1 |
| 233 | 4,75 | 0,47 | 21,3 | 0,772 | | | |
| 234 | 4,85 | 0,/1 | 21,3 | 0,756 | | | |
| 233 | 3,90 | 0,03 | 19,7 | 0,690 | | 10 July 10 | |
| 230 | 4,02 | 0,00 | 19,7 | 0,697 | 7 - | | |
| 210 [°] C | | | | | | | |
| 237 | 3,69 | 0,17 | 25,0 | 0,726 | 0,849 | 0,119 | 0,062 |
| 238 | 3,73 | 0,57 | 25,0 | 0,618 | 0,763 | 0,153 | 0,074 |
| 239 | 3,75 | 0,33 | 26,0 | 0,716 | - | 1.1 | |
| 240 | 3,77 | 0,25 | 26,0 | 0,718 | 0,868 | 0,064 | 0,068 |
| 241 | 3,91 | 0,49 | 25,0 | 0,604 | | | 111 |
| 242 | 3,96 | 0,37 | 25,0 | 0,728 | | | |
| 243 | 4,01 | 0,23 | 24,9 | 0,690 | 0,803 | 0,098 | 0,099 |
| 244 | 4,34 | 1,21 | 25,3 | 0,623 | 0,765 | 0,132 | 0,103 |

Zgodność modelu z danymi doświadczalnymi: porównanie wartości y_W

- 89 -

| t ^o C | n | RM ² , 10 ⁴ | RM . 10 ² | R . 10 ³ |
|------------------|----|-----------------------------------|----------------------|---------------------|
| 1.70 | 10 | 2,53 | 1,59 | -1,50 |
| 180 | 10 | 1,73 | 1,31 | 3.20 |
| 190 | 15 | 2,54 | 1,59 | 3,00 |
| 200 | 13 | 2,29 | 1,51 | -2.50 |
| 210 | 7 | 1,22 | 1,11 | -0.70 |
| 170-210 | 53 | 2,16 | 1.47 | 0,57 |

Tabela 3.3

Zgochose modelu z danymi doświadczalnymi: porównanie wartości p[MPa]

| t ^o C | n | RM ² . 10 ² | RM | R |
|------------------|-----|-----------------------------------|-------|--------|
| 170 | 30 | 35,9 | 0,599 | -0,020 |
| 180 | 17 | 35,6 | 0,597 | 0,529 |
| 190 | 39 | 29,8 | 0,546 | -0,049 |
| 200 | 28 | 16,9 | 0,411 | -0,050 |
| 210 | 15 | 38,0 | 0,616 | 0,107 |
| 170-210 | 129 | 30,2 | 0,549 | 0,052 |

Tabela 3.4

Zgodność modelu z danymi doświadczalnymi: porównanie wartości y_A

| t ^o C | n | RM ² . 10 ⁴ | RM . 10 ² | R. 10 ³ |
|------------------|----|-----------------------------------|----------------------|--------------------|
| 170 | 10 | 4,20 | 2,04 | -1,10 |
| 180 | Ot | 4,60 | 2,14 | -10,6 |
| 190 | 15 | 5,93 | 2,43 | -2,00 |
| 200 | 11 | 7,09 | 2,66 | -9,45 |
| 210 | 7 | 4,85 | 2,20 | -1,43 |
| 170-210 | 53 | 5,45 | 2,33 | -4,92 |

Tabela 3.5

Zgodność modelu z danymi doświadczalnymi: porównanie wartości y_D

| t ^o C | n | RM ² . 10 ⁴ | RM . 10 ² | R. 10 ³ |
|------------------|----|-----------------------------------|----------------------|--------------------|
| 170 | 10 | 0,23 | 0,48 | -0,40 |
| 180 | 10 | 0,87 | 0,93 | 4,70 |
| 190 | 15 | 1,82 | 1,35 | -6,00 |
| 200 | 11 | 3,79 | 1,94 | ~6,50 |
| 210 | 7 | 1,68 | 1,29 | 4,00 |
| 170-210 | 53 | 1,73 | 1,32 | -1,70 |

- 88 -

MODEL TERMODYNAMICZNY PROCESU SYNTEZY MOCZNIKA

Streszczenie

Przedstawiono model termodynamiczny procesu syntezy mocznika z amoniaku i dwutlenku węgla. W procesia tym ustalają się wzajemnia ze sobą powiązane równowagi dwóch niezależnych reakcji chemicznych (syntezy i dehydratacji karbaminianu amonowego) oraz równowagi fazowe ciecz-para lotnych reagentów (amoniaku, dwutlenku węgla i wody).

Złożoność tego procesu, specyficzne własności układu mocznikowego oraz ograniczone możliwości identyfikacji doświadczalnej równowag chemicznych w układzie wymagają stworzenia półempirycznego modelu termodynamicznego procesu, łączącego dostępne elementy empiryczne z uzasadnionymi ujęciami teoretycznymi.

Model uwzględnia termodynamiczne odchylenia własności obu faz układu od własności roztworu doskonałego i oparty jest na oryginalnej metodzie wyznaczania rzeczywistego składu równowagowego fazy ciekłej układu mocznikowego.

Model matematyczny procesu stanowi układ równań termodynamicznych (opartych na danych standardowych), równań bilansu stechiometrycznego oraz równań empirycznych o charakterze korelacji (opartych na własnych danych doświadczalnych). Te ostatnie równania wyrażaję ważne zależności, których postać, z uwagi na złożoność układu i procesu syntezy mocznika, nie jest możliwa do określenia na drodze teoretycznej.

Model opisuje poprawnie w sensie jakościowym i ilościowym równowagę procesu syntezy mocznika w zakresie parametrów:

 $t = 170-210^{\circ}C$, $NH_3/CO_2 = 2-6$, $H_2O/CO_2 = 0-1,2$.

