

Metingen aan het binaire systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, modellering met het uitgebreide Pitzermodel.

Afstudeerverslag van C.L.Sassen

C.L. Sassen

Prof.drs. P.J. van den Berg
Prof.dr.ir. J. de Swaan Arons
dr.ir. H.J. van der Kooi

januari 1987

Dankbetuiging

Op deze plaats past een dankwoord aan iedereen die mijn functioneren op het Hoge Druklaboratorium van de vakgroep Algemene en Anorganische Chemie de afgelopen maanden mogelijk hebben gemaakt waaronder F.W. Ruseler en J.H.F. Grondel.

In het bijzonder dank ik dr.ir. H.J. van der Kooi voor de goede begeleiding van het project alsmede voor de discussies op het gebied van de thermodynamica van elektrolytoplossingen die ik steeds als zeer verhelderend heb ervaren.

Samenvatting:

Rechtstreekse toepassing van het uitgebreide Pitzermodel op het ternaire stelsel $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ leidt tot teveel afhankelijke parameters, hetgeen beschouwing van binaire subsystemen als $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ noodzakelijk maakt. In tegenstelling tot het systeem $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ is $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ in de literatuur onvoldoende bekend. Het doel van dit afstudeeronderzoek is derhalve:

- het verkrijgen van basic data betreffende het binaire systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, en
- de modellering van dit systeem met het uitgebreide Pitzermodel teneinde de zuivere binaire interactieparameters te bepalen.

In een hoge temperatuur-autoclaaf zijn voor verschillende $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ -mengsels gasverdwijnpuntlijnen bepaald. De metingen zijn gemodelleerd met het uitgebreide Pitzermodel.

De experimentele waarden in vergelijking met die van andere onderzoekers en de resultaten van de modellering geven aanleiding tot de volgende conclusies:

- De gemeten gasverdwijnpunten in het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ en de daaruit afgeleide p, x -doorsneden vertonen vergeleken met de waarden van Rizvi, een geringere spreiding. Bij lage druk en temperatuur is er een goede overeenkomst met de resultaten van Müller.
- Het uitgebreide Pitzermodel is goed in staat om het binaire systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ te beschrijven tot ca. 40 mol% NH_3 (200°C). Hierbij is de parameter $\lambda_{\text{mm}}(\text{NH}_3\text{-NH}_3)$ die de interactie tussen twee NH_3 -molekulen verdisconteert een functie van zowel de temperatuur als van de molaliteit van ammoniak.
- De door Ramasamy gebruikte interactieparameters betreffende het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ in zijn beschrijving van het ternaire stelsel $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ zijn niet in staat om het zuivere binaire systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ weer te geven.
- De door het model voorspelde gasfasesamenstelling komt goed overeen met de experimentele waarden van verschillende onderzoekers.

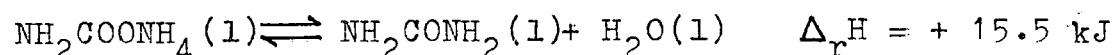
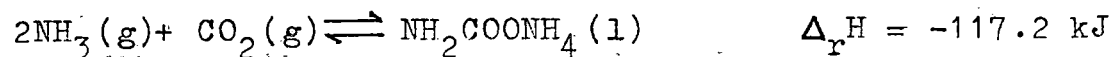
Wanneer men in de toekomst het systeem $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ op eenzelfde wijze kan modelleren, zal een goede beschrijving van het systeem $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -(Ureum) met het uitgebreide Pitzermodel waarschijnlijk mogelijk zijn.

Inhoudsopgave

1. Inleiding	4
2. Het binaire systeem ammoniak-water	6
2.1 De dissociatie van ammoniak in water	6
2.2 De moleculaire karakteristieken van NH_3 en H_2O	9
2.3 Het fasengedrag van het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$	12
3. Het experimentele gedeelte	15
3.1 De apparatuur	15
3.1.1 De autoclaaf	15
3.1.2 Drukinstelling en -meting	16
3.1.3 Temperatuurinstelling en -meting	18
3.2 De vulprocedure	19
3.3 Berekening van de samenstelling en foutenbeschouwing	22
4. Meetmethode en meetresultaten	25
4.1 Meetmethode	25
4.2 Verwerking van de metingen	26
4.2.1 Correctie op de gemeten druk	26
4.2.2 Temperatuurijsing van de autoclaaf	26
4.3 De meetresultaten	29
4.4 Opmerkingen ten aanzien van de metingen	31
5. Modellerings van het systeem ammoniak-water	33
5.1 Het thermodynamische kader	33
5.2 Het gasfasemodel	35
5.3 Het vloeistofmodel	38
5.3.1 Het Pitzermodel	38
5.3.2 Het uitgebreide Pitzermodel	43
5.4 De temperatuurafhankelijke grootheden	44
5.5 Ontwikkeling software, optimalisatieprocedure	47
5.6 Werkwijze modellerings, resultaten	49
5.7 Discussie en conclusies	52
Literatuurlijst	56
Bijlagen I t/m VI	58

1. Inleiding

Voor de industriële synthese van ureum bestaande uit de volgende twee evenwichtsreacties:



is bestudering van het $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ systeem van belang, zowel bij hogere druk en temperatuur (ca. 150 bar, 200 °C) voor de reactor als bij lagere druk en temperatuur (ca. 20 bar, 120 °C) voor de scheidingssectie.

De afgelopen jaren zijn in deze druk- en temperatuurgebieden door resp. Lemkowitz [1] en Ramasamy [2] metingen verricht in het kader van het ureumonderzoek aan de TU Delft.

Tegenwoordig echter, ligt de nadruk meer op de thermodynamische modellering van het $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ systeem waarbij het werk van Ramasamy als uitgangspunt dient. Hierin wordt voor de beschrijving van de niet-idealiteit van de vloeistoffase gebruik gemaakt van een elektrolytmodel namelijk het uitgebreide Pitzermodel.

Toepassing van een dergelijk model lijkt alleszins redelijk gezien de aanwezigheid van verschillende ionen, sommige zelfs in vrij hoge concentraties, in de vloeistoffase. Maar het levert tevens dermate veel afhankelijke interactieparameters dat het onmogelijk lijkt deze uitgaande van het ternaire systeem, afzonderlijk te bepalen. Deze parameterbepaling kan derhalve beter geschieden op basis van binaire deelsystemen zoals $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ mits men over voldoende nauwkeurige meetgegevens betreffende deze systemen kan beschikken.

In tegenstelling tot het systeem $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ is dit voor $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ doorgaans niet het geval, met name bij hogere druk en temperatuur.

Uit het voorgaande volgt dan ook het in feite tweeledige doel van dit afstudeeronderzoek:

- het verkrijgen van basic data betreffende het binaire systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, en
- de modellering van dit systeem met een elektrolytmodel

teneinde de zuivere binaire interactieparameters te bepalen.

Dit leidt mede tot de volgende indeling van het afstudeer-verslag:

In hoofdstuk 2 wordt ingegaan op een aantal eigenschappen die specifiek zijn voor het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ zoals de grote oplosbaarheid van ammoniak in water, het al dan niet bestaan van NH_4OH als constituent in gas- en vloeistoffase en enige moleculaire karakteristieken van NH_3 en H_2O . Tevens wordt een overzicht gegeven van het werk dat tot dusver verricht is aan dit binaire systeem.

In hoofdstuk 3 wordt vervolgens een beschrijving gegeven van de apparatuur waarmee de metingen aan het $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ systeem zijn uitgevoerd. In hoofdstuk 4 worden deze metingen besproken en vergeleken met die van andere onderzoekers.

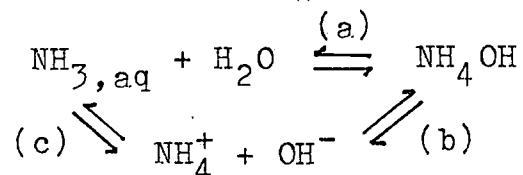
Tenslotte wordt in hoofdstuk 5 uitgebreid ingegaan op de thermodynamische beschrijving van het $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ systeem alsmede op de resultaten van de modellering. Bij dit laatste zal onder andere gebruik worden gemaakt van metingen van R. van Kwartel die gelijktijdig met dit afstudeeronderzoek vloeistofverdwijnpunten heeft bepaald in het onderhavige binaire systeem.

2. Het binaire systeem ammoniak-water

Wanneer de oplosbaarheid van gassen in water bij 1 bar en 0°C wordt beschouwd, bedraagt deze voor gassen zoals H_2 , N_2 en O_2 ca. 10^{-3} mol/l, voor NH_3 is dit echter 52.8 mol/l [3]. In dit hoofdstuk wordt onder andere ingegaan op de achtergrond van deze grote oplosbaarheid van ammoniak in water die zijn invloed heeft op de vloeistofdampevenwichten in het systeem NH_3-H_2O en mede van belang is voor de thermodynamische modellering.

2.1 De dissociatie van ammoniak in water

Uit het relatief geringe geleidend vermogen van waterige ammoniakoplossingen ($\leq 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$) blijkt dat ammoniak voor een deel dissocieert, [4]. In het algemeen kan deze reactie worden gezien als:



Voor de verschillende evenwichtsconstanten geldt:

$$K_c = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_{3, aq}]}, \quad K_a = \frac{[NH_4OH]}{[NH_{3, aq}]}, \quad \text{en} \quad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} \quad (2.1)$$

$$K_{\text{schijnbaar}} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_{3, aq}] + [NH_4OH]} \quad (2.2)$$

waarbij $[H_2O]$ als constant wordt verondersteld. De vraag is nu hoe groot de verschillende K's zijn en of op basis daarvan een uitspraak kan worden gedaan over de stabiliteit en aanwezigheid van het ammoniumhydroxide.

Voor K_{sch} (schijnbaar) kan worden geschreven:

$$K_{\text{sch}} = \frac{K_c}{1 + K_a} \quad (2.3)$$

Tevens geldt:

$$K_a \cdot K_b = K_c \quad (2.4)$$

Tussen de drie onbekende constanten K_a , K_b en K_c bestaat dus slechts één betrekking, zodat een rechtstreekse oplossing niet mogelijk is. Uit bepalingen van het geleidend vermogen van ammoniak-water-oplossingen volgt echter dat K_{sch} klein is, ca. $2 \cdot 10^{-5}$ bij 25°C . Hetgeen betekent dat óf K_c klein is óf $K_a \gg K_c$. In het laatste geval is op grond van verg. 2.4 $K_b \ll K_c$ alsmede $K_b \ll K_a$, hetgeen overeenkomt met de opvatting dat het ammoniumhydroxide een zwakke base zou zijn, maar wel stabiel.

Wanneer K_c klein is, kan nog onderscheid worden gemaakt tussen het geval waarbij K_a klein is en K_b groot en dat, waarbij K_a groot is en K_b klein. Beide gevallen zijn verenigbaar met de verg. 2.3 en 2.4. Het eerste betekent dat ammoniumhydroxide een sterke base is doch in geringe hoeveelheid aanwezig, en het tweede heeft dezelfde betekenis als het reeds behandelde geval waarbij $K_a \gg K_c$.

Uit metingen van het verdelingsevenwicht van NH_3 tussen water en een organisch oplosmiddel gecombineerd met metingen van het geleidend vermogen, alsmede uit experimenten waarbij de dampspanningen van waterige ammoniak-oplossingen werden bepaald, bleek dat op grond van uitsluitend thermodynamische relaties geen uitspraak kon worden gedaan over de toestand waarin het zich in water opgeloste, niet geïoniseerde ammoniak bevindt. Dit vanwege het feit dat K_a onbekend is en niet afzonderlijk kan worden bepaald. Een oplossing van het gestelde constitutieprobleem is alleen te verwachten van experimentele en theoretische onderzoeken die rechtstreeks betrekking hebben op de molekulen zoals spectroscopische methoden en berekeningen betreffende de chemische binding.

Onderzoek van infra-rood absorptiespectra en Raman-spectra leverde geen enkele aanwijzing op voor het bestaan van NH_4OH noch in de vloeistoffase noch in de gasfase. Deze conclusie wordt ondersteund door de volgende ervaringsfeiten:

- bij menging van ammoniak en water in de gasfase vindt geen merkbare contractie plaats waaruit volgt dat in

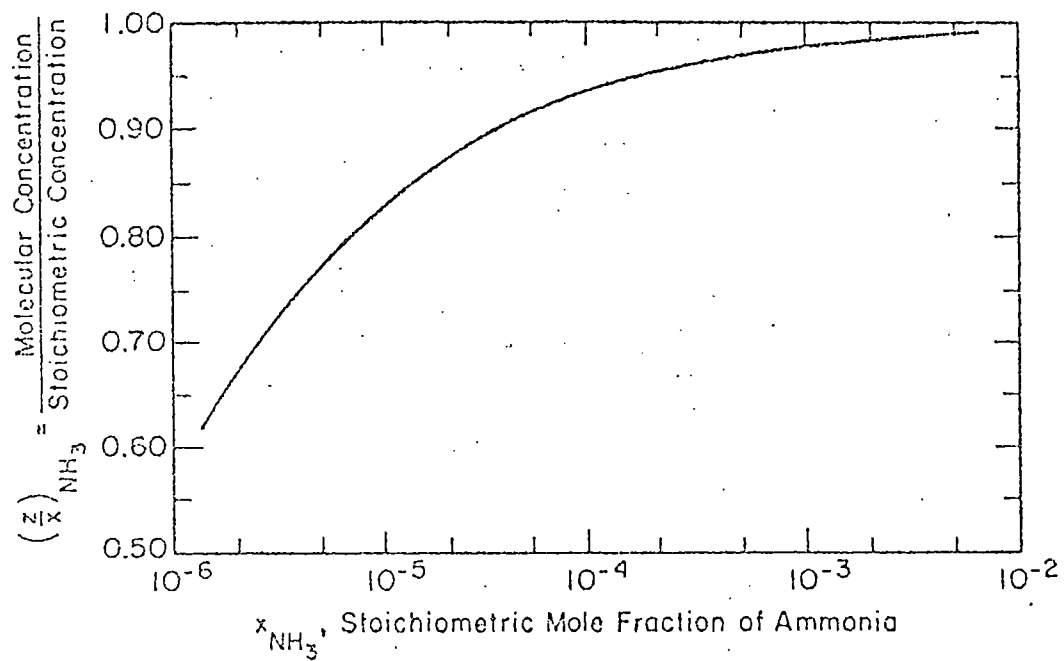


Fig. 2.1: De relatieve hoeveelheid moleculaire ammoniak in waterige oplossingen bij 60°C.

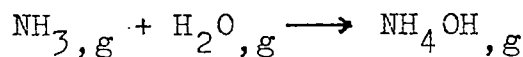
z: de molfractie ongedissocieerd ammoniak

x: de stoechiometrische of overall molfractie

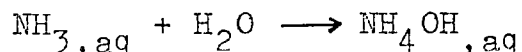
de gasfase geen verbinding kan ontstaan.

- NH_4OH is als vaste stof niet bekend; overigens is langs thermochemische weg het bestaan van een tweetal hydraten wel aangetoond nl. $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (smeltpunt = -78.9°C) en $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (smeltpunt = -79.1°C).

De conclusie dat NH_4OH in gas- en vloeistoffase niet zou bestaan, wordt ook bevestigd door berekeningen betreffende de chemische binding. Uitgaande van de voorstelling als zou het ammoniumhydroxide een zuiver ionogene verbinding zijn, is het energie-effect berekend voor de dissociatie in NH_4^+ - en OH^- -ionen volgens de methode van Born en Heisenberg, [4]. Hierbij wordt gebruik gemaakt van de protonenaffiniteiten van het NH_3 -molekuul en het OH^- -ion en berekent men de vormingswarmte V van NH_4OH in de gasvorm, volgens de vergelijking:



Dit geeft een groot negatief bedrag voor V t.w. -49 kcal (bij een afstand $r=2.5 \text{ \AA}$ tussen de beide ionen NH_4^+ en OH^-) en -74 kcal (bij $r=3 \text{ \AA}$). Hieruit volgt dat NH_4OH onbestaanbaar is in de gasfase. Analoge berekeningen voor de vloeistoffase waarbij de volgende vergelijking zou gelden:



geven tevens een sterk negatieve waarde voor V . Terugkerende naar de evenwichtsconstanten betekent dit dat K_a een zeer kleine waarde zal hebben en dat daarmee het evenwicht (a) sterk naar links zal liggen.

Met betrekking tot de waarde van K_b wordt gewezen op de overeenkomst tussen het ammoniumion en het rubidiumion voor wat betreft het volume van beide ionen. Omdat RbOH bijna volledig dissocieert in water zal dit ook gelden voor NH_4OH hetgeen leidt tot een zeer grote waarde voor K_b .

Gezien het voorgaande concluderen we nu dat NH_4OH zo het al bestaanbaar is in waterige oplossingen, dan toch volledig gedissocieerd zal zijn in NH_4^+ - en OH^- -ionen. Een waterige ammoniakoplossing zal naast NH_3 en H_2O slechts voor een gering gedeelte NH_4^+ - en OH^- -ionen bevatten, het-

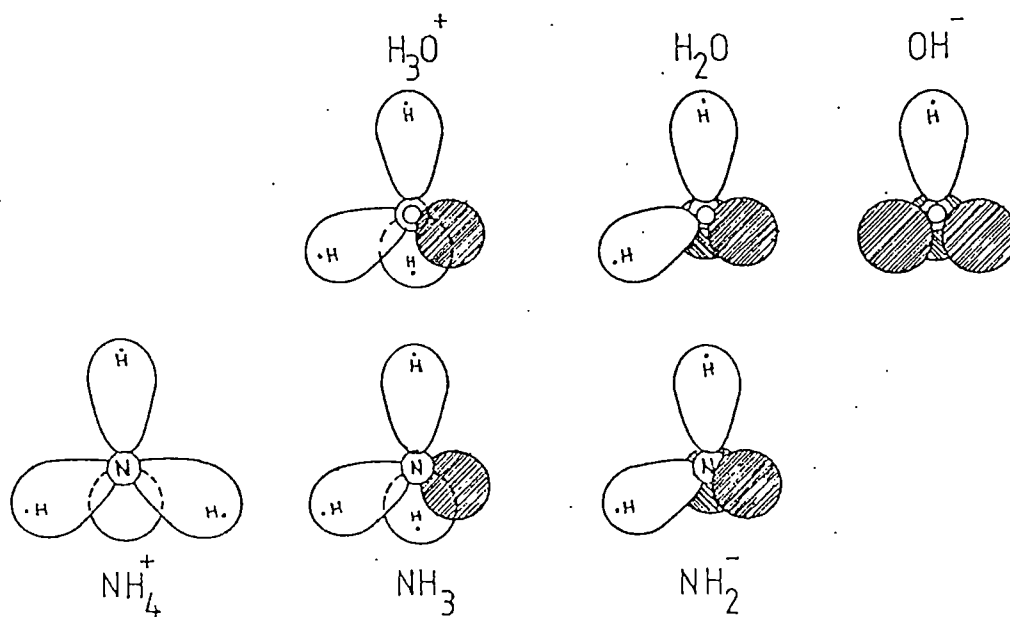


Fig. 2.2: De moleculaire structuur van ammoniak, water en hun kationen en anionen. De non-bonding orbitals zijn gearceerd weergegeven.

geen volgens de zuur-basetheorie van Brønsted als een directe protonenoverdracht kan worden gezien, waarbij een intermediair gevormd hydroxide niet hoeft te worden aangenomen. De aanwezigheid van slechts geringe hoeveelheden NH_4^+ - en OH^- -ionen is al gesuggereerd door de kleine waarde van K_{sch} en blijkt ook uit fig. 2.1 waarin de relatieve hoeveelheid ammoniak in de moleculaire vorm in waterige oplossingen bij 60°C is weergegeven, [5]. Bovendien zal de mate van dissociatie afnemen bij een toenemende temperatuur, (beschouwd bij eenzelfde druk)

Alhoewel dat NH_4OH in de vloeistoffase niet voorkomt, wijst de grote oplosbaarheid van ammoniak in water anderzijds wel op een bijzondere wisselwerking tussen beide molekulen namelijk de vorming van waterstofbruggen waarop in de volgende paragraaf verder zal worden ingegaan.

2.2 De moleculaire karakteristieken van NH_3 en H_2O

Ramasamy, [2], geeft in zijn proefschrift een uitgebreid overzicht van de moleculaire karakteristieken van de verschillende constituenten die bij de ureumsynthese van belang zijn alsmede van hun oplosbaarheidsgedrag. We zullen ons hier echter beperken tot de belangrijkste eigenschappen van H_2O en NH_3 en van het ammoniumion.

-Water en ammoniak zijn de meest stabiele hydriden van resp. zuurstof en stikstof. Geometrisch gezien vormen de moleculaire orbitals een structuur die lijkt op een ideale tetraëder waarvan het zuurstof- resp. stikstofatoom het centrum is. Zoals in fig. 2.2 is weergegeven bezit H_2O twee geprotoneerde orbitals en twee "non-bonding" orbitals, terwijl NH_3 drie geprotoneerde orbitals en één non-bonding orbital heeft. Afgezien van de non-bonding orbitals heeft NH_3 een trigonale pyramidale structuur en heeft het watermolekuul een V-vorm.

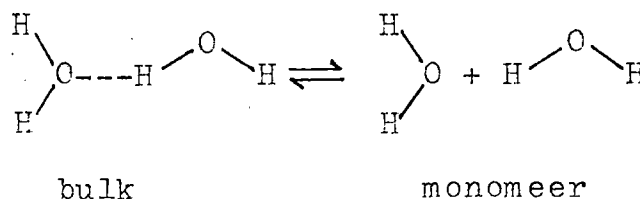
-Vanwege de gunstige oriëntatie van de geprotoneerde en non-bonding orbitals zijn water en ammoniak in staat om anionen en kationen te solvateren. Gezien het feit dat am-

moniak drie geprotoneerde orbitals heeft en slechts één non-bonding orbital, zal NH_3 een sterkere interactie geven met anionen en daarom ook bij voorkeur anionen solvateren boven kationen. Wanneer bijvoorbeeld NaCl wordt opgelost in een sterk geconcentreerde waterige ammoniakoplossing zullen er meer ammoniakmolekulen zich bevinden rond de Cl^- -ionen dan in de buurt van de Na^+ -ionen. Een verschil dat zich bij water niet voordoet.

-Zowel water als ammoniak kunnen waterstofbruggen vormen vanwege de sterke attractie tussen het lone pair in de non-bonding orbital van het ene molecuul en het proton in de geprotoneerde orbital van een nabuurmolecuul. Het gelijke aantal geprotoneerde en non-bonding orbitals en de tetraëdische structuur zorgen ervoor dat watermolekulen driedimensionale netwerken van verschillende grootte kunnen vormen. Ammoniakmolekulen daarentegen vormen slechts ketens en ringen van verschillende lengte.

-De buitengewoon grote mobiliteit van een proton in water hangt samen met de vorming van uitgebreide driedimensionale netwerken. Deze protonmobiliteit maakt dat een waterdimeer kan optreden als een zgn. zuur-base bifunctionele katalysator in verschillende reacties zoals de hydratatie van CO_2 . Iets dergelijks treedt niet op in het geval van ammoniak.

-Zowel in water als in ammoniak kan men die molekulen die verbonden zijn door waterstofbruggen beschouwen als een aparte verbinding namelijk de bulkcomponent in tegenstelling tot de "vrije" molekulen, het monomeer. In dit model wordt aangenomen dat er tussen deze twee vormen een dynamisch evenwicht bestaat hetgeen als volgt voor water kan worden weergegeven:



De ligging van dit evenwicht wordt bepaald door de tempe-

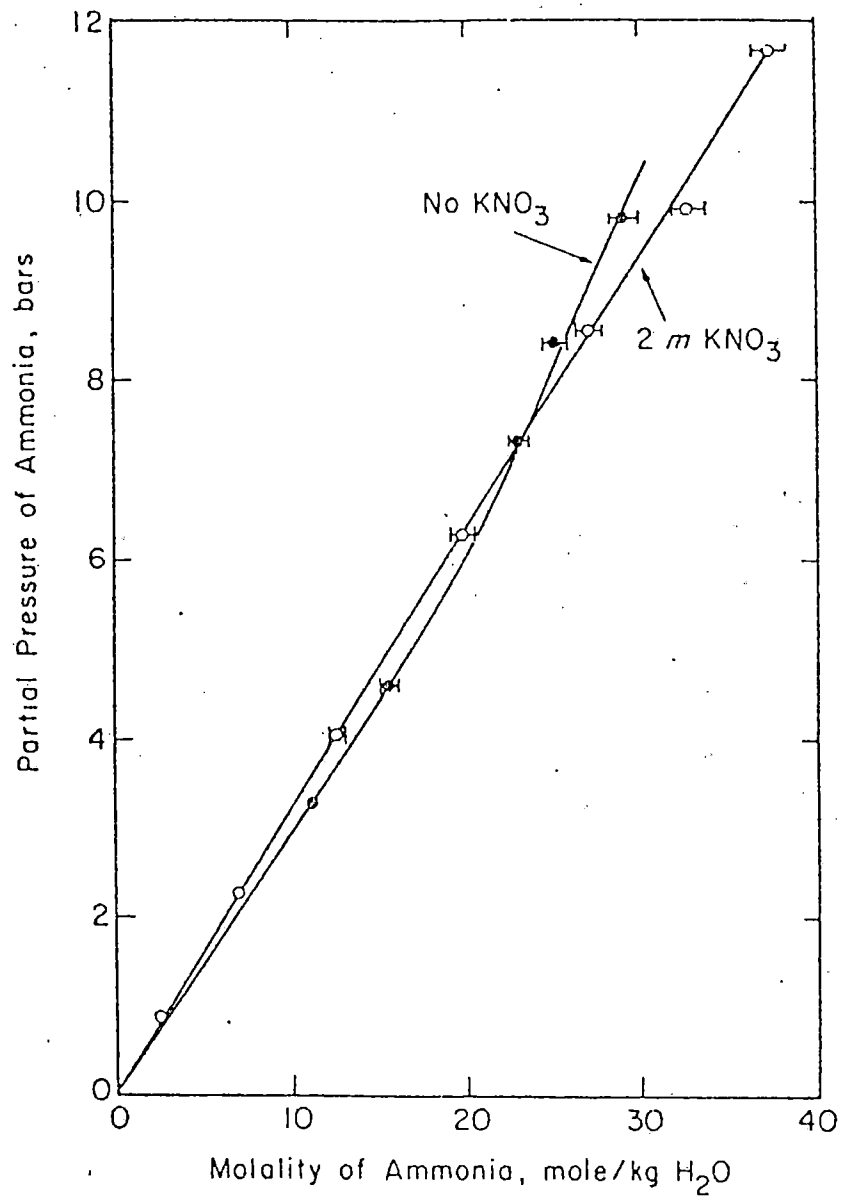


Fig. 2.3: Het effect van KNO₃ op de oplosbaarheid van NH₃ in H₂O bij 100°C.

ratuur. Een verhoging van de temperatuur leidt tot een verschuiving naar rechts, er worden dan dus meer H-bruggen verbroken dan gevormd.

Een verschuiving van dit evenwicht kan ook plaatsvinden door het oplossen van bepaalde elektrolyten, men spreekt dan van zgn. "structure breakers" (verschuiving naar het monomeer) en "structure makers" (verschuiving naar de bulkcomponent).

Verder merken we op dat in binaire systemen dergelijke ion-solvent interacties de ligging van fasenevenwichten kunnen beïnvloeden door het zgn. "salting-out"-verschijnsel. Dat wil zeggen dat bijvoorbeeld de activiteit van NH_3 in het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ mede bepaald wordt door de aanwezigheid van elektrolyten in de vloeistoffase. Zo verhoogt NaCl de activiteit van NH_3 terwijl LiBr deze verlaagt. Fig. 2.3 toont het effect van KNO_3 op de partiële spanning van ammoniak boven waterige ammoniakoplossingen als functie van de molaliteit van ammoniak, [6]. Hierbij valt het op dat boven een bepaalde molaliteit van NH_3 het salting-out effect als het ware overgaat in een salting-in effect.

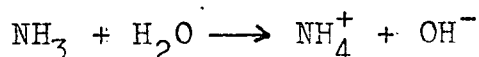
Tot slot van deze paragraaf wordt gekeken naar de interactie tussen het ammoniumion en water. Opvallend is de grote overeenkomst in eigenschappen tussen NH_4^+ en H_2O . Zo zijn de massa's bijna identiek (18.03 resp. 18.015) alsmede de molaire volumina (18 ml/mol). Verder zijn de bindingshoeken bijna evengroot (109.5° voor NH_4^+ en 104.5° voor H_2O) hetgeen ook geldt voor de bindingslengten (10.1 tot 10.3 nm). Tevens vormen beide waterstofbruggen met ongeveer dezelfde sterkte.

Al deze overeenkomsten leiden ertoe dat er rondom een ammoniumion nauwelijks sprake is van een verandering in de waterstructuur zoals bij een Na^+ -ion wel het geval is. De omringing van het NH_4^+ -ion zal juist sterk lijken op die van een centraal watermolekuul in het netwerk van waterstofbruggen, waarbij de O-atomen nu gericht zijn naar één van de vier protonen van het NH_4^+ -ion.

Na dit overzicht van de moleculaire karakteristieken komen we nu toe aan het fasengedrag van het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.

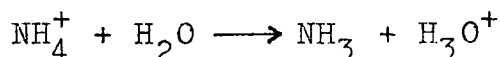
2.3 Het fasengedrag van het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$

Het oplossen van ammoniak in water heeft bij lage concentraties en lage temperaturen zoals eerder gesuggereerd, zowel een fysisch als chemisch karakter. De chemische reactie:



is onder dergelijke condities energetisch voordelig omdat een proton van een watermolekuul een grotere afstoting ondervindt in de nabijheid van het O-atoom, en zal migreren naar de non-bonding orbital van het ammoniakmolekuul alwaar de afstoting geringer is vanwege de lagere effectieve kernlading van het N-atoom.

Een omkering van deze protonmigratie vindt plaats als energie wordt toegevoerd en daarmee de entropie van het systeem toeneemt. Zo zal bij verhoging van de temperatuur de volgende reactie van belang worden:



Ammoniak is bij hogere temperaturen dus een zwakke elektrolyt.

Een tweede proces dat de oplosbaarheid energetisch gunstig beïnvloedt, is de vorming van waterstofbruggen:



Deze waterstofbruggen kunnen van verschillende aard zijn, afhankelijk van de concentratie ammoniak. Bij lage concentraties is het watermolekuul de donor van het proton en ammoniak de acceptor (binding: O---H---N) terwijl dit bij hoge concentraties juist andersom is (binding: O---H---N). Bovendien zullen bij hogere concentraties de interacties tussen twee of meer ammoniakmolekulen steeds belangrijker worden.

Omdat bij het oplossen van ammoniak in water fysische interacties doorgaans overheersen (zie ook fig. 2.1), beschrijven veel auteurs vloeistof-dampevenwichten in dit binaire systeem zonder rekening te houden met de ionisatiereactie,

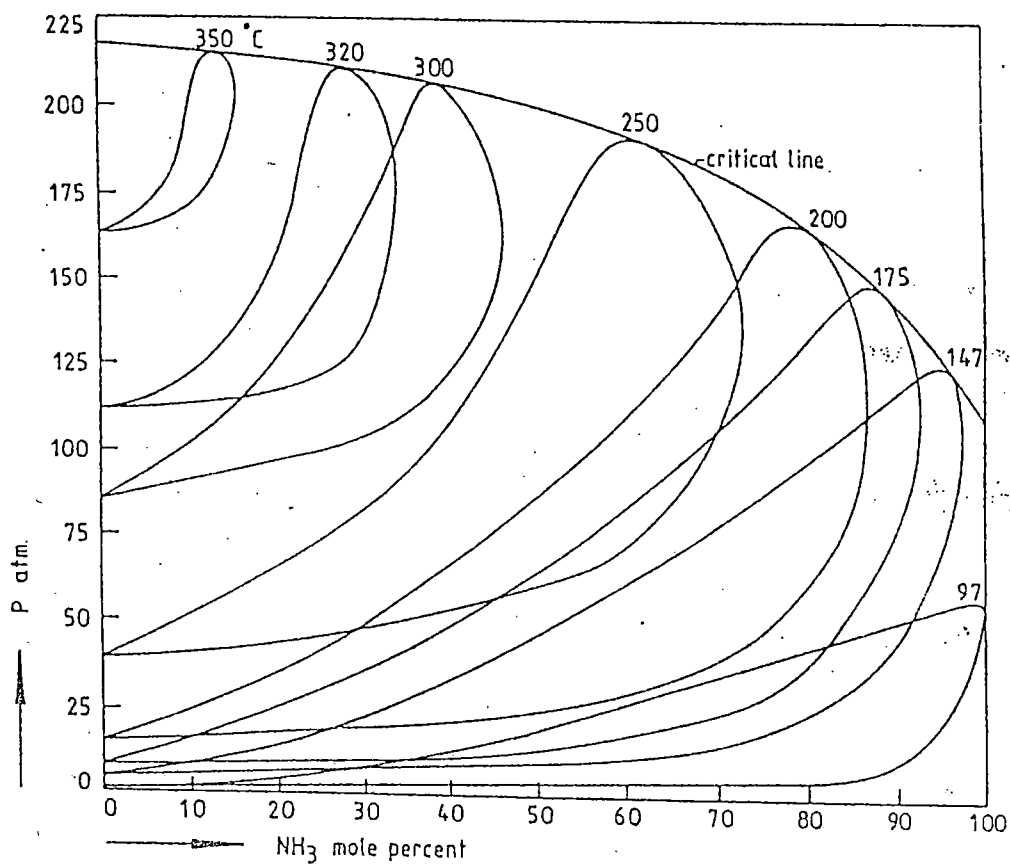


Fig. 2.4: p,x-doorsneden in het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ bij verschillende temperaturen. Tevens is de projectie van de kritische lijn weergegeven.

(Pawlikowski e.a. [6], Müller [7]).

Het belangrijkste gevolg van de verschillende moleculaire interacties is de grote oplosbaarheid van ammoniak in water die zich op zijn beurt uit in het niet-ideale thermodynamische gedrag van het binaire systeem. Fig. 2.4 geeft het p,T,x-gedrag weer (Tsiklis [8]), waaruit blijkt dat het vloeistof-dampoppervlak een sterke kromming vertoont. De kritische lijn geeft echter geen bijzondere verschijnselen te zien, deze begint in het kritisch punt van ammoniak en verloopt geleidelijk naar het kritisch punt van water. De niet-idealiteit van het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ is blijkbaar toe te schrijven aan het niet-ideale gedrag van de zuivere componenten, bij menging worden geen nieuwe verschijnselen geïntroduceerd, (niet-ideaal: de waterstofbrugvorming).

Recentelijk zijn verschillende data betreffende vloeistof-dampevenwichten in het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ gepubliceerd. Zo heeft Pawlikowski [6] evenwichten bij 100 en 150 °C tot een druk van 25 bar gemeten.

Müller [7] heeft in het temperatuurgebied van 100 tot 200 °C (druk 2-30 bar) het fasenevenwicht bestudeerd. Tevens geeft hij in zijn proefschrift een overzicht van een groot aantal metingen uitgevoerd door andere onderzoekers.

Guillevic [9] beperkt zich tot metingen bij een drietal temperaturen tussen 130 en 230 °C, tot een druk van 70 bar.

Iseli [10] heeft metingen verricht in het temperatuur- en drukgebied van respectievelijk 15-230 °C en 1-170 bar. Hij meet p,T-verlopen bij constante brutosamenstelling. De samenstellingen van elk der afzonderlijke fasen worden bepaald met de zgn. methode van de snijdende isochoren. Daarnaast bepaalt Iseli deze samenstellingen ook met behulp van elementenanalyse, hetgeen een grote spreiding in de resultaten oplevert, derhalve zullen zijn uitkomsten niet verder worden gebruikt.

Tenslotte heeft Rizvi [11] kook- en dauwpuntlijnen bepaald in het gebied van 30 tot 340 °C (0.3-220 bar). Ook deze metingen vertonen een nogal grote spreiding, toch zullen ze bij gebrek aan andere metingen in het hoge druk- en temperatuurgebied worden gebruikt bij de vergelijking met eigen

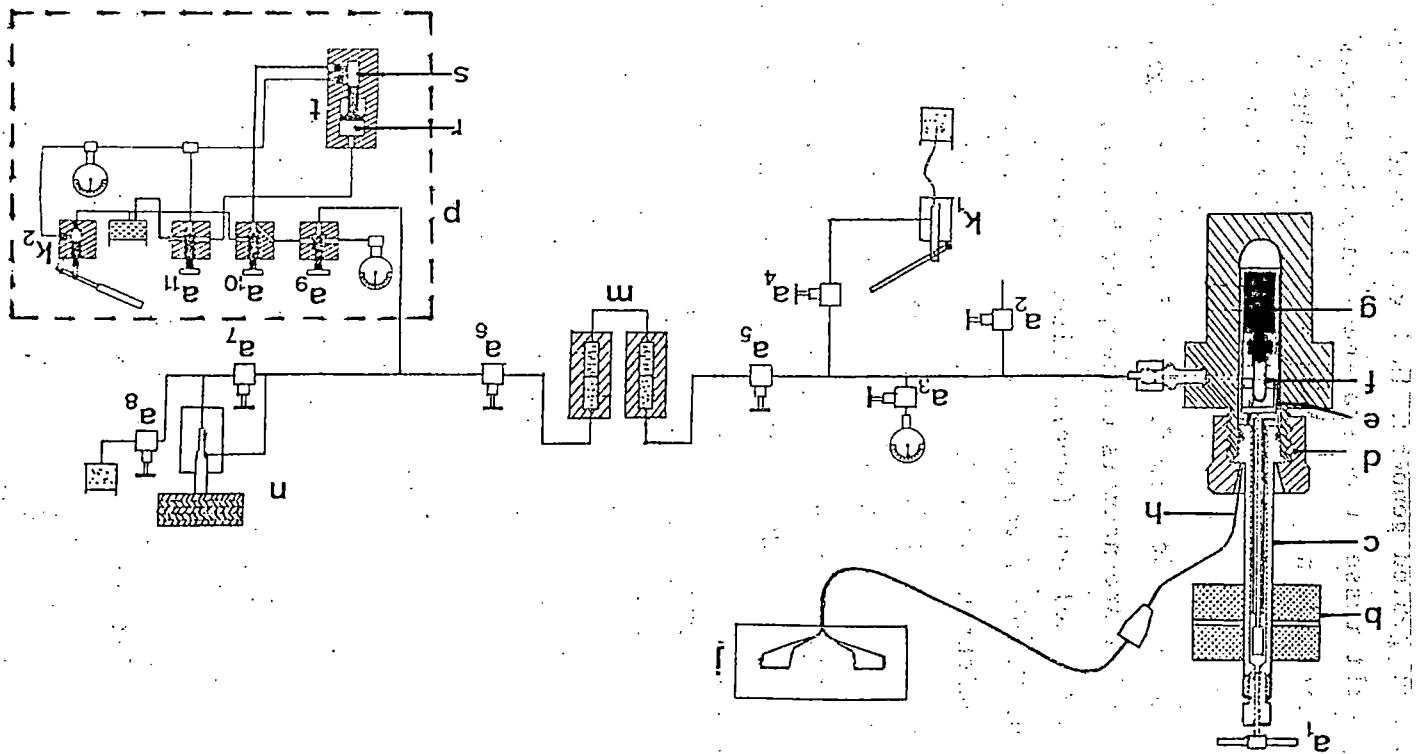
meetresultaten.

In het algemeen kan betreffende het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ worden gesteld dat er veel metingen zijn verricht in een betrekkelijk klein temperatuur- en drukgebied t.w. $100\text{-}200^\circ\text{C}$ resp. $1\text{-}30$ bar. Bovendien blijkt dat de uitkomsten van de verschillende onderzoekers niet altijd even goed met elkaar overeenkomen. Daarnaast zijn de weinige metingen die bij hoge druk en temperatuur zijn uitgevoerd, vaak niet voldoende betrouwbaar. Voor een uitgebreider overzicht van het binaire systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ wordt verwezen naar de scriptie van Quik [12].

Uit het voorgaande volgt dat er behoefte is aan betrouwbare metingen over het gehele samenstellingsgebied. Bovendien zullen deze metingen voldoende nauwkeurig moeten zijn om op grond daarvan de parameters voor een toe te passen vloeistofmodel in de thermodynamische beschrijving van het $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ systeem, te kunnen bepalen.

a_1 t/m a_{11} : stsluiters
 b : elektromagneet
 c : steel
 d : overwermoor
 e : roerwerk
 f : saffieren buisje
 g : opsluitbus
 h : Pt-weerstandsthermometer
 j : weerstandsmeebrug
 k_1, k_2 : handpompen
 m : hydraulische olie/
 kwik/siliconenolie-
 scheider
 n : drukbalans
 p : hoge-drukbank
 r : Lage-drukkamer van
 de intensifier
 s : hoge-drukkamer van
 de intensifier
 t : intensifier

Fig. 3.1: Schema van de autoclaaf met hulpapparatuur.



3. Het experimentele gedeelte

3.1 De apparatuur

De metingen aan het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ zijn verricht in een hoge-druk-cel of autoclaaf waarin de druk tot maximaal 2000 bar en de temperatuur tot maximaal 400°C kan worden verhoogd. De autoclaaf met hulpapparatuur is schematisch weergegeven in fig. 3.1. In bijlage I is een gedetailleerde tekening van de autoclaaf opgenomen.

3.1.1 De autoclaaf

Een saffieren buisje (f) is geklemd in het deksel van de opsluitbus (g). Aan het buisje wordt met behulp van spanveertjes een glazen vaatje gekoppeld, (zie ook bijlage I). Dit geheel wordt het meetvaatje genoemd. Het gebruik van een saffieren buisje is noodzakelijk omdat bij hoge druk en temperatuur, zuiver water alsmede ammoniak-watermengsels een ~~dermate~~ corrosiverende werking hebben dat glas en ook kwarts te zeer zouden worden aangetast.

In de top van het buisje wordt een roerdertje gebracht en wordt het te onderzoeken mengsel gedoseerd (zie voor de vulprocedure 3.2). Er is zowel gebruik gemaakt van roerdertjes van nikkel als van geplatineerde stalen roerdertjes (zie 4.4). Het meetvaatje wordt aan het gasrek volgeperst met kwik en in de opsluitbus geplaatst. Door de geperforeerde deksel wordt het vaatje op zijn plaats gehouden. Het saffieren buisje steekt voor een groot deel buiten de bus.

De opsluitbus wordt met behulp van een verend palletje dat aan de deksel is bevestigd, in de steel (c) gehangen. In het onderste deel van de steel is daartoe een verticale gleuf gemaakt. De opsluitbus kan op deze wijze ook binnen de steel bewegen.

De steel met daarin de opsluitbus wordt in het gedeeltelijk met siliconenolie (Dowtherm 5CS) gevulde huis van de autoclaaf geplaatst. Tussen de prop van de steel en het huis van de autoclaaf bevindt zich een zacht stalen, verkoperde

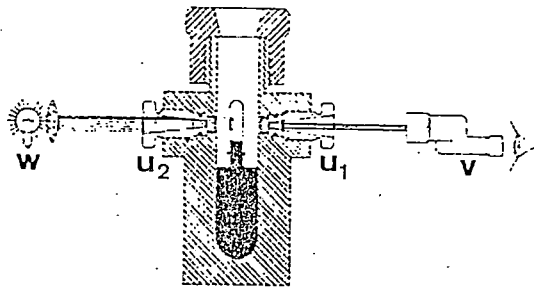


Fig. 3.2: Schematische voorstelling van de autoclaaf met vensters. u_1, u_2 : saffieren vensters; v : kijker; w : lichtbron.

ring die volledige afdichting moet bewerkstelligen. De autoclaaf wordt door een zware overwerpmoer (d) gesloten. In de steel is het roerwerk (e) gemonteerd. Dit roerwerk wordt op en neer bewogen door een periodiek bekrachtigde, luchtgekoelde elektromagneet (b). Het roerwerk zorgt zowel binnen als buiten het meetvaatje voor een gelijkmatige temperatuurverdeling. Twee knoopp magneten bewegen langs het saffieren buisje en beroeren het magneetroerdertje erin. Een geperforeerd plaatje verzorgt de roering van de siliconenolie.

Het buisje kan visueel worden waargenomen doordat in de autoclaaf onder een hoek van 139° twee saffieren vensters zijn gemaakt, zie fig. 3.2. Voor één van de vensters (u1) is een kijker (v) geplaatst, op het andere venster (u2) is een lichtbron (w) gericht. De vensterconfiguratie is zodanig dat verblinding wordt voorkomen.

De opsluitbus kan vertikaal voor het venster worden bewogen door de hoogteverstelinrichting. Deze bestaat uit een schroefpen die, gedreven door een elektromotor, tegen de onderkant van de opsluitbus drukt. De schroefpen steekt aan de onderzijde door het huis van de autoclaaf. Afdichting geschiedt met een O-ring. Het geheel wordt teneinde verbranding te voorkomen, met water gekoeld.

Het huis van de autoclaaf is ter bescherming en isolatie in een stalen kast geplaatst.

3.1.2 Drukinstelling en -meting

Bij het plaatsen van de steel in de autoclaaf en het vervolgens afdichten van de autoclaaf met de overwerpmoer, is deze door de afsluiters a_5 en a_6 van de Hart-hoge-drukbank (p) afgesloten, (zie fig. 3.1). In het geval van een zuivere watervulling is de werkwijze nu als volgt: Na het sluiten van de afsluiter a_2 van de aflaat en het openen van de afsluiters a_3 en a_4 wordt met behulp van handpomp k_1 siliconenolie uit een voorraadvat in de autoclaaf gepompt. Boven aan de steel bevindt zich afsluiter a_1 , welke wordt dichtgedraaid wanneer alle lucht uit de autoclaaf is ver-

dwenen. Vervolgens brengt men de druk op een gewenste waarde en wordt afsluiter a_4 gesloten.