Podano pełną charakterystykę równowag fazowych i chemicznych ustalających się w układzie mocznikowym. Obliczono wartości współczynników aktywności ciśnieniowej i ułamkowej reagentów, entalpie mieszanie w fazie ciekłej i gazowej, entalpie parowania ormz entalpie i stałe równowagi reakcji chemicznych biorących udział w procesie.

Wyjaśniono ekstremalny przebieg krzywej równowagi procesu syntezy mocznika oraz zależności ciśnienia równowagowego układu od nadmiaru amoniaku. Przedstawiono model matematyczny statyki procesów strippingowych. Model eprócz znaczenia poznawczego ma istotne znaczenie dla obliczeń projektowych przemysłowej syntezy mocznika. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МОЧЕВИНЫ

Резюме

В настояцей расоте представлена термодинамическая модель процесса синтеза мочевины из аммиака и двуокиси углерода. В этом процессе устанавливаются взаимно связанные равновесные состояния двух независимых друг от друга химических реакций (синтеза и дегидратации карбамата аммония)и фазовые равновесия жидкость-пар летучих реагентов (аммиака, двуокиси углерода и воды).

Сломность этого процесса, специфические свойства мочевинной системы и ограниченные возможности идентификации химических равновесий в системе при помощи опыта, вызывают необходимость построения полуэмпирической модели термодинамического процесса, связывающей доступные эмпирические элементы с обоснованными теоргическими изложениями.

модель учитывает термодинамические отклонения свойств обоих фаз системы от свойств идеального раствора и опирается на оригинальном методе определения фактического равновесного состава жидкой фазы мочевинной системы.

математическая модель процесса является системой термодинамических уравнении (основанных на стандартных данных), уравнений стехиометрического баланса и эмпирических уравнений обладающих корреляционным характером (основанных на собственных опытных данных). Последние уравнения указывают важные зависимости, форму которых, по причине сложности системы и процесса синтеза мочевины невозможно определить теоретическим методом.

Модель верно описывает, в качественном и количественном смысле, равновесие процесса синтеза мочевины в диапазоне параметров:

 $t = 170 - 210^{\circ}C$, $NH_3/CO_2 = 2 - 6$, $H_2O/CO_2 = 0 - 1, 2$

Дана полная характеристика фазовых и жимических равновесий устанавливаюцихся в мочевинной системе. Расчитаны значения коэффициентов летучести и активности компонентов, энтальпии смешивания в жидкой и газовой фазах, энтальпии испарения, энтальпии и константы равновесия жимических реакции принимаюцих участие в процессе.

Объясняется экстремальный ход кривой равновесия процесса синтеза мочевины и зависимости равновесного давления системы от избытка аммиака. Представлена математическая модель статики отгонки. Кроме научного значения модель обладает существенным значением для конструкторских расчетов промышленного синтеза мочевили.

THERMODYNAMIC MODEL OF UREA SYNTHESIS PROCESS

Summary

The thermodynamic model of urea synthesis process from emmonia and carbon dioxide has been presented. In this process, interacting chemical equilibria of two independent chemical reactions (synthesis and dehydration of ammonium carbamate) and liquid-vapour phase equilibria of volatile components (ammonia, carbon dioxide, water) are fixed.

Complexity of this process, specific properties of urea system and limited possibilities of empirical identifications of chemical equilibria in the system, require of creating a semi-empirical thermodynamic model of the process, which combines attainable empirical data with justificable theoretical formulations.

The model takes into account thermodynamic deviations of properties of both phases of the system from the properties of ideal solution and is based on the original method of determining the actual equilibrium liquid--phase composition of the urea system.

Mathematical model of the process is a system of thermodynamic equations (based on the standard data), stoichiometric equations, and empirical correlation equations (based on the own empirical data). The last mentioned equations express the important dependences, whose form, considering the complexity of the system and the urea synthesis process, is not possible to be defined theoretically.

The model describes correctly in the qualitative and quantitative meaning the equilibrium of urea synthesis process in the range of parameters:

$t = 170-210^{\circ}C$, $NH_3/CO_2 = 2-6$, $H_2O/CO_2 = 0-1,2$.

The comprehensive characteristic of phase and chemical equilibrium being fixed in the urea system was presented. There have been calculated the values of fugacity and activity coefficients of the reagents, enthalpy of mixing in the liquid and gas phases, enthalpy of vaporisation and enthalpy of reactions and equilibrium constants of chemical reactions participating in this process.

The extreme character of equilibrium curve of urea synthesis process and the dependence of equilibrium pressure on the ammonia excess were explained. Mathematical model of the statics of stripping process was presented.

The model, besides cognitive importance, is useful for designing calculations of industrial urea synthesis process.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Politechniki Śląskiej

WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ MOŻNA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:

| 44-100 | Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b |
|--------|--|
| 44-109 | Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a |
| 40-950 | Katowice - Księgarnia nr 015, ul. Zwirki i Wigury 33 |
| 40-096 | Katowice - Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12 |
| 41-900 | Bytom — Keięgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 19 |
| 41-500 | Chorzów — Księgamia nr 063, ul. Wolności 22 |
| 41-300 | Dabrowa Gómicza - Księgarnia nr 091, ul. ZBoWiD-u 2 |
| 47-400 | Racibórz — Księgamia nr 148, ul. Odrzańska 1 |
| 44-309 | Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1 |
| 41-200 | Sosnowiec - Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7 |
| 41-800 | Zabrze — Księgarnia nr 239, ul. Wolności 288 |
| 00-901 | Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN - Pałac Kultury i Nauki |

Wazystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Kalęgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.