Bevat het saffieren buisje een $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ mengsel dan is de werkwijze anders. Deze vullingen worden in bevroren toestand in de steel gebracht en na het aanbrengen van de overwerpmoer wordt de autoclaaf direct op een druk van ca. 35 bar gebracht. Dit kan doordat via een leiding een N_2 -cilinder is gekoppeld aan afsluiter a_2 . Tijdens het op druk brengen van de autoclaaf zijn de afsluiters a_1, a_3, a_4, a_5 en a_6 gesloten. Vervolgens wordt ook a_2 gesloten waarna de N_2 -cilinder kan worden afgekoppeld. Na het openen van de afsluiters a_3 en a_4 kan met handpomp k_1 wederom siliconenolie in de autoclaaf worden gepompt terwijl men door periodiek afsluiter a_1 te openen de stikstof uit de autoclaaf kan laten ontsnappen. Als alle stikstof is verdwenen wordt afhankelijk van de samenstelling van de vulling, de druk op een bepaalde waarde gebracht en sluit men a_4 .

In de hoge-drukbank (p) wordt de druk op gelijke hoogte gebracht. Deze drukkbank is voorzien van een handpomp (k_2), een intensifier (t), een manometer en drie driewegafsluiters (a_9, a_{10} en a_{11}). De drukkbank is gevuld met hydraulische olie (Diala-C). De druk wordt opgebouwd door met de handpomp olie via afsluiter a_{11} in de lage-drukkamer (r) van de intensifier te pompen. Hierbij sluiten de afsluiters a_{10} en a_{11} beide de leidingen naar het olie-voorraadvat af. Door verkleining van het zuigeroppervlak wordt aan de hoge-drukkant (s) een 25 maal hogere druk veroorzaakt. Wanneer de zuiger het eindpunt van de intensifier heeft bereikt, kan deze met behulp van de handpomp worden teruggepompt. Door de toevoering naar afsluiter a_{11} af te sluiten wordt de olie rechtstreeks in de hoge-drukkamer gepompt. De olie uit de lage-drukkamer verlaat het circuit dan via de leiding door afsluiter a_{11} .

Als de drukkbank eenmaal op de gewenste druk is ingesteld, worden de afsluiters a_5 en a_6 geopend. De druk wordt via een hydraulische olie/kwik/siliconenolie-scheider (m) op de siliconenolie in de autoclaaf overgedragen. Doordat zich in de deksel van de opsluitbus gaten bevinden, wordt

de druk in de autoclaaf via de siliconenolie overgedragen op het kwik, en zo op het te meten systeem. Op deze manier is de druk binnen en buiten het meetvatje dus gelijk. De druk kan met de hoge-drukbank tot maximaal 2000 bar worden verhoogd.

Door het openen van afsluiter a_7 wordt het systeem in contact gebracht met de drukkbalans (n) waarmee de druk kan worden gemeten. Het meetprincipe van deze balans is als volgt: de oliedruk van de drukbank tilt een zuiger op die met gewichten wordt belast tot evenwicht is bereikt. De zuiger bevindt zich in een cilinder en wordt geroteerd door een motor. Hierdoor ontstaat een oliefilm tussen de zuiger en de cilinderwand waardoor de wrijving tot een minimum wordt beperkt. De druk kan nu berekend worden door het gewicht waarmee de zuiger belast is, te delen door het nauwkeurig bekende zuigeroppervlak.

De drukkbalans heeft een lage-druktrap van 2-400 bar en een hoge-druktrap van 400-2000 bar. Bij de lage-druktrap wordt van de zuigerplunjer het grootste oppervlak gebruikt. De balans is verder nog voorzien van een spindel waarmee kleine drukcorrecties kunnen worden uitgevoerd.

De nauwkeurigheid van de drukkbalans hangt af van het drukbereik en bedraagt voor de lage-druktrap 0.1 bar en voor de hoge-druktrap 0.5 bar.

3.1.3 Temperatuurinstelling en -meting

De autoclaaf wordt uitwendig verwarmd door twee elektrische verwarmingsmantels. Eén van deze mantels bevindt zich om het onderste, smalle deel van de autoclaaf; de andere wordt om de overwerpvoer aangebracht. De temperatuur wordt geregeld door twee proportionele temperatuurregelaars die door twee thermokoppels met de autoclaaf verbonden zijn.

De temperatuur wordt gemeten met een platina weerstandsthermometer (h), (zie fig. 3.1), die door een in de steel aangebrachte schacht in de autoclaaf steekt. Deze thermometer is opgenomen in een Bleeker-weerstandbrug (j) (gemodificeerde brug van Wheatstone), die stroomloos gesteld wordt

via een weerstandsdecadenbank. Het signaal van de brug kan worden gevolgd met een Bleeker-microvolt detector en een recorder. De weerstand die met de decadenbank wordt ingesteld is een maat voor de temperatuur, er geldt:

$$R_t = R_0 (1 + \alpha t + \beta t^2) \quad (3.1)$$

waaruit voor de temperatuur t ($^{\circ}\text{C}$) volgt:

$$t = \frac{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 - 4\beta(1 - R_t/R_0)}}{2\beta} \quad (3.2)$$

met R_t : de ingestelde weerstand bij temperatuur t in Ω

R_0 : de weerstand van de thermometer bij 0°C in Ω

α, β : constanten

Omdat er twijfel bestond over de tot dan toe gebruikte waarden voor α, β en R_0 is in de loop van de serie metingen de weerstandsthermometer geijkt door P.L. Ott. Dit leverde de volgende resultaten:

$$R_0 = 100.0238 \quad , \quad \alpha = 3.915475 \cdot 10^{-3} \quad , \quad \beta = -5.754230 \cdot 10^{-7}$$

Deze waarden gelden voor het temperatuurtraject van 0 tot 400°C en zijn bij alle berekeningen toegepast.

De temperatuur kan via de decadenbank met een nauwkeurigheid van ca. 0.0025°C worden gemeten. De temperatuurschommelingen in de autoclaaf veroorzaken echter een veel grotere fout in de experimenteel bepaalde temperatuur, ca. 0.1°C .

3.2 De vulprocedure

- Componenten: -gedestilleerd/gedemineraliseerd water
(geleidbaarheid $< 10^{-6}$ S)
-ammoniak (firma AGA GAS b.v.), zuiverheid
99.995 gew. %.

Met behulp van een injectiespuit wordt een bepaalde hoeveelheid water in het saffieren buisje gebracht dat vooraf op een Mettlerbalans is gewogen. Door weging achteraf is uit het verschil de hoeveelheid water nauwkeurig bekend. Vervolgens wordt in het buisje een roerdertje gebracht en wordt het aan een glazen vaatje gekoppeld dat met spanveer-

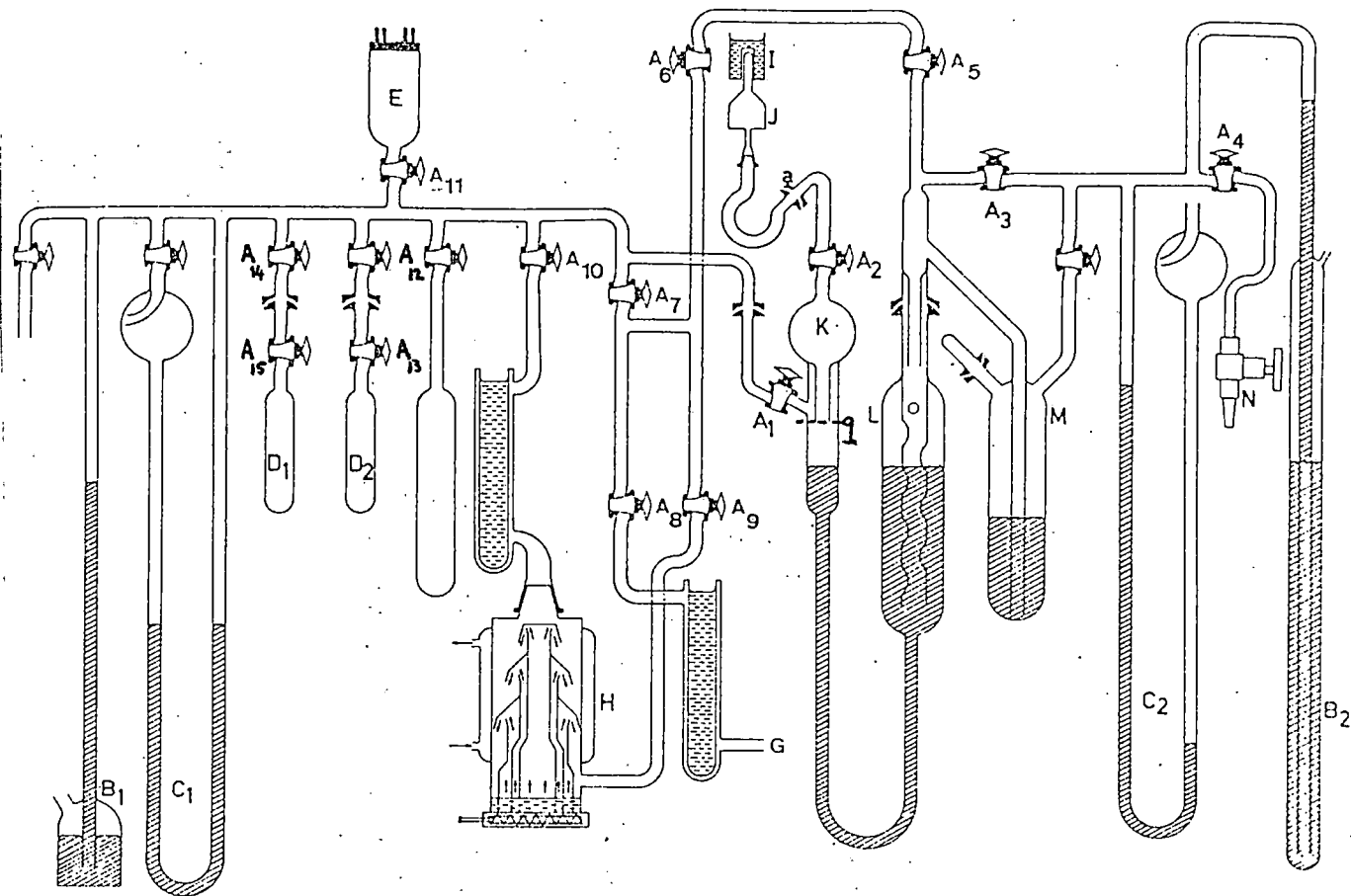


Fig. 3.3: het gasrek

- | | | | |
|------------------------------------|--------------------------------------|---|---------------------|
| A ₁ t/m A ₁₅ | : kranen | I | : koeler |
| B ₁ , B ₂ | : overdrukbeveiligingen | J | : meetvaatje |
| C ₁ , C ₂ | : kwikmanometers | K | : vulvat |
| D ₁ , D ₂ | : voorraadvaten | L | : kwikvat |
| F | : Penning-ionisatie-
vacuüm-meter | M | : kwikvoorraadvat |
| G | : vacuümpomp | N | : perslucht-ventiel |
| H | : oliediffusie-pomp | q | : onderkant vulbol |

tjes aan de deksel van de opsluitbus wordt vastgemaakt. Aan dit geheel wordt daarna met spanveertjes een glazen verloopstukje gekoppeld, waarna het bij a aan het gasrek (fig. 3.3) wordt bevestigd. Hierbij wijst de top van het saffieren buisje naar beneden. Het ammoniak wordt gedoseerd aan het gasrek.

Dit gasrek wordt eerst vacuüm gepompt door een vacuümpomp aangesloten bij G. Kraan A_8 is hierbij geopend, evenals de kranen A_1, A_3, A_5, A_6 en A_7 . Hoogvacuüm wordt bereikt door te pompen met de oliediffusiepomp (H). De kranen A_5, A_6 en A_7 zijn dan gesloten, de kranen A_9 en A_{10} worden geopend. De druk in het gasrek wordt aangegeven door de Penning-ionisatiemeter (E) waarbij kraan A_{11} moet worden geopend. De verdere procedure verloopt nu als volgt:

Het water in de top van het saffieren buisje wordt bevroren door onder het meetvatje een Dewarvat met vloeibare stikstof te plaatsen. Hierna wordt kraan A_2 geopend en wordt het meetvatje eerst met de vacuümpomp en vervolgens met de oliediffusiepomp vacuüm gezogen. Kraan A_2 wordt weer gesloten en het water wordt langzaam ontdooid. Op deze manier wordt het water ontlucht, in het algemeen wordt dit enige keren herhaald totdat na vastvriezen van het water en openen van kraan A_2 de ionisatiemeter geen uitslag meer te zien geeft. In het geval van een zuivere watervulling kan nu het afkoppelen beginnen, we nemen echter aan dat ook ammoniak moet worden gedoseerd.

Het ammoniak bevindt zich in eerste instantie in een stalen cilinder onder druk op de plaats van voorraadvat D1. Doordat water zich goed hecht aan glas en omdat zich altijd nog wat lucht in het gasrek zal bevinden is het noodzakelijk om nu eerst meerdere malen te spoelen met ammoniak. Hierbij moet kraan A_1 worden gesloten alsmede de kranen A_9 en A_{10} omdat anders teveel ammoniak in de oliediffusiepomp terecht zou komen. Het spoelen verloopt aldus: open A_{14} en A_{15} waardoor het gehele gasrek tot kraan A_1 onder een gewenste ammoniakdruk komt die kan worden afgelezen op kwikmanometer C1. Vervolgens wordt A_{15} gesloten en A_7 geopend zodat via de vacuümpomp het ammoniak kan worden afgevoerd. Doorgaans

wordt het gasrek minstens twee keer met ammoniak gespoeld. Omdat het ammoniak als verontreinigingen ook wat vluchtigere componenten zal bevatten, denk aan inlek van lucht bij het reduceerventiel van de cilinder, wordt vanuit D1 ca. 76 cmHg druk aan ammoniak in voorraadvat D2 gebracht waarbij de kranen A_{14} , A_{15} , A_{12} en A_{13} zijn geopend. Vervolgens worden deze kranen behalve A_{12} gesloten en kan het gasrek weer vacuüm worden gezogen. Door nu het ammoniak dat zich in D2 bevindt vast te vriezen, gedeeltelijk te ontdooien en enige cmHg druk te laten ontsnappen, verkrijgt men in D2 het ammoniak zo zuiver mogelijk. Na dit overdestilleren wordt het gasrek weer op hoog vacuüm gebracht.

Voordat het ammoniak nu kan worden gedoseerd moet eerst het meetvatje bij slijpstuk a 180° worden gedraaid, het water bevindt zich nog steeds in bevroren toestand. Na draaiing plaatsen we over het buisje een passende koeler (I) die gevuld is met vloeibare stikstof. Door het openen van de kranen A_1 , A_2 en A_{11} kan worden gecontroleerd of er tijdens het draaien lucht is ingelekt.

Vervolgens wordt het ammoniak in D2 wederom vastgevroren en worden de kranen A_2 , A_9 , A_{10} en A_{11} gesloten. Door het ammoniak langzaam op te warmen kan de gewenste druk in het gasrek worden gelaten. Het kwikniveau wordt met behulp van stikstof-tegendruk (toevoerleiding N) via het kwikvat L tot de onderkant Q van de vulbol K omhoog geperst. De druk wordt nu afgelezen op de kwikmanometer C1, de temperatuur kan worden bepaald met een thermometer die in de buurt van de vulbol aan het gasrek is bevestigd. Het volume van de vulbol K is door ijking ook bekend zodat uit P, V en T het aantal molen gedoseerde ammoniak kan worden berekend.

Door meer tegendruk te geven en kraan A_2 te openen, A_1 is tijdig dichtgedraaid, wordt het ammoniak in het saffieren buisje geperst, alwaar het door de koeling condenseert en vastvriest, dit laatste geldt ook voor de bovenkant van de kwikkolom. De tegendruk moet zodanig zijn dat kwikmanometer C2 een overdruk aanwijst die minimaal gelijk is aan het hoogteverschil tussen de top van het meetvatje en het kwikniveau in vat L. Na het sluiten van kraan A_2 kan het

meetvaatje bij slijpstuk a worden losgekoppeld. Het verloopstukje wordt vervolgens onder kwik verwijderd waarna het meetvaatje in de met kwik gevulde opsluitbus wordt gebracht. Dit kwik is vooraf apart ontlucht in een vacuümexcicator. In principe zijn we nu zover dat de bus met het meetvaatje in de steel van de autoclaaf kan worden gebracht, tot dan blijft koeling van het saffieren buisje met vloeibare stikstof noodzakelijk omdat ammoniakrijke vullingen anders te zeer zouden expanderen.

3.3 Berekening van de samenstelling en foutenbeschouwing

Het aantal molen water kan eenvoudig worden bepaald door de ingewogen hoeveelheid te delen door het moleculair gewicht, dus:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\bar{M}_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad \bar{M}_{\text{H}_2\text{O}} = 18.015 \text{ g/mol} \quad (3.3)$$

Voor de berekening van het aantal molen ammoniak wordt gebruik gemaakt van de afgebroken viriaalvergelijking:

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{p \cdot V_k}{RT + Bp} \quad (3.4)$$

waarin p = de gemeten druk (Pa)

V_k = het volume van vulbol k (m^3)

R = de gasconstante (8.3144 J/molK)

T = de bij het gasrek afgelezen temperatuur (K)

B = de tweede viriaalcoëfficiënt (m^3/mol),

opgegeven volgens Dymond en Smith [13]

De druk in verg. 3.4 moet worden herleid op 273.15 K. Voor de druk zoals deze wordt afgelezen op kwikmanometer C1 waarvan de linkerzijde hoogvacuüm is, geldt:

$$p = \rho_{\text{Hg}}(t)gh \quad (3.5)$$

met $\rho_{\text{Hg}}(t)$ = de dichtheid van kwik bij de heersende temperatuur

g = de plaatselijke versnelling van de zwaartekracht

h = het hoogteverschil tussen de kwikmenisci van kwikmanometer C1

Voor $\rho_{\text{Hg}}(t)$ kan ook worden geschreven:

$$\rho_{\text{Hg}}(t) = \frac{\rho_{\text{Hg}}(t=0^\circ\text{C})}{1 + \gamma_{\text{Hg}}t} \quad (3.6)$$

waarin γ_{Hg} de kubieke uitzettingscoëfficiënt van kwik voorstelt.

Nu geldt per definitie dat 1 atm overeenkomt met 760 mmHg bij 0°C , zodat:

$$\rho_{\text{Hg}}(t=0^\circ\text{C}) = \frac{101325}{g_{\text{st}}760} \quad (3.7)$$

g_{st} : de standaardversnelling van de zwaartekracht.

Combinatie van de verg. 3.5, 3.6 en 3.7 geeft:

$$p = \frac{101325}{1 + \gamma_{\text{Hg}}t} \cdot \frac{g}{g_{\text{st}}} \cdot \frac{h}{760} \quad (3.8)$$

Substitutie van verg. 3.8 in 3.4 geeft de volgende relatie voor het aantal molen ammoniak:

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{V_k}{R(t + 273.15) \left\{ \frac{1 + \gamma_{\text{Hg}}t}{101325} \cdot \frac{g_{\text{st}}}{g} \cdot \frac{760}{h} \right\} + B} \quad (3.9)$$

De samenstelling uitgedrukt in molfracties wordt nu gevonden uit:

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{en} \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x_{\text{NH}_3} \quad (3.10)$$

De mogelijke fout in het aantal molen water wordt uitsluitend bepaald door de weegfout van de balans, dus:

$$\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.11)$$

De mogelijke fout in het aantal molen ammoniak hangt af van fouten in druk, temperatuur, volume en tweede viriaalcoëfficiënt. Een uitdrukking voor Δn_{NH_3} wordt verkregen door

verg. 3.4 partieel te differentiëren:

$$\Delta n_{\text{NH}_3} = \frac{RTV\Delta p + p(RT + Bp)\Delta V + pVR\Delta T + p^2V\Delta B}{(RT + Bp)^2} \quad (3.12)$$

De fout in de molfractie bedraagt nu:

$$\Delta x_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3} \cdot \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta n_{\text{NH}_3}}{(n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NH}_3})^2} \quad (3.13)$$

De maximale fout in het aantal molen ammoniak bedraagt $1.17 \cdot 10^{-5}$ mol. De fout in het aantal molen water is $2.8 \cdot 10^{-6}$ mol. Voor $x_{\text{NH}_3} = 0.1891$ bedraagt de fout in de molfractie 0.0040; voor $x_{\text{NH}_3} = 0.7999$ is dit 0.0009. Ter illustratie is in bijlage II een rekenvoorbeeld opgenomen.

4. Meetmethode en meetresultaten

4.1 Meetmethode

Met de in het vorige hoofdstuk beschreven opstelling zijn gasverdwijnpuntlijnen bepaald van 6 verschillende $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ -vullingen variërend in samenstelling van 18.9 tot 80 mol% NH_3 , alsmede de kooklijn van zuiver water (zie 4.2.2). Voor het bepalen van een kookpunt of beter gezien de gevolgde werkwijze een gasverdwijnpunt, wordt uitgegaan van een toestand waarbij de temperatuur constant is en de druk zodanig dat er een homogene vloeistoffase aanwezig is. De druk wordt nu zover verlaagd dat er een gasbelletje ontstaat. Vervolgens opent men de afsluiter naar de drukbalans (zie fig. 3.1), die belast is met de in het systeem heersende druk. Daarna wordt de druk langzaam opgevoerd door de drukbalans met meer gewichten te belasten totdat de gasfase juist is verdwenen. Het is hierbij essentieel dat men steeds voldoende tijd in acht neemt voor de evenwichtsinstelling mede omdat er niet alleen sprake is van een fysisch evenwicht maar ook van een chemisch evenwicht. Deze tijdsduur moet ingeval van lagere temperaturen, beneden ca. 200°C , zo'n 15 tot 30 minuten bedragen. Naarmate de temperatuur toeneemt en men het kritisch punt van de desbetreffende vulling begint te naderen, neemt dit af tot een paar minuten.

In de buurt van het kritisch punt is de werkwijze iets anders omdat er dan bij drukverlaging geen duidelijke gasbel meer ontstaat maar een meniscus, tevens zijn sterke dichtheidsfluctuaties waar te nemen. Bij het kritisch punt zijn de hoeveelheden van beide fasen gelijk. De meniscus bevindt zich dientengevolge in het midden van het mengselvolume en is vlak. Wanneer de druk wordt verhoogd, stijgt of daalt de meniscus niet maar verdwijnt in het midden. Het is dus van belang om de volumeverhouding van de beide fasen te volgen hetgeen mogelijk is met de hoogteverstelrichting van de autoclaaf. Hierbij moet men zich wel realiseren dat het verplaatsen van het meetvatje met deze inrichting leidt tot temperatuurfluctuaties in de siliconen-

olie die het saffieren buisje omringt. De nauwkeurigheid waarmee de kritische temperaturen kunnen worden bepaald, is daarom minder dan bij de overige meetpunten. Voor de kritische druk heeft dit echter nauwelijks gevolgen omdat, vanwege het feit dat gas- en vloeistoffase in eigenschappen steeds meer met elkaar overeenkomen, de kooklijnen bij nadering van het kritisch punt sterk zullen afvlakken.

4.2 Verwerking van de metingen

4.2.1 Correctie op de gemeten druk

Omdat met de drukbalans de relatieve druk ten opzichte van de omgeving wordt bepaald, moet bij de gemeten druk p_{gem} de atmosferische druk p_{atm} worden opgeteld. Daarnaast moet er een correctie plaatsvinden voor de kwikdampspanning die bij hogere drukken nog dient te worden vermenigvuldigd met de zgn. Poyntingfactor, zie bijlage III.

Er geldt nu voor de werkelijke druk:

$$p = p_{gem} + p_{atm} - p_{Hg} = p_{abs} - p_{Hg} \quad (4.1)$$

$$p_{Hg} = p_{Hg}^* \exp \left[\frac{v_{m,Hg_1}^* (p_{abs} - p_{Hg}^*)}{RT} \right] \quad (4.2)$$

met p_{abs} = de absolute druk

p_{Hg}^* = de zuivere dampspanning van kwik

v_{m,Hg_1}^* = het molaire volume van kwik

Overigens hangen p_{Hg}^* en v_{m,Hg_1}^* nog af van de temperatuur. Bij de verwerking van de meetgegevens is hierbij gebruik gemaakt van waarden uit de literatuur [3], die als functie van t werden gefit met het aanwezige computerprogramma "polprm".

4.2.2 Temperatuurijking van de autoclaaf

Als we opnieuw de gedetailleerde tekening van de autoclaaf beschouwen (bijlage I), blijkt dat de temperatuur

wordt gemeten via een weerstandsthermometer die zich in een schacht bevindt op zekere afstand van het saffieren buisje. Dat wil zeggen dat we de werkelijke temperatuur in het buisje op enig moment niet rechtstreeks kunnen bepalen. Daar komt bij dat het temperatuurverloop in de autoclaaf beheerst wordt door twee temperatuurgradiënten. Een in horizontale richting waarbij hoofdzakelijk warmte aan de omgeving wordt afgestaan en een tweede gradiënt in verticale richting. Het is met name deze laatste die de grootste invloed zal hebben op de metingen. Enerzijds geldt dat de steel van de autoclaaf een groot deel boven de stalen kast uitsteekt waardoor warmte aan de omgeving wordt afgestaan, terwijl hier tevens de luchtgekoelde elektromagneet is geplaatst zodat ook via de perslucht warmte wordt afgevoerd. Anderzijds is er aan de onderkant ook een warmteverlies omdat de autoclaaf hier gekoeld wordt met water om verbranding van de afsluitring ten behoeve van de hoogteverstelrichting te voorkomen.

Zowel het optreden van beide temperatuurgradiënten als het feit dat de werkelijke temperatuur in het saffieren buisje niet kan worden gemeten, maken dat het noodzakelijk is om de autoclaaf te ijken. Deze temperatuurijking is geschied door de kooklijn van zuiver water te meten en de gevonden waarden te vergelijken met de literatuur, [3].

De werkwijze is hierbij als volgt: de kookpunten worden gemeten en de gevonden drukken gecorrigeerd volgens verg. 4.1 waarbij de Poyntingfactor berekend wordt met de gemeten temperatuur. Vervolgens wordt de gecorrigeerde druk gefit als functie van de temperatuur, dit levert de volgende uitdrukking (geldigheidsgebied 170-372 °C):

$$\begin{aligned}
 p_{\text{H}_2\text{O}}^* = & 6.71680906 \cdot 10^{-1} - 1.18919287 \cdot t + 7.87005004 \cdot 10^{-3} t^2 \\
 & - 2.35083604 \cdot 10^{-5} t^3 + 3.73802679 \cdot 10^{-8} t^4 \quad (4.3)
 \end{aligned}$$

Het fitten heeft als voordeel dat een correctietabel niet onderhavig wordt aan toevallige meetfouten. Voor iedere willekeurige temperatuur kan nu de gecorrigeerde druk worden berekend met verg. 4.3 waarna in de literatuur de kooktemperatuur van water bij die druk wordt bepaald. Het verschil in

Tabel 4.1: Temperatuurcorrectie; $t_{\text{werk}} = t_{\text{gem}} + t_{\text{corr}}$

$t_{\text{gemeten}} (^{\circ}\text{C})$	correctie ($^{\circ}\text{C}$)
170	+ 1.3
180	0.9
190	0.9
200	1.0
210	1.1
220	1.1
230	1.1
240	1.1
250	1.0
260	0.9
270	0.9
280	0.8
290	0.8
300	0.7
310	0.7
320	0.9
330	1.0
340	1.1
350	1.3
360	1.6
370	1.6

Tot 170°C is de correctie op 1.0°C gesteld.

gemeten temperatuur en de literatuurwaarde die we beschouwen als de werkelijk in het saffieren buisje heersende temperatuur, vormt dan de correctie (*):

$$t_{\text{corr}} = t_{\text{werk}} - t_{\text{gem}} \quad (4.4)$$

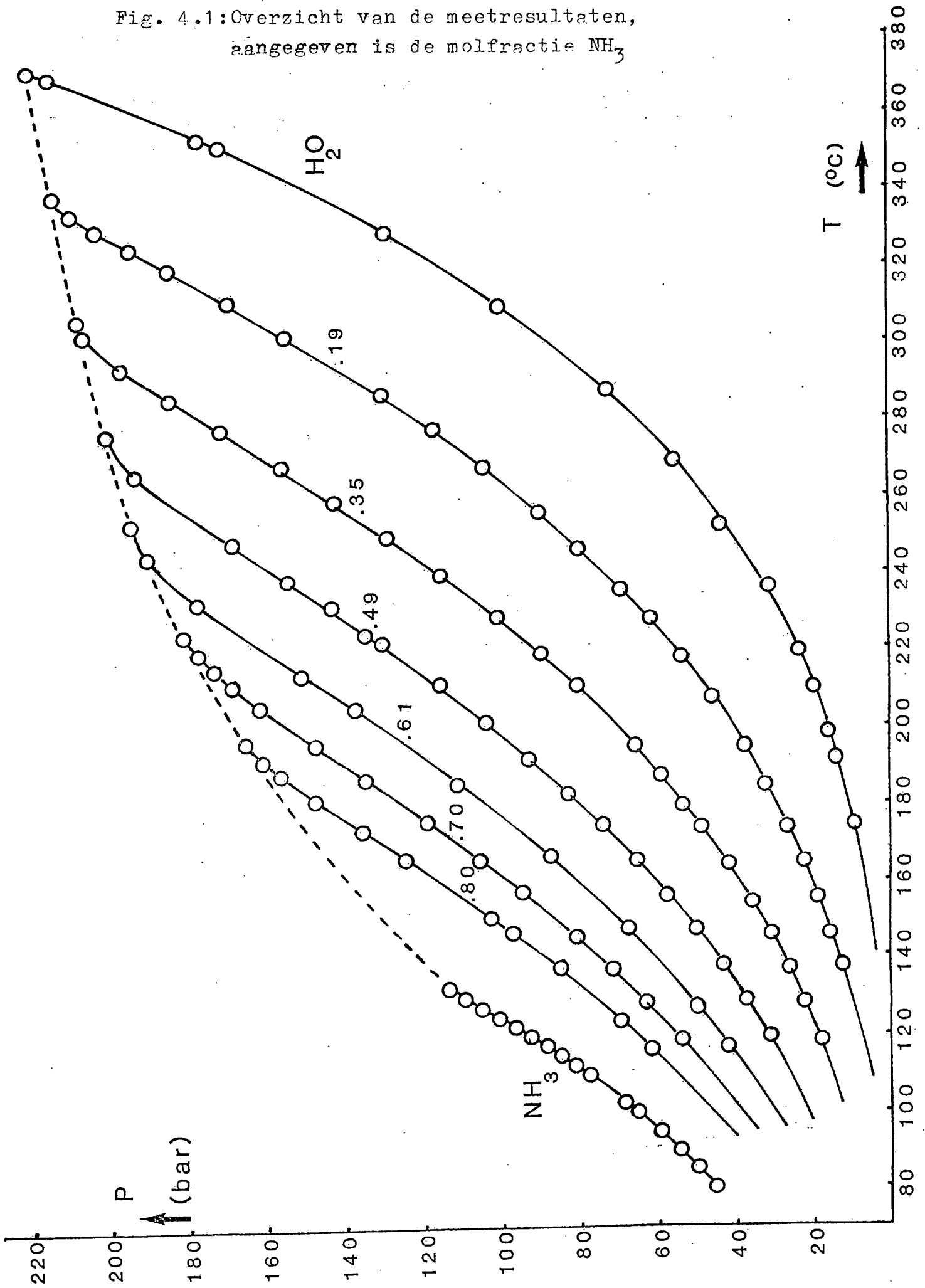
Tabel 4.1 toont de zo gevonden correcties als functie van de temperatuur. Uit de tabel blijkt dat de gemeten temperatuur altijd lager is dan de werkelijke temperatuur en dat dit verschil redelijk constant blijft. Alleen voor hogere temperaturen wordt de correctie groter door een sterkere invloed van de temperatuurgradiënten.

Vanwege de lage dampspanning van water is het nauwelijks mogelijk bij temperaturen lager dan 170°C te meten. Dit kan wel in het geval van $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ -vullingen en op grond van de overige waarden in de tabel is de correctie voor $t < 170^{\circ}\text{C}$ op 1.0°C gesteld.

Tot slot merken we nog op dat een correctietabel zoals hier bepaald, erg zal afhangen van een aantal factoren waaronder de roersnelheid, de hoeveelheid koelwater en de hoeveelheid perslucht met andere woorden de grootte van de verticale gradiënt alsmede van de voorgeschiedenis van de autoclaaf betreffende het aantal uren c.q. dagen dat deze volledig is doorgewarmd. Maar daarnaast spelen ook factoren een rol die men zelf veel minder in de hand heeft zoals eventuele luchtcirculaties in de directe omgeving van de autoclaaf. Bovenstaande overwegingen doen uiteraard afbreuk aan de meetnauwkeurigheid en het is daarom van belang om bij het uitvoeren van de metingen steeds zoveel mogelijk dezelfde omstandigheden in te stellen.

(*) Strikt genomen is de bepaling van t_{corr} een iteratief proces omdat we voor de berekening van de Poyntingfactor uitgaan van de gemeten temperatuur en niet van de werkelijke temperatuur die vooraf namelijk niet bekend is. Echter doordat de correctie klein is en $p_{\text{Hg}} \ll p_{\text{abs}}$ kan worden volstaan met de in de tekst aangegeven berekeningswijze.

Fig. 4.1: Overzicht van de meetresultaten, aangegeven is de molfractie NH_3



4.3 De meetresultaten

In bijlage IV zijn alle metingen in tabelvorm opgenomen, fig. 4.1 toont de verschillende kooklijnen. De aangegeven drukken en temperaturen zijn gecorrigeerd zoals hiervoor beschreven behalve in het geval van de kooklijn van water waarbij alleen de drukken zijn gecorrigeerd.

De kooklijn van zuiver ammoniak, gemeten in een Cailletet-opstelling, is afkomstig van Jawahier [14].

Ondanks het feit dat water en ammoniak nauwelijks verschillen in moleculair gewicht heeft water bij temperaturen lager dan de kritische temperatuur van ammoniak een veel geringere dampspanning. Dit hangt samen met de sterkere waterstofbrugvorming alsmede de mogelijkheid tot vorming van een driedimensionaal netwerk in het geval van water. Pas bij hogere temperaturen wanneer steeds meer waterstofbruggen worden verbroken, begint water zich te gedragen naar zijn moleculaire gewicht hetgeen dan ook gepaard gaat met een aanzienlijke stijging van de helling van de kooklijn zoals ook blijkt uit fig. 4.1. Eenzelfde verloop is zichtbaar bij de meest waterrijke vullingen.

Verder valt op dat de helling van de kooklijnen van de mengsels sterk afneemt bij nadering van het kritisch punt. Dit verloop volgt uit het feit dat de eigenschappen zoals dichtheid en viscositeit, van de gasfase en de vloeistoffase steeds meer aan elkaar gelijk worden totdat in het kritisch punt één fluïde fase ontstaat.

Door verbinding van de verschillende kritische punten ontstaat de kritische lijn die in fig. 4.1 gestippeld is weergegeven. De kritische punten zijn in bijlage IV in een aparte tabel opgenomen.

Om een eenvoudige vergelijking met de metingen van andere onderzoekers die doorgaans in de vorm van p, x -doorsneden bij constante temperatuur worden gepresenteerd, mogelijk te maken, zijn alle gemeten kooklijnen gefit. Deze resultaten worden tevens vermeld in bijlage IV. Men kan nu bij iedere gewenste temperatuur een p, x -doorsnede maken. Fig. 4.2 en 4.3 op blz. 29A en 29B laten doorsneden zien voor 12 ver-

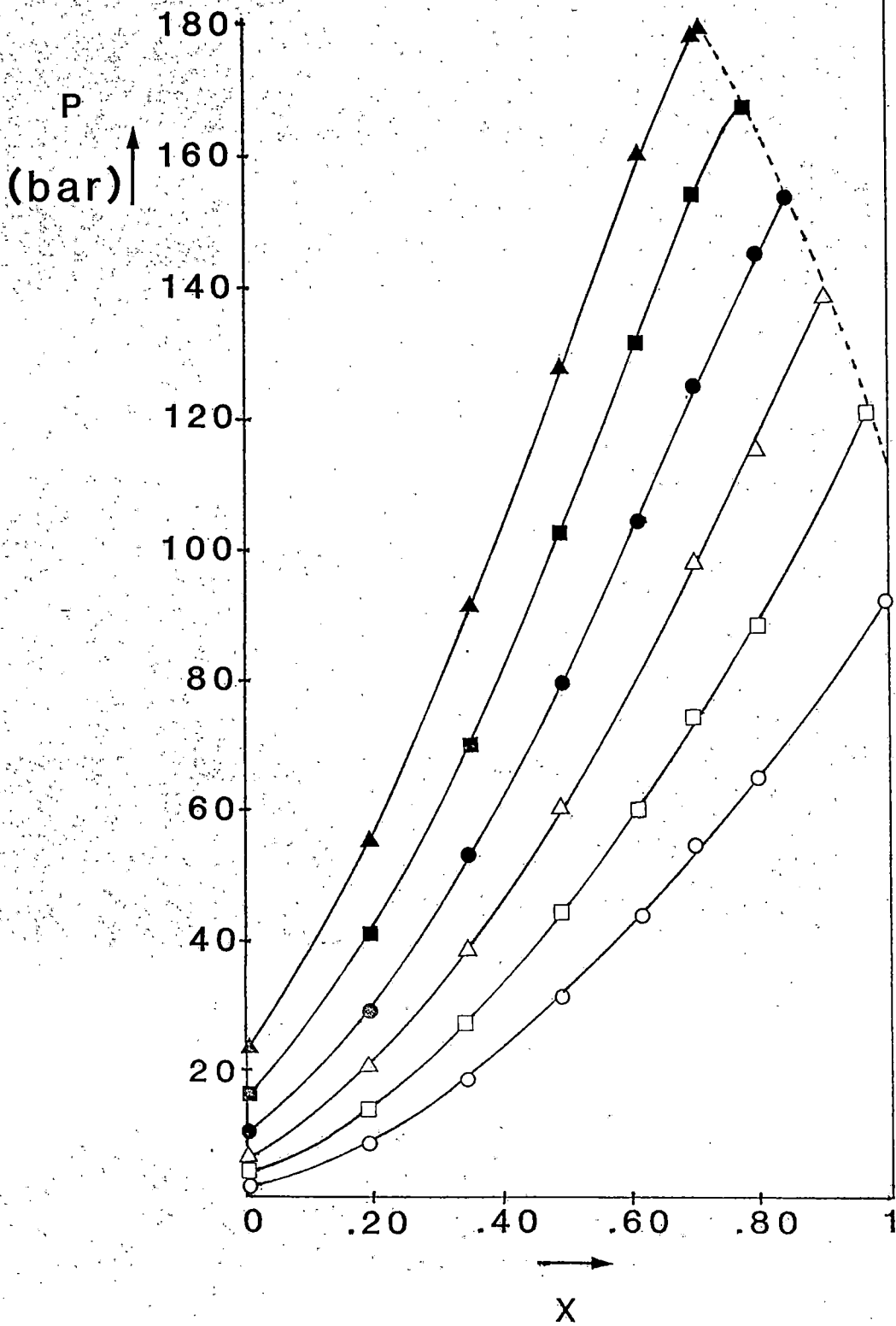


Fig. 4.2: p, x-doorsneden voor verschillende temperaturen.

x is de molfractie van NH_3

(○) $t=120^\circ C$, (□) $t=140^\circ C$, (△) $t=160^\circ C$,

(●) $t=180^\circ C$, (■) $t=200^\circ C$, (▲) $t=220^\circ C$

---: de kritische lijn

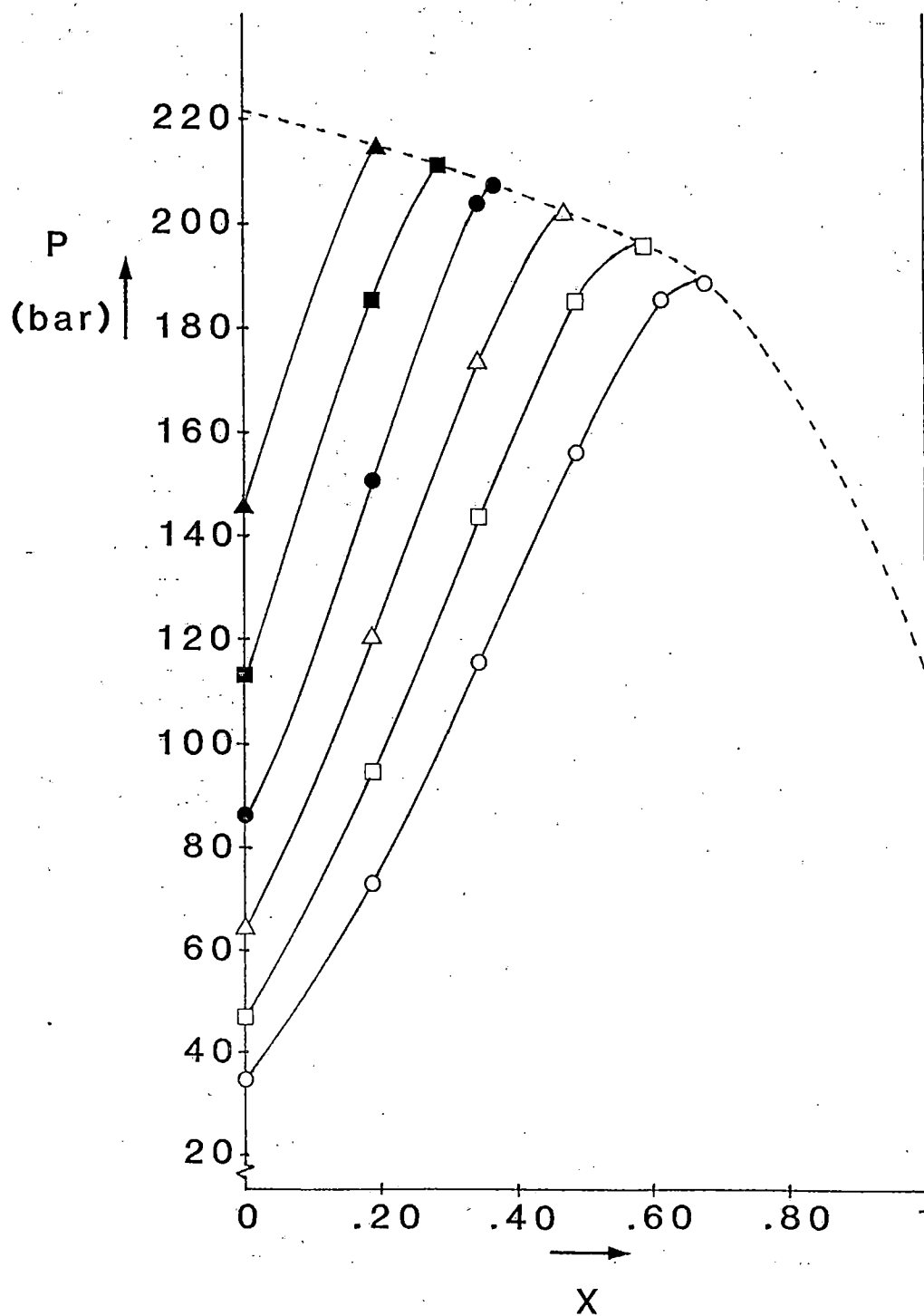


Fig. 4.3: p, x -doorsneden voor verschillende temperaturen.

x is de molfractie van NH_3

(○) $t=240^\circ\text{C}$, (□) $t=260^\circ\text{C}$, (△) $t=280^\circ\text{C}$,

(●) $t=300^\circ\text{C}$, (■) $t=320^\circ\text{C}$, (▲) $t=340^\circ\text{C}$

---: de kritische lijn

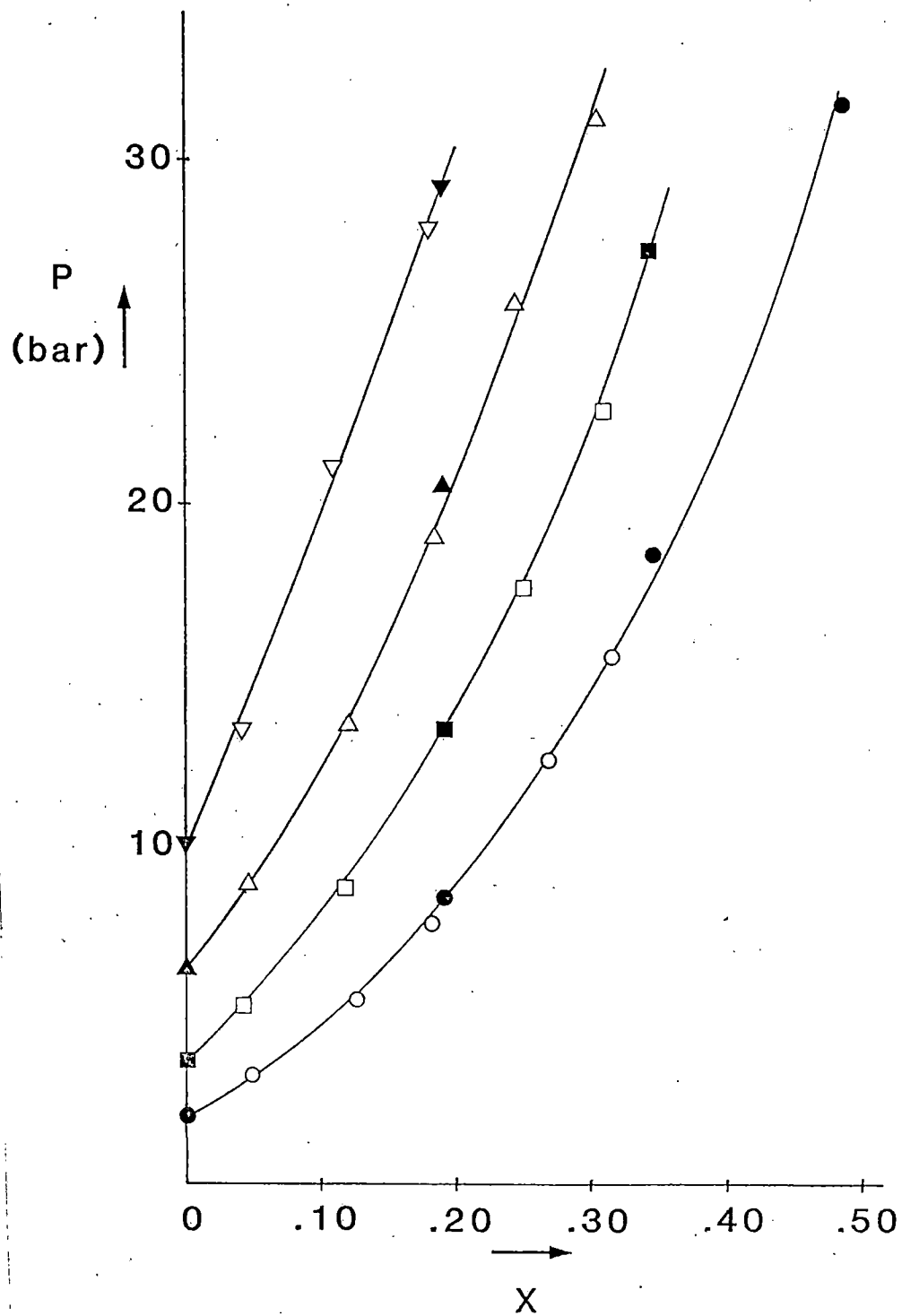


Fig. 4.4: p, x -doorsneden, vergelijking met de metingen van Müller (O, □, ▲, ▼).
 x is de molfractie van NH_3
(●) $t=120^\circ\text{C}$, (■) $t=140^\circ\text{C}$, (▲) $t=160^\circ\text{C}$,
(▼) $t=180^\circ\text{C}$

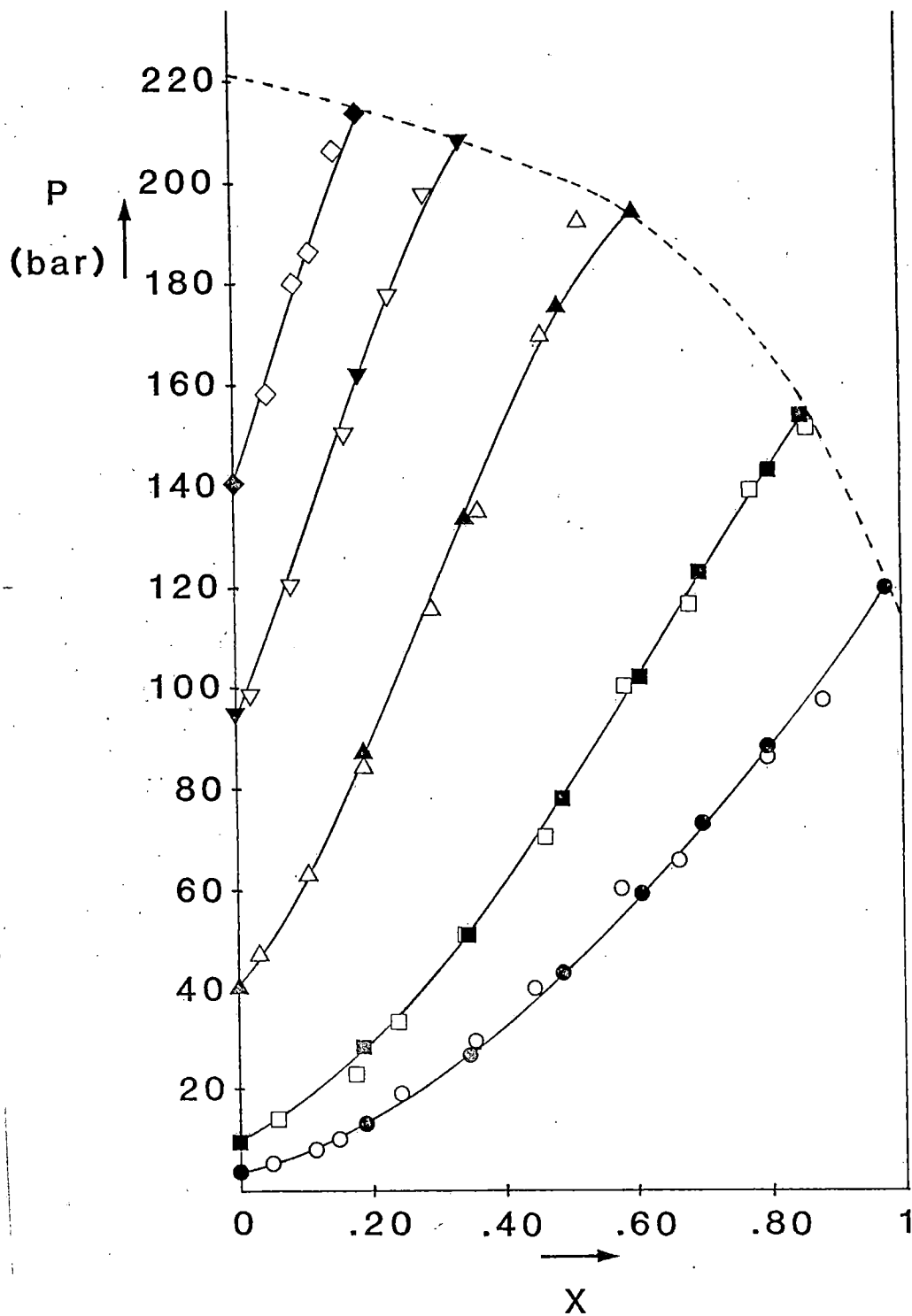


Fig. 4.5: p, x -doorsneden, vergelijking met de metingen van Rizvi (O, \square , Δ , ∇ , \diamond).
 x is de molfractie van NH_3
 (\bullet) $t=138.7^\circ\text{C}$, (\blacksquare) $t=178.3^\circ\text{C}$, (\blacktriangle) $t=253.0^\circ\text{C}$,
 (\blacktriangledown) $t=306.5^\circ\text{C}$, (\blacklozenge) $t=337.0^\circ\text{C}$
 ---: de kritische lijn

schillende temperaturen in het gebied van 120 tot 340 °C. De lijnen eindigen in de kritische punten, de kritische lijn is gestippeld weergegeven. Uit deze figuren blijkt heel duidelijk de sterk afnemende oplosbaarheid van ammoniak. Zo bedraagt bij een totaal druk van 20 bar het molpercentage van ammoniak in de vloeistoffase bij 120 °C nog 37%, bij 200 °C is dit al afgenomen tot 5%.

In fig. 4.4 op blz. 29C worden een aantal p,x-doorsneden vergeleken met de resultaten van Müller [7]. Müller meet uitsluitend bij lagere drukken en temperaturen tot 200 °C (31 bar) volgens de zgn. statische methode. Deze methode houdt in dat in een evenwichtscel van de beide componenten bekende hoeveelheden worden gebracht ("ingewogen"); bij het bereiken van evenwicht (p en T constant) wordt het gasvolume bepaald en de gasfase chromatografisch geanalyseerd. Uit het verschil in de ingewogen hoeveelheid en het molaandeel van een component in de gasfase wordt de molfractie van die component in de vloeistoffase teruggerekend. De werkwijze van Müller wijkt dus onder andere in die zin af van de hier gevolgde methode, dat in ons geval de samenstelling van de vloeistoffase a priori wel bekend is. Desalniettemin blijkt uit fig. 4.4 dat de meetresultaten goed met elkaar overeenkomen.

In fig. 4.5 op blz. 29D worden de resultaten vergeleken met de metingen van Rizvi [11]. Rizvi heeft gemeten over een groot druk- en temperatuurgebied (0.3-220 bar, 30-340 °C). Evenals Müller maakt hij gebruik van de statische methode met dit verschil dat niet alleen de gasfase maar ook de vloeistoffase gaschromatografisch wordt geanalyseerd zodat het niet nodig is om het volume van één van de fasen te bepalen. Dit laatste geldt ook voor de brutosamenstelling. De werkwijze is dan als volgt: bij één constante temperatuur worden ingeval van evenwicht beide fasen bemonsterd, vervolgens wordt een bepaalde hoeveelheid ammoniak (en ev. water) toegevoerd en wordt na evenwichtsinstelling opnieuw bemonsterd, enz. Dat wil dus zeggen dat door variatie van de brutosamenstelling, Rizvi in staat is om snel een isotherme fasenvelop geheel door te meten. De metingen van Rizvi komen

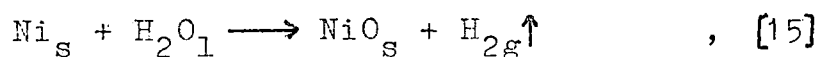
in het algemeen redelijk overeen met de hier gevonden waarden maar vertonen doorgaans een grotere spreiding zoals ook blijkt uit fig. 4.5.

4.4 Opmerkingen ten aanzien van de metingen

We besluiten dit hoofdstuk met het volgende op te merken:

-Ter controle van de nauwkeurigheid van de 't Hart-drukbalans is deze aan het eind van de serie metingen via een drukleiding verbonden met een nauwkeuriger Budenbergbalans. De 't Hart-drukbalans kon zo worden geijkt van 5-225 bar. Over dit gehele drukgebied bleek de afwijking ten opzichte van de Budenbergbalans min of meer constant en bedroeg maximaal 0.05 bar. Aangezien dit binnen de meetnauwkeurigheid van 0.1 kg/cm² van de 't Hart-drukbalans valt, is afgezien van de drukcorrectie zoals beschreven in 4.2.1, geen verdere correctie op de gevonden waarden nodig.

-Na het doormeten van de kooklijn van zuiver water bevond zich bij gebruik van een Ni-roerdertje een gasbelletje in het saffieren topje. Nu zal dit gas voor een deel ongetwijfeld uit lucht bestaan omdat het gasrek nooit absoluut vacuüm kan worden gezogen, voor een ander deel zou het uit waterstof kunnen bestaan hetgeen gevormd wordt volgens:



Deze reactie verloopt echter pas boven 350°C. Omdat water dan al bijna kritisch is, zal de vorming van waterstof nauwelijks invloed hebben op de gemeten evenwichtsdruk hetgeen ook blijkt uit de in bijlage IV gepresenteerde metingen. Desalniettemin zullen metingen in dit hoge temperatuurgebied wat minder betrouwbaar zijn, (de betrouwbaarheid van de metingen zal bij deze hoge temperaturen waarschijnlijk meer worden beïnvloed door een moeilijker temperatuurregeling en een grotere invloed van de temperatuurgradiënten over de autoclaaf).

De kooklijn van water is nogmaals gemeten met een geplati-

neerd stalen roerdertje tot ca. 360 °C. De gevonden waarden kwamen hierbij goed overeen met de eerdere metingen, ook nu bevond zich na afloop van de meetserie een gasbelletje in het saffieren topje. Dit gas is nadat het topje onder kwik met een sceptum kon worden afgesloten, geanalyseerd door het laboratorium van de vakgroep Chemische Technologie. Het gas bestond uit ca. 20% H₂, 36% CH₄ en 44% O₂/N₂. De aanwezigheid van waterstof en lucht is in principe in overeenstemming met de verwachting, dit geldt echter niet voor methaan. Het voorkomen van deze component zou duiden op een eventuele ontleding van de siliconenolie in de autoclaaf of van het siliconenvet dat zich tussen het glazen vaatje en het saffieren topje bevindt. Dit laatste lijkt het meest aannemelijk. Een andere oorzaak zou kunnen zijn een verontreiniging in het gebruikte kwik.

Omdat zowel in het geval van Ni-roerdertjes als van geplatineerd stalen roerdertjes bij hoge temperaturen gas ontstaat, wordt geadviseerd om gebruik te maken van een meer inert roerdermateriaal bv. geplatineerd nikkel.

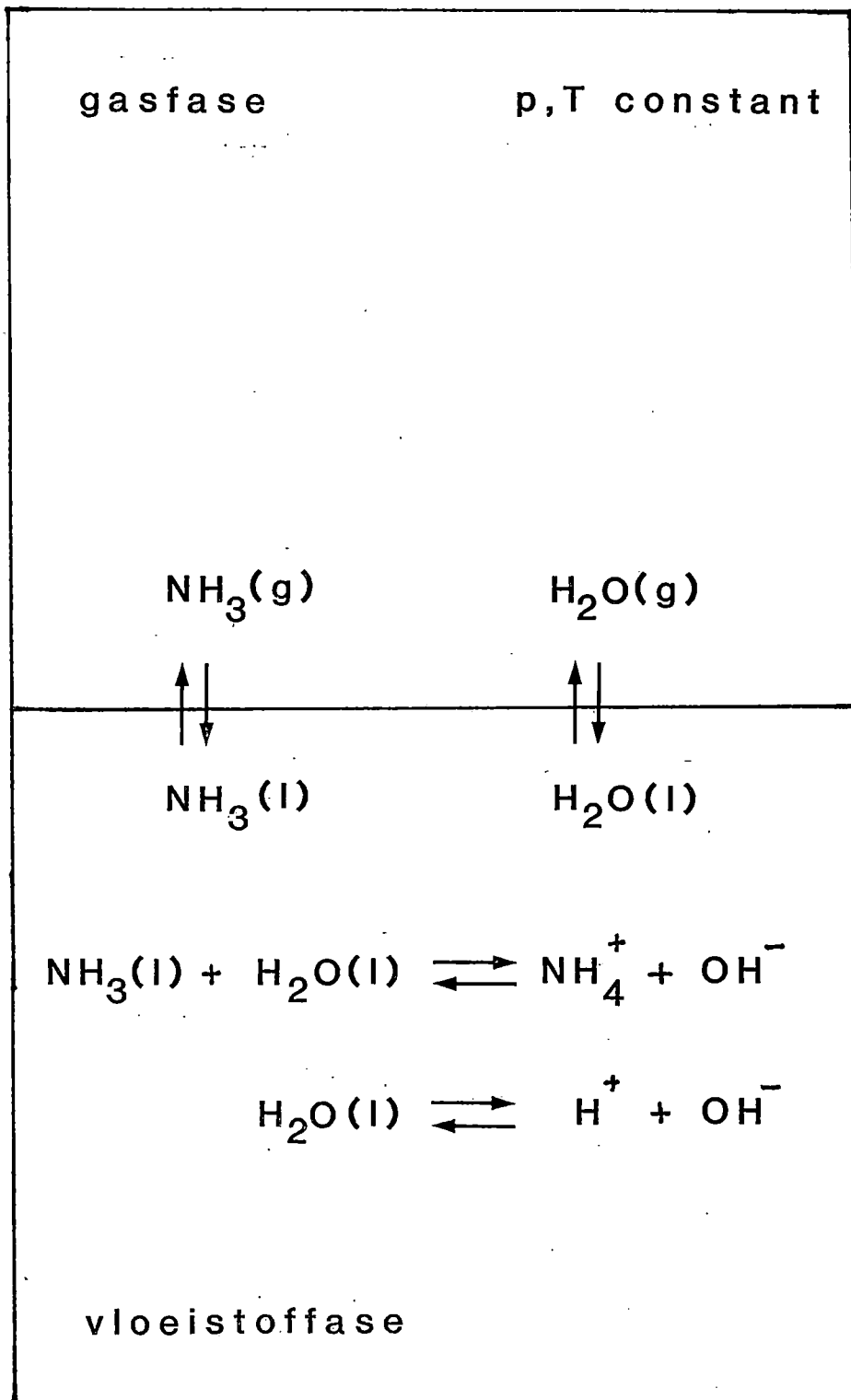


Fig. 5.1: Overzicht van de evenwichten die in het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ een rol spelen.

5. Modelling van het systeem ammoniak-water

5.1 Het thermodynamische kader

In fig. 5.1 is schematisch het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ weergegeven, naast fysische evenwichten spelen ook chemische evenwichten een rol. Voor wat betreft de vloeistoffase beschouwen we twee onafhankelijke reacties R en 5 constituenten C' nl. 2 molekulen (NH_3 en H_2O), 2 kationen (NH_4^+ en H^+) en 1 anion (OH^-), en vormt de elektroneutraliteit van de oplossing één extra voorwaarde Q. Het aantal componenten C nodig en voldoende voor de beschrijving van het systeem volgt uit:

$$C = C' - R - Q \quad (5.1)$$

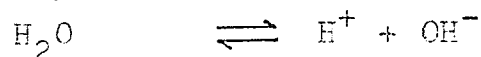
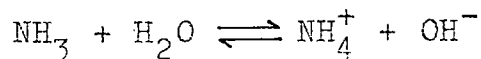
en bedraagt dus 2 te weten NH_3 en H_2O .

Met de fasenregel:

$$F = C + 2 - P \quad (5.2)$$

waarin P het aantal fasen voorstelt, leidt dit tot 2 vrijheidsgraden in de beschrijving van de vloeistof-dampevenwichten.

In de vloeistoffase verlopen de reacties:



We voeren nu de volgende notatie in voor de molaliteit (het aantal molen per kg H_2O) van de constituenten:

molaliteit $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$: m_{m1}, m_{m2}

molaliteit $\text{NH}_4^+, \text{H}^+$: m_{c1}, m_{c2}

molaliteit OH^- : m_a

Hierdoor kunnen de reacties worden weergegeven door:

$$K_1 a_w m_{m1} \gamma_{m1} - m_{c1} \gamma_{c1} m_a \gamma_a = 0 \quad (5.3)$$

$$K_2 a_w - m_{c2} \gamma_{c2} m_a \gamma_a = 0 \quad (5.4)$$

waarbij a_w de activiteit van water is en K_1, K_2 de twee temperatuurafhankelijke evenwichtsconstanten voorstellen.

Daarnaast is sprake van 2 vloeistof-dampevenwichten waarvoor in het algemeen geldt:

$$f_{mi,g}(p,T,y) = f_{mi,l}(p,T,x) \quad i=1,2 \quad (5.5)$$

Hetgeen kan worden uitgewerkt tot:

$$y_i \phi_i p = m_{mi} \gamma_{mi} f_{mi,l}^{ref}(p,T) \quad i=1,2 \quad (5.6)$$

ϕ_i is hierin de fugaciteitscoëfficiënt van component i . Voor de referentietoestand wordt voor water de zuivere toestand (Raoult) gekozen en voor ammoniak de oneindig verdunde toestand (Henry). In het geval van de standaardtoestand volgens Henry geldt:

$$f_i^{ref}(p,T) = f_i^\infty(p,T) = \lim_{m_i \rightarrow 0} \frac{f_{i,l}(p,T,m)}{m_i} = H_i(p,T) \quad (5.7)$$

waarbij $H_i(p,T)$ de zgn. Henry-constante is die echter nog afhangt van druk en temperatuur. Voor de drukafhankelijkheid geldt, [16]:

$$\left(\frac{\partial \ln H_i(p,T)}{\partial p} \right)_T = \frac{\bar{v}_i^\infty}{RT} \quad (5.8)$$

\bar{v}_i^∞ is hierin het partieel molaire volume van component i bij oneindige verdunning. Integratie van verg. 5.8 geeft:

$$\ln H_i(p,T) = \ln H_i(p^r,T) + \frac{\int_{p^r}^p \bar{v}_i^\infty dp}{RT} \quad (5.9)$$

waarbij p^r een arbitraire referentiedruk is, in dit geval ligt het echter voor de hand om de zuivere dampspanning van water p_w^* te kiezen. Bij benadering geldt nu voor de referentiefugaciteit:

$$f_{mi,l}^{ref}(p,T) = H_i(p_w^*,T) \exp \left[\frac{\bar{v}_i^\infty (p-p_w^*)}{RT} \right], \quad i=1 \quad (5.10)$$

Voor water geldt de standaardtoestand volgens Raoult zodat:

$$f_{m2,l}^{ref}(p,T) = p_w^* \phi_w^*(p_w^*,T) \exp \left[\frac{v_w^* (p-p_w^*)}{RT} \right] \quad (5.11)$$

waarin v_w^* en ϕ_w^* resp. het molaire volume en de fugaciteitscoëfficiënt van zuiver water voorstellen.

Behalve de vergelijkingen 5.3, 5.4 en 5.6 beschikken we nog over twee andere relaties namelijk de massabalans voor ammoniak en de elektroneutraliteitsvoorwaarde:

$$m_{\text{NH}_3} = m_{m1} + m_{c1} \quad (5.12)$$

$$m_{c1} + m_{c2} = m_a \quad (5.13)$$

m_{NH_3} noemen we de brutomolaliteit van ammoniak.

Omdat het systeem twee vrijheidsgraden bezit, kunnen de druk en de samenstelling in de gasfase worden bepaald nadat de temperatuur en de concentratie van NH_3 in de vloeistoffase zijn vastgelegd. Dit in de veronderstelling dat we over modellen beschikken die de niet-idealiteiten in de gasfase en in de vloeistoffase kunnen beschrijven.

Door aan te nemen dat zowel de evenwichtsconstanten als de parameters van het vloeistofmodel drukonafhankelijk zijn hetgeen inhoudt dat de partieel molaire excessvolumina nul worden gesteld, verloopt de oplossingsprocedure als volgt: Bij een gegeven T en m_{NH_3} kunnen afzonderlijk de reactieevenwichtsvergelijkingen 5.3 en 5.4, de massabalans voor de vloeistoffase 5.12 en de elektroneutraliteitsvoorwaarde 5.13 worden opgelost, hetgeen de molaliteiten van alle constituenten levert. De molaliteit en de activiteitscoëfficiënt van het ammoniak dat zich in de moleculaire vorm in de oplossing bevindt, alsmede de activiteit van water zijn dan bekend zodat via de evenwichtsvoorwaarden 5.6 de samenstelling en de totale druk in de gasfase kunnen worden berekend. Voordat we aan deze berekeningen toekomen, worden echter eerst de noodzakelijke modellen voor de gasfase en de vloeistoffase behandeld.

5.2 Het gasfasemodel

Voor de beschrijving van de niet-idealiteit van de gasfase wordt gebruik gemaakt van de toestandsvergelijking van Nakamura [17]. Deze semi-empirische toestandsvergelijking

Tabel 5.1: Parameters voor de zuivere componenten

Gas	c	α	β	γ	$\delta \times 10^4$
H ₂ O	0.01	3.1307	1161.7	1.5589	0.593
NH ₃	0.01	2.6435	561.63	1.3884	1.470

Eenheden: c in $\text{l}(\text{mol})^{-1}$, α in $\text{atm}(\text{l})^2(\text{mol})^{-2}$,
 β in $\text{atm}(\text{l})^2(\text{mol})^{-2}\text{K}$, γ is dimensieloos,
 δ in $(\text{K})^{-1}$.

geeft in het algemeen goede resultaten wanneer zich sterk polaire componenten in de gasfase bevinden zo ook bijvoorbeeld in de beschrijving van gasfasedichtheden in het systeem $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, [18]. De vergelijking, die hier zal worden toegepast in de berekening van fugaciteitscoëfficiënten, luidt:

$$p = \frac{RT}{v} \left[\frac{1 + \zeta + \zeta^2 - \zeta^3}{(1 - \zeta)^3} \right] - \frac{a}{v(v+c)} \quad (5.14)$$

waarin v : het molaire volume

$$\zeta = \frac{b}{4v} \quad \text{: de gereduceerde dichtheid}$$

a en b hebben dezelfde betekenis als in de van der Waals-vergelijking, c is een additionele parameter voor sterk polaire componenten met een dipoolmoment groter dan $0.8D$ zoals NH_3 en H_2O . a en b worden beide als temperatuurfunctie beschouwd:

$$a = \alpha + \beta/T \quad (5.15)$$

$$\log b = -\gamma - \delta T \quad (5.16)$$

α , β , γ en δ zijn empirische constanten, in tabel 5.1 zijn de waarden voor NH_3 en H_2O opgenomen.

Wanneer meerdere componenten aanwezig zijn, gelden de volgende mengregels:

$$b_M = \sum_{i=1}^m y_i b_i \quad (5.17)$$

$$c_M = \sum_{i=1}^m y_i c_i \quad (5.18)$$

$$a_M = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j a_{ij} \quad (5.19)$$

$$\text{met } a_{ij} = \alpha_{ij} + \beta_{ij}/T \quad (5.20)$$

$$\text{en } \alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{(\omega)} + \alpha_{ij}^{(1)} \quad (5.21)$$

$$\beta_{ij} = \beta_{ij}^{(\omega)} + \beta_{ij}^{(1)} \quad (5.22)$$

α_{ij} en β_{ij} geven de intermoleculaire attractiekrachten tus-

Tabel 5.2: Apolaire en polaire bijdrage aan de parameters α en β ; $\alpha_{12}^{(0)}$ -waarde voor $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$

Gas	$\alpha_i^{(0)}$	$\alpha_i^{(1)}$	$\beta_i^{(0)}$	$\beta_i^{(1)}$
H_2O	1.06	2.07	8.4	1153.3
NH_3	1.83	0.81	13.3	548.3
$\alpha_{12}^{(0)}=1.4$				

Zie voor de eenheden tabel 5.1.

sen de molekulen i en j weer, opgebouwd gedacht uit:

(o): nonpolaire (dispersie-) krachten en

(i): polaire krachten.

Er zijn dus vier parameters nodig om de attractie tussen 2 polaire molekulen i en j te beschrijven (twee parameters in het geval van apolaire molekulen). Bij gebrek aan voldoende experimentele gegevens kunnen voor gasmengsels deze vier parameters zelden worden bepaald, hetgeen leidt tot de volgende vereenvoudigingen:

$\alpha_{ij}^{(o)}$ wordt gezien als aanpasbare parameter

$$\alpha_{ij}^{(i)} = [\alpha_i^{(i)} \alpha_j^{(i)}]^{1/2} \quad (5.23)$$

$$\beta_{ij}^{(i)} = [\beta_i^{(i)} \beta_j^{(i)}]^{1/2} \quad (5.24)$$

$$\beta_{ij}^{(o)} = \frac{1}{2} [\beta_i^{(o)} + \beta_j^{(o)}] \quad (5.25)$$

Deze relaties hebben op zich weinig fysische betekenis maar geven wel een goede mathematische beschrijving. In tabel 5.2 zijn de waarden van $\alpha_i^{(o)}$, $\alpha_i^{(i)}$, $\beta_i^{(o)}$ en $\beta_i^{(i)}$ voor NH_3 en H_2O weergegeven alsmede de $\alpha_{12}^{(o)}$ -waarde voor het binaire systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Deze laatste is een door Nakamura opgegeven schatting en derhalve niet gebaseerd op experimentele gegevens.

Uitgaande van een toestandsvergelijking kan de fugaciteit c.q. de fugaciteitscoëfficiënt ϕ_i van component i in een mengsel worden bepaald met behulp van de volgende algemene relatie, [19]:

$$RT \ln \frac{f_i(p, T, x)}{p x_i} = - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{V, T, \hat{n}_i} - \frac{RT}{V} \right] dV + RT \ln \left(\frac{\sum_{j=1}^N n_j RT}{pV} \right) \quad (5.26)$$

Op grond van bovenstaande relatie volgt voor de fugaciteitscoëfficiënt (zie lit. [20] voor een volledige afleiding):

$$\ln \phi_i = \frac{4\zeta - 3\zeta^2}{(1-\zeta)^2} + \frac{b_i}{b_m} \frac{4\zeta - 2\zeta^2}{(1-\zeta)^3} + \frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{RT c_m} \ln \left(\frac{v}{v+c_m} \right) - \frac{c_i a_m}{RT c_m^2} \left[\ln \left(\frac{v}{v+c_m} \right) + \left(\frac{c_m}{v+c_m} \right) \right] - \ln Z \quad (5.27)$$

waarin Z de compressibiliteit van het mengsel is.

Verg. 5.27 kan ook worden geschreven als:

$$\ln \phi_i = \frac{4\beta - 2\beta^2}{(1-\beta)^2} \left(1 + \frac{b_i}{b_m} \frac{1}{(1-\beta)} \right) - \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2} +$$

$$\left(2 \sum_j y_j a_{ij} - a_M \frac{c_i}{c_M} \right) \cdot \left(\frac{1}{c_M RT} \right) \cdot \ln \left(\frac{b_M}{b_M + 4\beta c_M} \right) -$$

$$\frac{a_M c_i}{c_M RT} \frac{4\beta}{b_M + 4\beta c_M} - \ln Z \quad (5.28)$$

Dit is de vorm die ook in de computerprogrammatuur (zie 5.5) zal worden gehanteerd.

5.3 Het vloeistofmodel

Voor de beschrijving van de niet-idealiteit van de vloeistoffase wordt gebruik gemaakt van het uitgebreide Pitzermodel zoals dit voor het eerst geformuleerd is door Chen, [21]. Het vormt een logische uitbreiding van het oorspronkelijke Pitzermodel waarbij slechts rekening wordt gehouden met interacties tussen ionen. In het uitgebreide model worden tevens interacties tussen molekulen en ionen en tussen molekulen onderling beschouwd.

We zullen nu echter eerst het oorspronkelijke model behandelen, waarbij de nadruk komt te liggen op de uitgangspunten en modelvergelijkingen. Voor een meer volledig overzicht van de achtergronden van het Pitzermodel wordt verwezen naar de scriptie van Sassen [22].

5.3.1 Het Pitzermodel

Dit model is gebaseerd op de volgende uitgangspunten:

-de niet-idealiteit van elektrolytoplossingen is afkomstig van de elektrostatische wisselwerking tussen de aanwezige ionen.

-men kan in de beschrijving, zeker voor meer geconcentreerde

oplossingen, niet volstaan met het uitsluitend in rekening brengen van dat deel van de elektrostatische interactie dat zijn invloed doet gelden op grotere afstand, de zgn. long-range elektrostatische interactie, zoals in de Debije-Hückeltheorie. Het is noodzakelijk om ook short-range interactietermen in te voeren.

-deze laatsten kunnen worden gesuperponeerd op de long-range interactieterm waardoor viriaalachtige uitdrukkingen ontstaan voor thermodynamische grootheden als de excess Gibbs-energie en de osmotische coëfficiënt. De short-range interactieparameters ("viriaalcoëfficiënten") zijn hierbij een functie van zowel de temperatuur als de concentratie, zie bv. Mayer [23]. Aangetoond kan worden dat met name de tweede viriaalcoëfficiënt exponentieel van de concentratie zal afhangen.

Bovenstaande mede onderbouwd door de statistische mechanica en Monte Carlo-berekeningen [24], [25], leidt tot de volgende algemene uitdrukking voor de excess Gibbsenergie van multi-elektrolytoplossingen, Pitzer [26]:

$$\frac{G^{ex}}{n_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} \quad (5.29)$$

met n_w : het aantal kilogrammen oplosmiddel

I : de ionensterkte gebaseerd op molaliteiten, $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$

m_i en z_i stellen hierbij resp. de molaliteit en de waardigheid van ion i voor.

De functie $f(I)$ hangt af van het oplosmiddel maar niet van de opgeloste componenten en vertegenwoordigt de long-range elektrostatische interactie. Als I naar nul nadert, zal $f(I)$ moeten overgaan in de oorspronkelijke Debije-Hückelterm.

$\lambda_{ij}(I)$ is een functie van de ionensterkte en beschrijft het effect van de short-range interacties tussen de ionen i en j . De laatste term geeft de interactie tussen drie ionen weer, hetgeen met name van belang wordt bij hogere concentraties; vanwege de eenvoud verwaarloost Pitzer de concentratieafhankelijkheid van μ . Zoals reeds vermeld hangen λ en μ nog af van de temperatuur. Verder geldt dat de λ - en μ -matrices

symmetrisch zijn dat wil zeggen $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$, $\mu_{ijk} = \mu_{kij} = \mu_{jki}$. In het algemeen is het voor een bepaalde elektrolytoplossing niet mogelijk om alle λ -, λ' - en μ -waarden afzonderlijk te evalueren ($\lambda' = d\lambda/dI$ die verschijnt in de relaties voor de osmotische coëfficiënt en de activiteitscoëfficiënten). Dit leidt tot de volgende definities van parameters die wel meer direct bepaalbaar zijn:

$$B_{ca}^{\phi} = \lambda_{ca} + I\lambda'_{ca} + (\nu_c/2\nu_a)(\lambda_{cc} + I\lambda'_{cc}) + (\nu_a/2\nu_c)(\lambda_{aa} + I\lambda'_{aa}) \quad (5.30)$$

$$C_{ca}^{\phi} = \frac{3}{(\nu_c\nu_a)^{\frac{1}{2}}} (\nu_c\mu_{cca} + \nu_a\mu_{caa}) \quad (5.31)$$

$$\theta_{cc'} = \lambda_{cc'} - (z_{c'}/2z_c)\lambda_{cc} - (z_c/2z_{c'})\lambda_{c'c'} \quad (5.32)$$

$$\psi_{cc'a} = 6\mu_{cc'a} - (3z_{c'}/z_c)\mu_{cca} - (3z_c/z_{c'})\mu_{c'c'a} \quad (5.33)$$

met ν_i : de stoechiometrische coëfficiënt van ion i

a: anion

c, c': kationen

ϕ : bovenschrijft dat aangeeft dat de desbetreffende vorm moet worden gebruikt in de relatie voor de osmotische coëfficiënt ϕ .

B en θ hebben betrekking op binaire interacties tussen ionen en kunnen derhalve worden gezien als tweede viriaalcoëfficiënten, C en ψ stellen ternaire interactieparameters voor en noemt men derde viriaalcoëfficiënten. Verder geldt dat B en C karakteristiek zijn voor een enkelvoudige elektrolytoplossing terwijl θ en ψ betrekking hebben op zgn. "mixed electrolyte"-systemen.

In het algemeen kunnen uitgaande van de excess Gibbs-energie, relaties worden afgeleid voor de osmotische coëfficiënt ϕ en voor de activiteitscoëfficiënt van ion i , γ_i . Er geldt:

$$(\phi-1) \sum_i m_i = - \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}/RT}{\partial n_w} \right) \quad (5.34)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{n_w} \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}/RT}{\partial m_i} \right) \quad (5.35)$$

Door nu verg. 5.29 te differentiëren volgens 5.34 en 5.35, en gebruik te maken van de verg. 5.30 tot en met 5.33 worden de volgende vergelijkingen gevonden:

$$\begin{aligned}
 (\phi-1) \sum_i m_i/2 &= (-A_\phi I^{3/2}/(1+1.2I^{1/2})) + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + z C_{ca}) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} (\theta_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \psi_{cc'a}) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} (\theta_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \psi_{aa'c}) \quad (5.36)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_M &= z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + z C_{Ma}) + \sum_c m_c (2\theta_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca}) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (5.37)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_X &= z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + z C_{cX}) + \sum_a m_a (2\theta_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{cXa}) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (5.38)
 \end{aligned}$$

waarbij M en X een specifiek kation respectievelijk anion voorstellen.

C_{ca} en z worden gedefinieerd als:

$$C_{ca} = C_{ca}^\phi / (2 |z_c z_a|^{1/2}) \quad (5.39)$$

$$z = \sum_i m_i |z_i| = 2 \sum_c m_c z_c \quad (5.40)$$

A_ϕ is de gebruikelijke Debije-Hückelparameter waarvoor geldt:

$$A_\phi = 1/3 (2\pi N_A \rho / 1000)^{1/2} (e^2 / DkT)^{3/2} \quad (5.41)$$

naast de verschillende natuurconstanten is ρ de dichtheid en D de diëlektrische constante van het oplosmiddel, in ons geval water.

Verder geldt voor de activiteit van water:

$$\begin{aligned}
 \ln a_w &= \ln x_w + \ln \gamma_w = \ln \left(\frac{55.55}{55.55 + \sum_i m_i} \right) + \frac{(\partial G^{ex} / \partial n_w)}{55.55 RT} = \\
 &= -\ln(1 + 0.018015 \sum_i m_i) - 0.018015 (\phi-1) \sum_i m_i \quad (5.42)
 \end{aligned}$$

met x_w : de molfractie van water.

Voor de functionele vorm van $f(I)$ stelt Pitzer voor:

$$f(I) = -A_{\phi} \frac{I}{1.2} \ln(1+1.2I^{\frac{1}{2}}) \quad (5.43)$$

Hiermee wordt voor de functie F de volgende relatie verkregen:

$$F = -A_{\phi} \left\{ \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1+1.2I^{\frac{1}{2}}} + \frac{2}{1.2} \ln(1+1.2I^{\frac{1}{2}}) \right\} + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} \\ + \frac{1}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \theta'_{cc'} + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \theta'_{aa'} \quad (5.44)$$

Op grond van semi-empirische overwegingen komt Pitzer tot de volgende afhankelijkheid van B van de ionensterkte:

$$B_{ca}^{\phi} = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} \exp(-2I^{\frac{1}{2}}) \quad (5.45)$$

Gezien het verband tussen G^{ex} , ϕ en γ leidt dit tot de volgende uitdrukkingen voor B die moeten worden toegepast in de vergelijkingen voor de excess Gibbsenergie en de activiteitscoëfficiënt:

$$B_{ca}^{Gx} = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} g(x) \quad (5.46)$$

$$B'_{ca} = \beta_{ca}^{(1)} g'(x)/I \quad (5.47)$$

$$g(x) = 2(1-(1+x)\exp(-x))/x^2 \quad (5.48)$$

$$g'(x) = -2(1-(1+x+\frac{1}{2}x^2)\exp(-x))/x^2 \quad (5.49)$$

waarbij $x=2I^{\frac{1}{2}}$.

Tot slot van deze paragraaf wijzen we op de belangrijkste voor- en nadelen van het Pitzermodel. In het algemeen geeft het model een goede beschrijving van elektrolytoplossingen tot ca. 6M. De vergelijkingen zijn relatief eenvoudig en het aantal parameters per elektrolyt bedraagt, wanneer wordt afgezien van ternaire interacties ($C=0$), slechts twee nl. $\beta^{(0)}$ en $\beta^{(1)}$. Nadelen vormen het feit dat het oplosmiddel zoals overigens in de meeste modellen, uitsluitend is vertegenwoordigd via de diëlektrische constante en er geen rekening wordt gehouden met eventuele ionenpaarvorming. Bovendien zijn de modelparameters afhankelijk van de temperatuur en specifiek voor het desbetreffende oplosmiddel. Deze nadelen zullen ook gelden voor het te beschouwen uitgebreide model.

5.3.2 Het uitgebreide Pitzermodel

Wanneer er in belangrijke mate moleculaire componenten in een ionogene oplossing aanwezig zijn, ligt het voor de hand om het voorgaande model uit te breiden met interactie-termen die de wisselwerkingen tussen molekulen en ionen en tussen molekulen onderling verdisconteren. Een dergelijke uitbreiding is geformuleerd door Chen [21], en we denken ons nu de excess Gibbsenergie als volgt opgebouwd:

$$G^{\text{ex}} = (G^{\text{ex}})_{\text{ion-ion}} + (G^{\text{ex}})_{\text{ion-molek.}} + (G^{\text{ex}})_{\text{molek.-molek.}} \quad (5.50)$$

oftewel:

$$\begin{aligned} - \frac{G^{\text{ex}}}{n_w RT} = & \left(\frac{G^{\text{ex}}}{n_w RT} \right)_{\text{ionen}} + 2 \sum_m \sum_i m_m m_i \lambda_{mi} + \sum_m \sum_{m'} m_m m_{m'} \lambda_{mm'} \\ & + \sum_m \sum_{m'} \sum_{m''} m_m m_{m'} m_{m''} \mu_{mm'm''} \end{aligned} \quad (5.51)$$

waarbij m, m' en m'' staan voor molekulen en i zowel kat- als anionen betreft.

Er wordt dus geen rekening gehouden met de interacties molekuul-molekuul-ion of ion-ion-molekuul. Daarnaast wordt doorgaans aangenomen dat λ_{mi} en $\lambda_{mm'}$ onafhankelijk zijn van de concentratie. Strikt genomen geldt ook hier weer, volkomen analoog aan het oorspronkelijke model dat zowel de λ 's als μ zullen afhangen van de concentratie alsmede van de temperatuur. Nemen we vooralsnog aan dat deze parameters slechts zwakke functies zijn van de concentratie dan leidt differentiatie van verg. 5.51 volgens 5.34 en 5.35 tot de volgende uitdrukkingen voor de osmotische coëfficiënt en de activiteitscoëfficiënten:

$$(\phi-1) \sum_i m_i = ((\phi-1) \sum_i m_i)_{\text{ionen}} + 2 \sum_m \sum_c m_m m_c \lambda_{mc} \quad (5.52)$$

$$+ 2 \sum_m \sum_a m_m m_a \lambda_{ma} + \sum_m \sum_{m'} m_m m_{m'} \lambda_{mm'} + 2 \sum_m \sum_{m'} \sum_{m''} m_m m_{m'} m_{m''} \mu_{mm'm''}$$

$$\ln \gamma_M = (\ln \gamma_M)_{\text{ionen}} + 2 \sum_m m_M \lambda_{mM} \quad (5.53)$$

$$\ln \gamma_X = (\ln \gamma_X)_{\text{ionen}} + 2 \sum_m m_X \lambda_{mX} \quad (5.54)$$

waarbij de termen betreffende de ionogene wisselwerkingen worden gegeven door de verg. 5.36 t/m 5.38.

Voor de activiteitscoëfficiënt van een moleculaire component k geldt:

$$\ln \gamma_k = \frac{1}{n_w RT} \left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial m_k} \right) = 2 \sum_c m_c \lambda_{ck} + 2 \sum_a m_a \lambda_{ak} + 2 \sum_m m_m \lambda_{mk} + 3 \sum_m \sum_{m'} m_m m_{m'} \mu_{kmm'} \quad (5.55)$$

Ondanks dat bovenstaande set van vergelijkingen vrij ingewikkeld is, zeker wanneer de ionogene termen worden beschouwd, zal later blijken dat op grond van zeer redelijke argumenten het aantal parameters tot een betrekkelijk gering aantal kan worden teruggebracht in het geval van het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$. - Hetgeen dan ook leidt tot aanzienlijk eenvoudigere relaties.

5.4 De temperatuurafhankelijke grootheden

Om de evenwichtsvergelijkingen (5.6) te kunnen oplossen zijn verschillende temperatuurafhankelijke grootheden nodig. Deze grootheden houden enerzijds verband met de referentiefugaciteiten anderzijds met de reactie-evenwichtsconstanten alsmede met het vloeistofmodel.

Voor de bepaling van de referentiefugaciteiten zijn uitdrukkingen nodig voor het partieel molaire volume van ammoniak bij oneindige verdunning in water, het specifieke volume van water, de zuivere dampspanning van water en de Henryconstante van ammoniak.

Het specifiek volume en de dampspanning van water worden bepaald uitgaande van standaardtabellen [3] die gefit zijn door Ramasamy [2]:

$$v_w^* = 3.698585 \cdot 10^{-9} T^2 - 1.9475 \cdot 10^{-6} T + 1.2551797 \cdot 10^{-3} \quad (5.56)$$

en:

$$10 \log(p_w^*/1.01325 \cdot 10^5) = 5.110545 - 1685.058/(229.695+t) \quad (5.57)$$

met v_w^* in m^3/kg , p_w^* in Pa, T in K en t in $^\circ\text{C}$.

Het opgegeven temperatuurgebied bedraagt $25\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$, echter

de absolute fout bij hogere temperaturen is zodanig dat deze relaties tot ca. 250 °C mogen worden gebruikt; zo bedraagt de fout in p_w^* bij 250 °C slechts .15 bar.

Voor de Henryconstante van ammoniak wordt gebruik gemaakt van een relatie gegeven door Edwards [27] met H in $\text{atm kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}$:

$$H = \exp(-157.552/T + 28.1001 \ln T - .049227T - 149.006) \quad (5.58)$$

Het geldigheidsgebied bedraagt 0-150 °C; bij 200 °C bedraagt de afwijking met de experimentele waarde volgens [2] ca. 5%, hetgeen overeenkomt met de fout in de berekende waarde bij deze temperatuur die auteurs zoals Müller opgeven [7]. Het lijkt dus gerechtvaardigd verg. 5.58 ook bij hogere temperaturen te gebruiken.

De waarde van het partieel molaire volume van ammoniak bij oneindige verdunning in water wordt berekend volgens de methode van Brelvi en O'Connell [28]. Op grond van een statistisch-mechanische theorie voor oplossingen komen zij tot corresponding states-relaties. Partieel molaire volumina van gassen bij oneindige verdunning worden hierbij verkregen, uitgaande van een eenvoudige functie van de gereduceerde dichtheid van het oplosmiddel en van gereduceerde volumina van gas en oplosmiddel.

Er geldt voor een opgeloste component (1) in een oplosmiddel (2):

$$\frac{\bar{v}_1^\infty}{K_2 RT} = 1 - C_{12} = 1 - \rho \int c_{12}(r) dr \quad (5.59)$$

met \bar{v}_1^∞ : het partieel molaire volume van de opgeloste component in ml/mol

K_2 : de isotherme compressibiliteit van het solvent in atm^{-1}

R: de algemene gasconstante in $\text{ml} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K}$

C_{12} : de gereduceerde volume-integraal van de moleculaire directe correlatiefunctie

c_{12} : de moleculaire directe correlatiefunctie tussen 1 en 2

ρ : de dichtheid van het oplosmiddel in mol/ml.

Op grond van berekeningen aan een groot aantal "solute-solvent"-paren blijkt dat de afhankelijkheid van C_{12} van de gereduceerde oplosmiddeldichtheid hetzelfde is voor al deze paren,

hetgeen leidt tot de volgende algemene relatie:

$$1 - C_{12} = 1 + \left[\frac{v_1^*}{v_2^*} \right]^{.62} \cdot \exp(-2.4467 + 2.12074\tilde{\rho}) , \quad 2.0 \leq \tilde{\rho} \leq 2.785$$

$$1 + \left[\frac{v_1^*}{v_2^*} \right]^{.62} \cdot \exp(3.02214 - 1.87085\tilde{\rho} + .71955\tilde{\rho}^2)$$

$$2.785 \leq \tilde{\rho} \leq 3.2 \quad (5.60)$$

$\tilde{\rho}$ is hierbij de gereduceerde dichtheid van het oplosmiddel, gedefinieerd als $\rho v_2^* \cdot v_1^*$ en v_2^* zijn zgn. karakteristieke volumina, voor NH_3 en H_2O gelden de volgende waarden: 65.2 ml/mol resp. 46.4 ml/mol (0 tot 300°C).

Tevens blijkt dat $(1+1/\rho K_2 RT)$ voor een groot aantal stoffen op eenzelfde wijze van ρ afhangt, dit leidt ook tot een algemene relatie voor K_2 :

$$K_2 = 1/(\rho RT \{ \exp(-.42704(\tilde{\rho}-1) + 2.089(\tilde{\rho}-1)^2 - .42367(\tilde{\rho}-1)^3) - 1 \}) \quad (5.61)$$

Combinatie van de verg. 5.59 t/m 5.61 geeft \bar{v}_1^∞ .

De reactie-evenwichtsconstanten voor de dissociatie van ammoniak volgt uit een relatie opgegeven door Read [29], die kan worden toegepast van 25 tot 225 °C:

$$K_1 = \exp(2814.03 - 70047.7/T - 512.21 \ln T + 1.262T - 5.39132 \cdot 10^{-4} T^2) \quad (5.62)$$

Voor de protolyse van water gebruiken we een vergelijking voorgesteld door Sweeton [30], (25 tot 250 °C), deze luidt:

$$K_2 = 10^{(3.1286 \cdot 10^4/T + 94.9734 \ln T - .097611T - 2.17087 \cdot 10^6/T^2 - 606.522)} \quad (5.63)$$

We eindigen deze paragraaf met de relatie voor de temperatuurafhankelijkheid van de Debije-Hückelparameter ten behoeve van het eerder beschreven vloeistofmodel:

$$A_\phi = -1.306568 + .1328238 \cdot 10^{-1} T - .3550803 \cdot 10^{-4} T^2 + .3381968 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (5.64)$$

Deze vergelijking is afkomstig van Chen [21] en geldt van 0 tot 350 °C.

Na alle vergelijkingen voor de beschrijving van het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ behandeld te hebben, wordt in de volgende paragraaf de gebruikte computerprogrammatuur beschouwd.

5.5 Ontwikkeling software, optimalisatieprocedure

Zoals reeds in paragraaf 5.1 vermeld, kunnen voor een gegeven T en m_{NH_3} de reactie-evenwichtsvergelijkingen 5.3 en 5.4, de massabalans voor de vloeistoffase 5.12 en de elektroneutraliteitsvoorwaarde 5.13 worden berekend. Op grond van de dan bekende molaliteiten kunnen de evenwichtsvergelijkingen 5.6 worden opgelost hetgeen de samenstelling en de totale druk in de gasfase levert. Teneinde deze berekeningswijze mogelijk te maken is een FORTRAN-optimalisatieprogramma geschreven waarin het uitgebreide Pitzermodel en de toestandsvergelijking van Nakamura werden geïmplementeerd. De ontwikkeling van dit programma is stapsgewijs verlopen en wel als volgt:

1) Omdat de samenstelling in de vloeistoffase afzonderlijk kan worden bepaald, wordt een programma geschreven dat in staat is om het stelsel van 4 vergelijkingen met 4 onbekenden nl. m_{m1} , m_{c1} , m_{c2} en m_a simultaan op te lossen. De activiteitscoëfficiënten worden hierbij berekend in een subroutine genaamd GAMA met de door Ramasamy [2] opgegeven parameters ten behoeve van het uitgebreide Pitzermodel (zie paragraaf 5.6). Het oplossen van het stelsel vergelijkingen geschiedt door het aanroepen van de NAG subroutine CO5NBF die op zijn beurt de subroutine FCN aanroept. FCN bevat in vector FVEC de vier vergelijkingen.

De noodzakelijke temperatuurafhankelijke grootheden worden in het hoofdprogramma berekend en aan de desbetreffende subroutines doorgegeven, tevens zijn initiële schattingen opgenomen voor de 4 onbekende molaliteiten. Op grond van ervaringen uit het verleden, zie Gogolides [31], waaruit blijkt dat de oplossingsvector veelvuldig negatieve molaliteiten bevatte, wordt de volgende transformatie toegepast:

$$w_i = \ln(x_i) \iff x_i = \exp(w_i)$$

w_i kan nu waarden aannemen van $-\infty$ tot $+\infty$ terwijl de waarden voor x_i altijd positief zullen zijn.

2) Vervolgens worden de voorgaande subroutines uitgebreid met de subroutine GASFAS als zodanig voor het eerst ontwikkeld

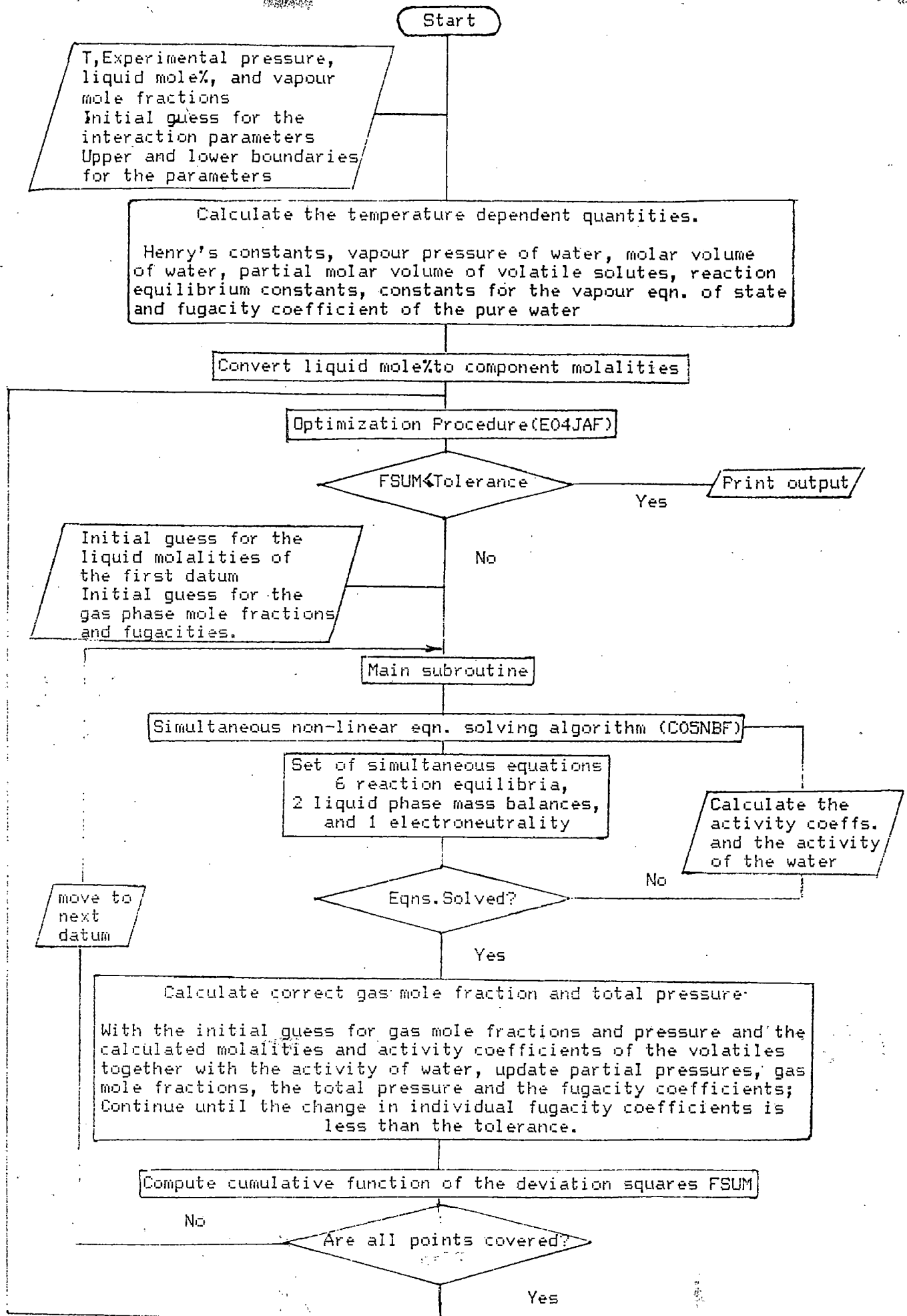


Fig. 5.2: Stroomschema van het gebruikte optimalisatieprogramma.

door de Rijke [32]. GASFAS bevat de uit de toestandsvergelijking van Nakamura afgeleide relatie voor de fugaciteitscoëfficiënt verg. 5.28 alsmede de evenwichtsvoorwaarden 5.6. De invoer bestaat uit de in het hoofdprogramma berekende temperatuurafhankelijke grootheden, de in CO5NBF en GAMA berekende waarden voor de activiteit van water, de molaliteit en activiteitscoëfficiënt van het ongedissocieerde ammoniak, en uit beginschattingen voor de samenstelling in de gasfase en de totale druk. GASFAS levert de berekende molfracties en druk in de gasfase.

3) Als laatste stap wordt het programma geschikt gemaakt om te optimaliseren op één of meer interactieparameters van het vloeistofmodel. Daartoe worden de voorgaande subroutines gecombineerd tot één subroutine genaamd LSFUN1. Deze laatste wordt aangeroepen door de NAG subroutine EO4JAF, een optimalisatieroutine ontwikkeld door Gill en Murray [33], die gebruik maakt van een quasi-Newton algoritme. EO4JAF heeft de mogelijkheid om naast de verplichte beginschatting van de te optimaliseren parameters ook parametergrenzen op te geven.

Van het zo ontstane programma is een flowdiagram weergegeven in fig. 5.2. Bijlage V bevat het volledige optimalisatieprogramma in de meest eenvoudige vorm waarbij één meetpunt wordt ingevoerd en één parameter wordt geoptimaliseerd. Uiteraard kan dit gemakkelijk worden uitgebreid naar meerdere meetpunten en een groter aantal te optimaliseren parameters. Hierbij dient men zich echter wel te realiseren dat voor verschillende meetpunten doorgaans niet met dezelfde beginschatting voor deze parameters kan worden volstaan. De gebruikte optimalisatiefunctie FSUM luidt:

$$FSUM = \left\{ (p_e - p_c) / p_c \right\}^2 \quad (5.65)$$

waarbij de onderschriften e en c resp. de experimentele en de berekende waarde van de druk aanduiden.

Behalve alle molaliteiten en activiteitscoëfficiënten van de verschillende constituenten heeft het programma als invoer de activiteit van water, de samenstelling en de totale druk in de gasfase, de fugaciteitscoëfficiënten van NH_3 en

H₂O in de gasfase, de waarde(n) van de geoptimaliseerde parameter(s) en de waarde van FSUM.

Tenslotte merken we hier op dat het programma vaak aangeeft dat in de optimalisatiesubroutine geen volledige convergentie is bereikt, desalniettemin heeft FSUM ook in die gevallen de gebruikelijke waarde van 10^{-15} tot 10^{-20} . Waarom dan toch geen absolute zekerheid omtrent het gevonden minimum wordt gegeven heeft waarschijnlijk te maken met het verloop van de minimalisatiefunctie FSUM en met de interne voorwaarden die door subroutine EO4JAF aan het minimum worden gesteld. Echter uit de waarde van FSUM blijkt in alle gevallen de betrouwbaarheid van de geoptimaliseerde parameter(s).

5.6 Werkwijze modellering, resultaten

Wanneer alle mogelijke interacties tussen de verschillende constituenten worden beschouwd, leidt dit tot zeer veel parameters waarvan de waarden slechts voor sommige op basis van de bestaande literatuur kan worden bepaald.

Echter, onder andere op grond van hetgeen in hoofdstuk 2 is gesteld, kunnen de volgende aannamen worden gemaakt:

1) Gezien de aanwezigheid van de verschillende ionen in slechts geringe concentraties worden de ternaire parameters C nul gesteld, tevens verwaarlozen we de ternaire verschilparameter $\psi_{cc'a}(\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{OH}^-)$.

2) De molaliteit van de protonen zal extreem laag zijn doordat de dissociatie van ammoniak het waterevenwicht teruggedringt. Dit betekent dat alle interacties waarbij H^+ betrokken is, kunnen worden verwaarloosd. De molekuul-ionparameter $\lambda_{mc}(\text{NH}_3 - \text{H}^+)$ en de binaire verschilparameter $\theta_{cc'}(\text{NH}_4^+ - \text{H}^+)$ worden derhalve nul gesteld. De interactie $\text{H}^+ - \text{OH}^-$ zal echter, in analogie met de beschrijving van het ternaire systeem $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ door Ramasamy [2], ondanks zijn geringe invloed wel worden beschouwd.

3) Vanwege de geringe concentratie NH_4^+ -ionen wordt geen rekening gehouden met $\lambda_{mc}(\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+)$. Dit is mede aannemelijk op grond van de in hoofdstuk 2 geconstateerde overeenkomst in moleculaire karakteristieken tussen H_2O , NH_3 en NH_4^+ waaruit

Tabel 5.3: De door Ramasamy opgegeven interactieparameters voor het binaire systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.

$\beta_{ca}^{(o)}(\text{NH}_4^+, \text{OH}^-)$.10
$\beta_{ca}^{(o)}(\text{H}^+, \text{OH}^-)$.208
$\lambda_{ma}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)$.10
$\lambda_{mm}(\text{NH}_3, \text{NH}_3)$	$-.0260 + 12.29/T$
$\mu_{mmm}(\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{NH}_3)$	$-.0002$

volgt dat een eventuele interactie tussen NH_3 en NH_4^+ zwak zal zijn en dus maar weinig zal bijdragen aan de niet-idealiteit van de vloeistoffase.

4) Mede omdat de ionenconcentraties zo gering zijn, wordt gebruik gemaakt van de volgende relatie tussen $\beta^{(1)}$ en $\beta^{(2)}$, voorgesteld door Chen [21]:

$$\beta^{(1)} = .125 + 1.172 \beta^{(2)} \quad (5.66)$$

In het algemeen is dit overigens een zeer redelijke correlatie.

Bovenstaande aannamen leiden niet alleen tot een sterke vermindering van het aantal parameters maar ook tot een aanzienlijke vereenvoudiging van de te gebruiken modelvergelijkingen. De verg. 5.36 t/m 5.38 en de verg. 5.52 t/m 5.55 gaan nu over in:

$$(\phi-1) \sum_i m_i = 2 \left\{ -A_\phi I^{3/2} / (1 + 1.2 I^{1/2}) + \sum_c \sum_a m_c m_a (\beta_{ca}^{(1)} + \beta_{ca}^{(2)} \exp(-2I^{1/2})) \right\} + 2m_m m_a \lambda_{ma} + m_m^2 \lambda_{mm} + 2m_m^3 \mu_{mmm} \quad (5.67)$$

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + 2m_a B_{Ma} \quad (5.68)$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 F + 2 \sum_c m_c B_{cX} + 2m_X \lambda_{mX} \quad (5.69)$$

$$\ln \gamma_k = 2m_a \lambda_{ka} + 2m_m \lambda_{km} + 3m_m^2 \mu_{mmm} \quad (5.70)$$

met:

$$B_{ca} = \beta_{ca}^{(1)} + \beta_{ca}^{(2)} (1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2})) / (2I) \quad (5.71)$$

In deze relaties gelden X en a voor OH^- , k en m voor NH_3 , en M en c voor zowel H^+ als NH_4^+ . De vergelijkingen zijn in deze vorm opgenomen in de subroutine GAMA van het optimalisatieprogramma (zie bijlage V).

Bij de modellering wordt nu in eerste instantie getracht de experimentele druk als functie van de samenstelling te berekenen met de door Ramasamy [2] gebruikte parameterwaarden voor de interacties in het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$. Deze waarden zijn opgenomen in tabel 5.3. Omwille van de eenvoud en op grond van het feit dat de overige parameters betrekkelijk ongevoelig zijn ten aanzien van de temperatuur is alleen $\lambda_{mm}(\text{NH}_3\text{-NH}_3)$ als temperatuursfunctie beschouwd. De relatie is afkomstig

van Edwards [27] en geldig in het gebied van 0 tot 150 °C. Met deze parameterwaarden worden drukken berekend die doorgaans meer dan 10 bar lager zijn dan de experimentele waarden, een afwijking die groter wordt naarmate de molaliteit toeneemt. Dit houdt dus in dat deze parameters, die Ramasamy toepast in zijn beschrijving van het ternaire stelsel, niet in staat zijn om het zuivere binaire systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ te beschrijven.

De gevolgde werkwijze is nu als volgt:

- de parameters die de ion-ion- en ion-molekuul-interacties beschrijven worden constant gehouden met dezelfde waarden als gegeven in tabel 5.3; ook al zijn dit misschien niet de meest optimale waarden, hun invloed zal klein zijn gelet op de lage concentraties aan ionen.
- de ternaire interactieparameter μ_{mmm} wordt nul gesteld op grond van het feit dat het in het algemeen niet erg gebruikelijk is om in de beschrijving van de niet-idealiteit van een vloeistoffase die uitsluitend uit moleculaire componenten bestaat, een ternaire wisselwerkingsparameter in te voeren.
- de te optimaliseren parameter wordt nu $\lambda_{mm}(\text{NH}_3\text{-NH}_3)$ die volkomen analoog aan de concepten van het oorspronkelijke Pitzermodel een functie zal zijn van zowel de concentratie als de temperatuur.

Bij dit laatste punt moet worden opgemerkt dat strikt genomen de verg. 5.52 en 5.55 dan niet meer opgaan omdat deze zijn afgeleid onder de aanname dat λ_{mm} onafhankelijk is van m .

In verg. 5.52 verschijnt nu in plaats van λ_{mm} , de term $\lambda_{mm} + m\lambda'_{mm}$. Vanwege de eenvoud noemen we deze groep $\lambda_{mm}(m)$ en blijft verg 5.52 als zodanig bruikbaar. Volkomen analoog lezen we voor λ_{mk} in verg. 5.55 nu $\lambda_{mk}(m)$.

Op deze manier is voor verschillende temperaturen variërend van 120 tot 240 °C de optimale λ_{mm} -waarde bepaald als functie van de molaliteit. De resultaten van deze berekeningen zijn in tabelvorm in bijlage VI opgenomen. $m_{\text{NH}_3, b}$ is hierbij de brutomolaliteit van NH_3 , m_{NH_3} de molaliteit van het ongedissocieerde NH_3 , x_{NH_3} de molfractie gerelateerd aan m_{NH_3} , $\gamma_{\text{NH}_3}^m$ en $\gamma_{\text{NH}_3}^x$ de activiteitscoëfficiënten op resp. molaliteitsbasis

en molfractiebasis. In dit verband gelden de relaties:

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{NH}_3} + 55.51} \quad (5.72)$$

$$\gamma_{\text{NH}_3}^x = \frac{1}{1 - x_{\text{NH}_3}} \cdot \gamma_{\text{NH}_3}^m \quad (5.73)$$

Tevens worden weergegeven de molaliteiten en activiteitscoëfficiënten van NH_4^+ , OH^- en H^+ , de druk ($p_c = p_e$), de samenstelling van de gasfase en de fugaciteitscoëfficiënten van NH_3 en H_2O in de gasfase.

5.7 Discussie en conclusies

Een nadere beschouwing van de optimalisatieresultaten opgenomen in bijlage VI leidt tot het volgende:

Zoals verwacht zijn de molaliteiten van de ionen NH_4^+ en OH^- ten opzichte van de molaliteit van NH_3 zeer laag en nemen af bij toenemende temperatuur. Daarnaast is de molaliteit van de protonen extreem laag, enigszins toenemend bij hogere temperaturen. De keuze van de beschouwde interacties blijkt op grond hiervan dus juist.

De activiteitscoëfficiënten van de ionen hebben allen ongeveer dezelfde waarde. Ook dit hangt samen met de aanwezigheid van slechts geringe concentraties ionen. De γ_i 's worden uitsluitend bepaald door de totale ionensterkte; die termen die de interacties van een specifiek ion met de overige ionen verdisconteren, vormen hierop niet meer dan een kleine correctie. Het verloop van de parameter $\lambda_{\text{mm}}(\text{NH}_3-\text{NH}_3)$ en $\gamma_{\text{NH}_3}^x$ is weergegeven in de figuren 5.3 t/m 5.6 op de blz. 52A t/m 52C. In het algemeen wordt de waarde van λ_{mm} en daarmee van $\gamma_{\text{NH}_3}^m$ en $\gamma_{\text{NH}_3}^x$ bij één constante temperatuur bepaald door de verhouding $m_{\text{NH}_3}/p_{\text{NH}_3}$. Bij lage molaliteiten zal vanwege de grote oplosbaarheid de waarde van γ^m nauwelijks van 1 verschillen, hetgeen kon worden nagegaan aan de hand van metingen van Müller[7] bij lage concentraties. Bij wat hogere molaliteiten neemt p_{NH_3} duidelijk toe hetgeen tot gevolg heeft dat γ^m nu ook meer zal toenemen echter dit geldt ook voor de molaliteit m . Deze laatste vormt op den duur een zo groot getal dat

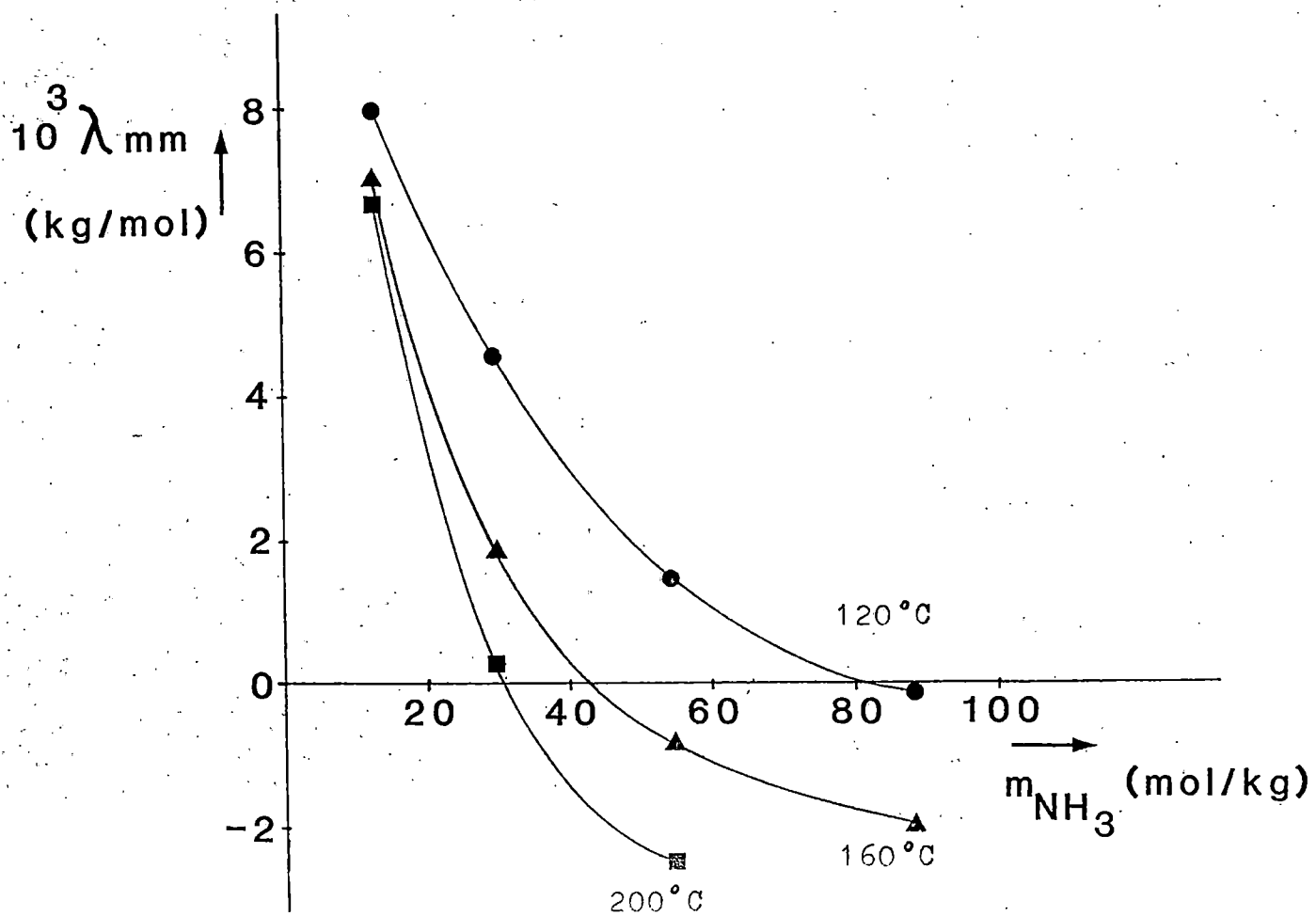


Fig. 5.3: $\lambda_{mm}(\text{NH}_3\text{-NH}_3)$ als functie van molaliteit en temperatuur.

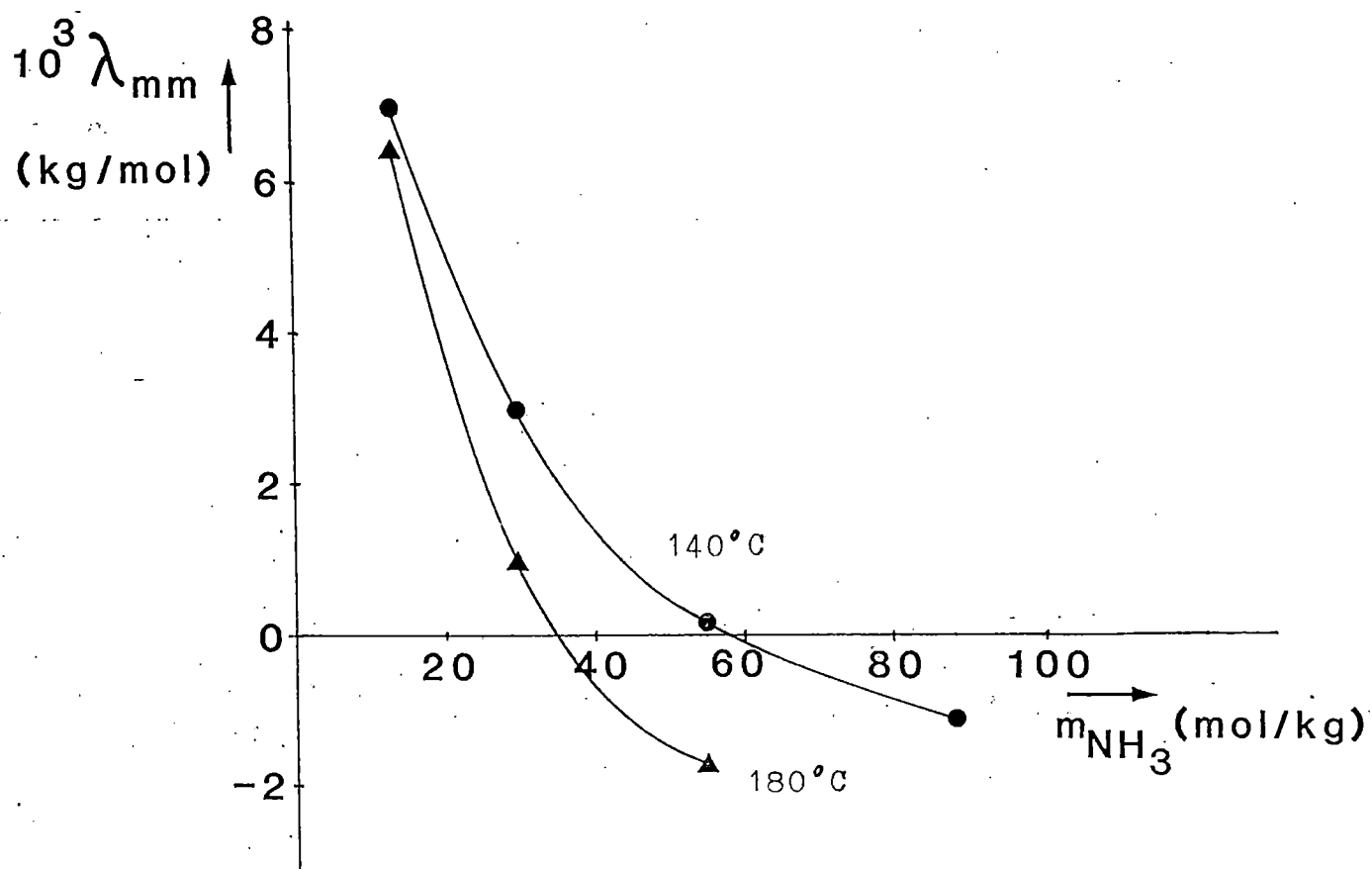


Fig. 5.4: $\lambda_{\text{mm}}(\text{NH}_3\text{-NH}_3)$ als functie van molaliteit en temperatuur.

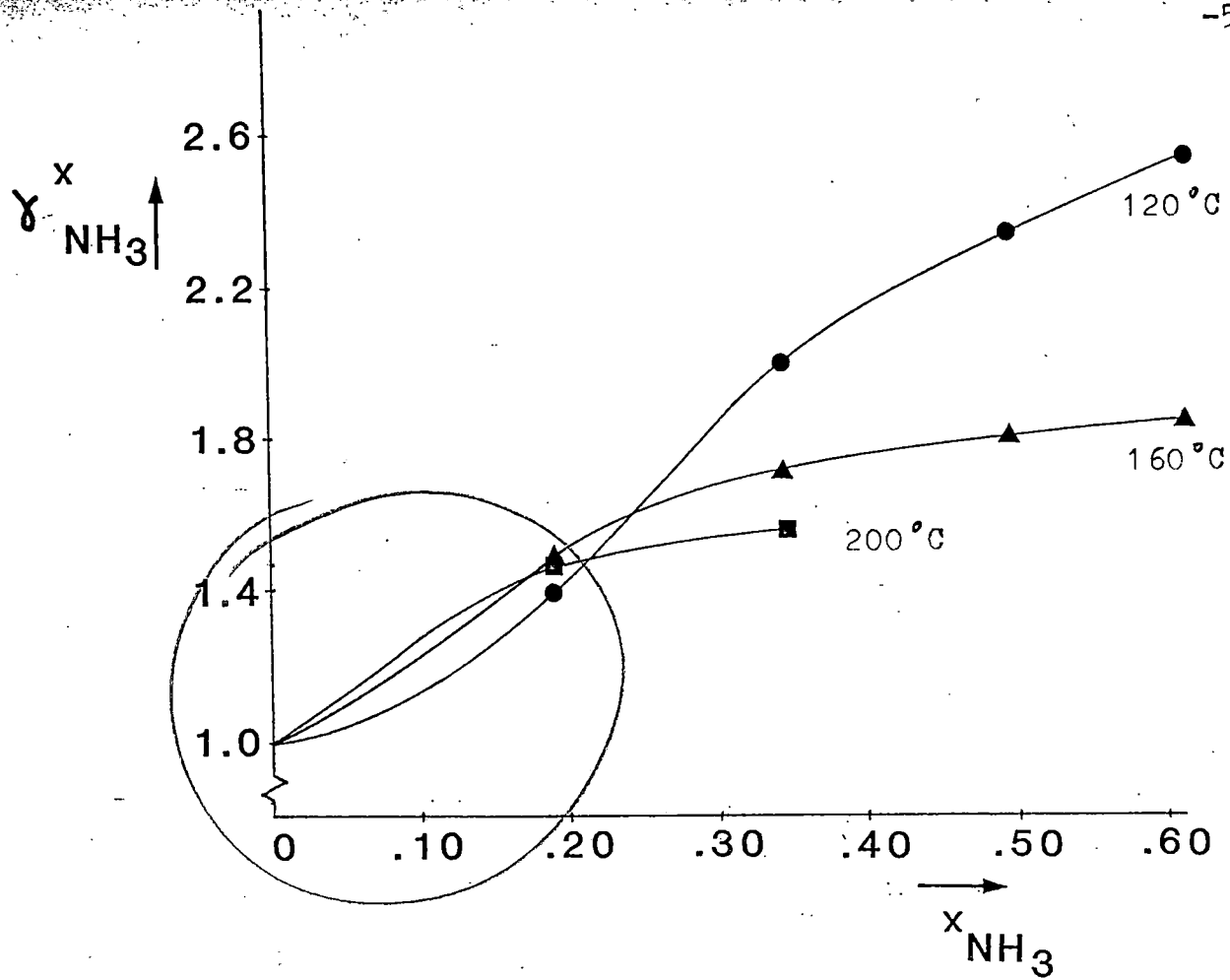


Fig. 5.5: $\gamma_{NH_3}^x$ als functie van concentratie en temperatuur.

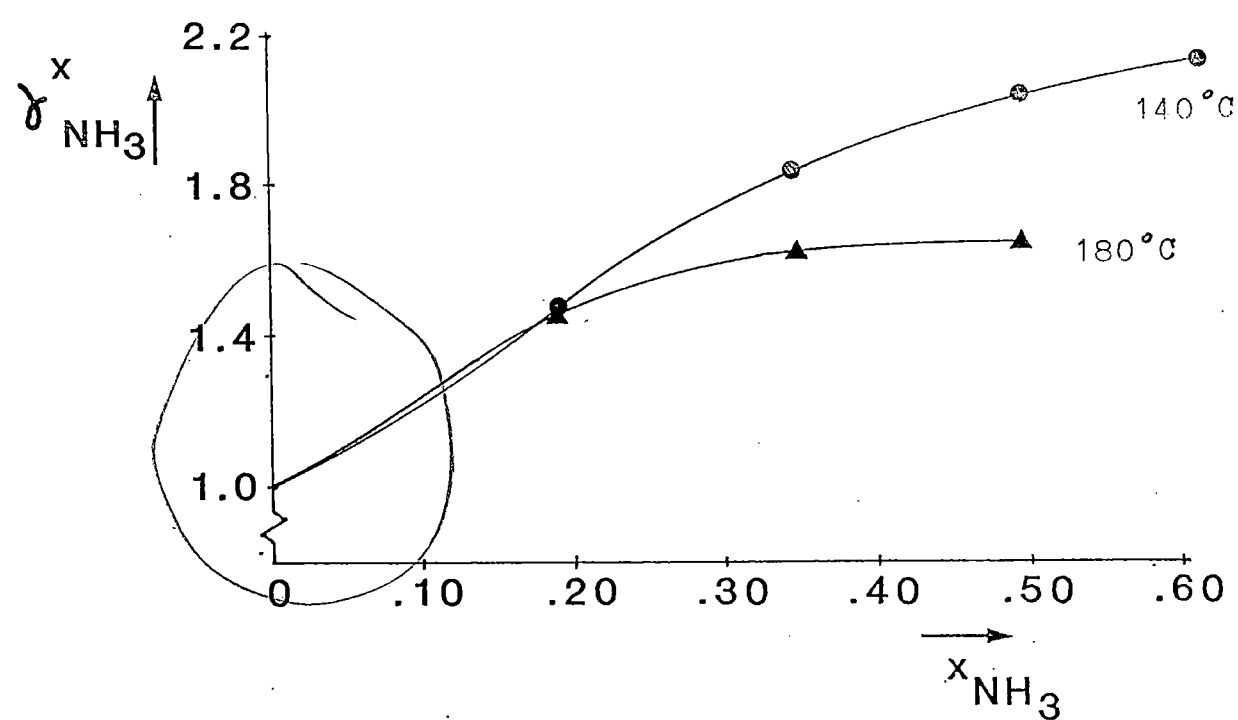


Fig. 5.6: $\gamma_{NH_3}^x$ als functie van concentratie en temperatuur.

●, ▲ : meetresultaten
○, △ : berekende waarden

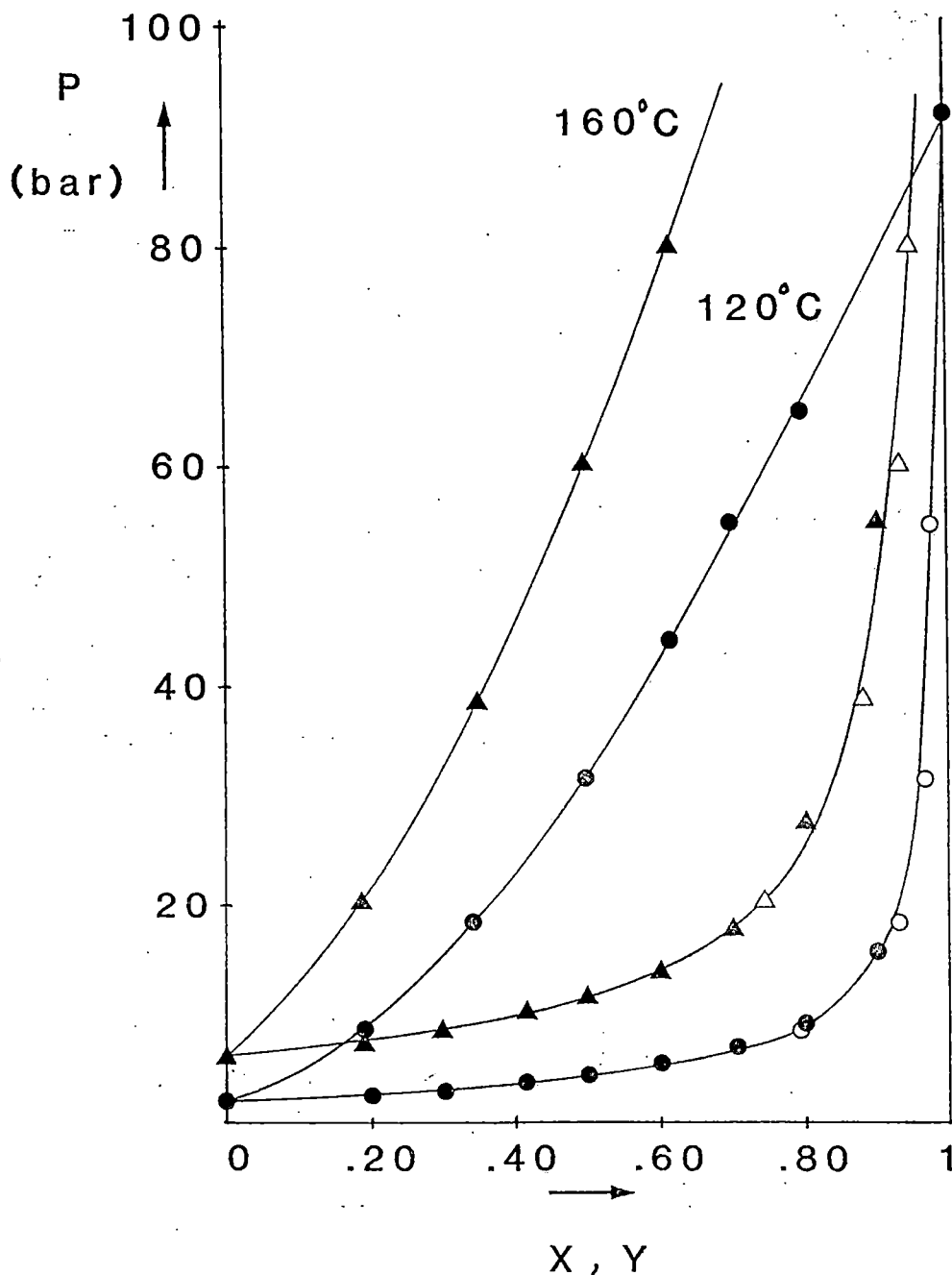


Fig. 5.7: Vergelijking tussen berekende en gemeten (van Kwartel) vloeistofverdwijnpunten; tevens zijn de gemeten gasverdwijnpunten weergegeven.

γ^m moet gaan afnemen opdat het produkt $m\gamma^m$ een juiste waarde voor p_{NH_3} levert. γ^m wordt hierbij kleiner dan 1 op het moment dat λ_{mm} negatief wordt, even afgezien van de term in verg. 5.71 die de $\text{NH}_3\text{-OH}^-$ -interactie verdisconteert. Dit betekent dus dat γ^m door een maximum gaat dat vanwege de sterke afname in de oplosbaarheid bij toenemende temperatuur (zie paragraaf 4.3) bij een lagere molaliteit zal liggen.

Voor γ^x leidt dit verloop van γ^m via verg. 5.73 tot een gematigde toename bij lage molaliteiten, vervolgens een grotere toename gevolgd door weer een daling in de helling bij hogere molaliteiten.

Beschouwen we γ^m en γ^x bij één constante molaliteit als functie van de temperatuur dan geldt dat deze activiteitscoëfficiënten vooral bepaald worden door de verhouding

$H(T)/(p_{\text{NH}_3} \phi_{\text{NH}_3})$. Deze verhouding neemt sterk toe bij een toenemende temperatuur. Hierbij is echter mede van belang de absolute grootte van de molaliteit m die bij lage waarden zodanig doorwerkt dat voor hogere temperaturen de activiteitscoëfficiënt γ^m een grotere waarde heeft dan voor lagere temperaturen terwijl dit bij hoge molaliteiten juist andersom is. Omdat γ^x rechtevenredig is met γ^m volgens verg. 5.73 vertoont γ^x eenzelfde verloop zoals blijkt uit de fig. 5.5 en 5.6 op blz. 52C.

Zoals eerder opgemerkt is geoptimaliseerd op de gemeten druk en vormt de samenstelling in de gasfase een additioneel resultaat, daarnaast is dit natuurlijk ook een goede controle-mogelijkheid op de betrouwbaarheid van ons model. Hiertoe zijn de berekende molfracties in de gasfase vergeleken met de experimentele waarden van andere onderzoekers t.w. Rizvi [11], Müller [7] en van Kwartel die gelijktijdig met dit onderzoek vloeistofverdwijnpunten heeft gemeten in het binaire systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$. Uiteraard is dit geschiedt aan de hand van interpolaties in tabellen met meetwaarden hetgeen de vergelijking meer een globaal karakter geeft. In het algemeen gelden de volgende procentuele afwijkingen $((y_e - y_c)/y_e) \cdot 100\%$:

Rizvi 2-3%, Müller 1-2% en van Kwartel .3-5%, waarbij moet worden opgemerkt dat de hoogste afwijkingen optreden voor de laagste, hier berekende waarden. In fig. 5.7 op blz. 52D zijn voor twee temperaturen de afwijkingen met de meetwaarden van

van Kwartel grafisch weergegeven. Uit deze figuur blijkt naast een goede overeenkomst tussen de berekende en gemeten waarden, het in het algemeen geldende gebrek aan experimentele waarden bij hoge samenstellingen in de gasfase ($< 90\%$), hetgeen overigens ook geldt bij hogere temperaturen ($< 200^\circ\text{C}$). Op dit moment heeft alleen Rizvi onder deze condities gemeten. Beschouwen we nog éénmaal de optimalisatieresultaten opgenomen in bijlage VI dan blijkt voor de hoogste molaliteiten dat de activiteitscoëfficiënt gebaseerd op de molfractie $\gamma_{\text{NH}_3}^x$ daalt terwijl dit voor lagere molaliteiten een continu stijgende functie is. Het omgekeerde geldt voor de activiteit van water a_w die voor de hoogste molaliteiten zelfs groter dan één wordt hetgeen overeenkomt met een negatieve osmotische coëfficiënt. Dit leidt tevens tot een toename van de molfractie van water in de gasfase. In het algemeen kan worden gesteld dat een dergelijk verloop van $\gamma_{\text{NH}_3}^x$ en a_w voor lagere temperaturen optreedt vanaf ca. 60 mol% NH_3 . Op fysische gronden lijkt het echter meer aannemelijk, zeker wanneer de concepten van het oorspronkelijk Pitzermodel worden beschouwd (water wordt gezien als het oplosmiddel en moet derhalve in overmaat aanwezig zijn), dat het uitgebreide model het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ goed kan beschrijven tot ca. 40 mol% (bij temperaturen $> 200^\circ\text{C}$ is dit ca. 30 mol% in verband met de afname van de concentraties van NH_4^+ en OH^- bij toenemende temperaturen).

Op grond van het voorgaande kunnen nu de volgende conclusies worden getrokken:

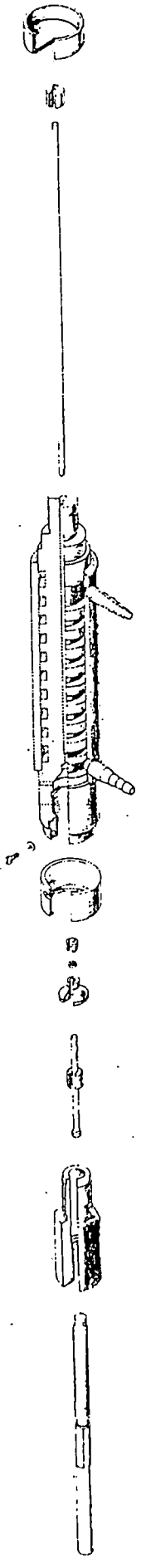
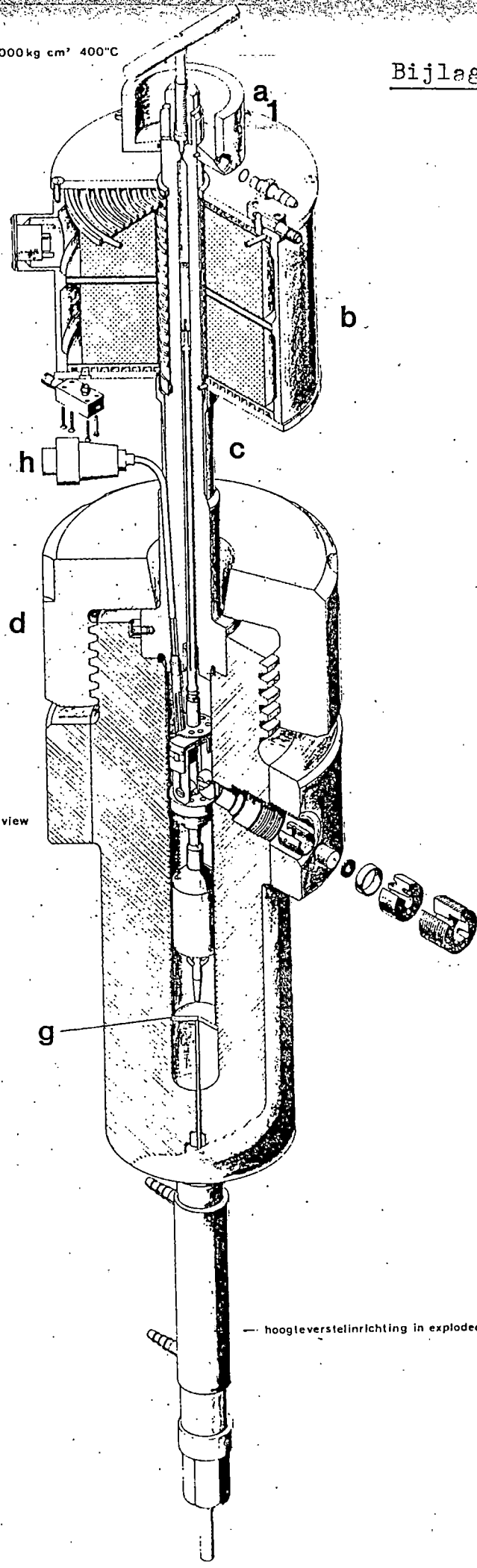
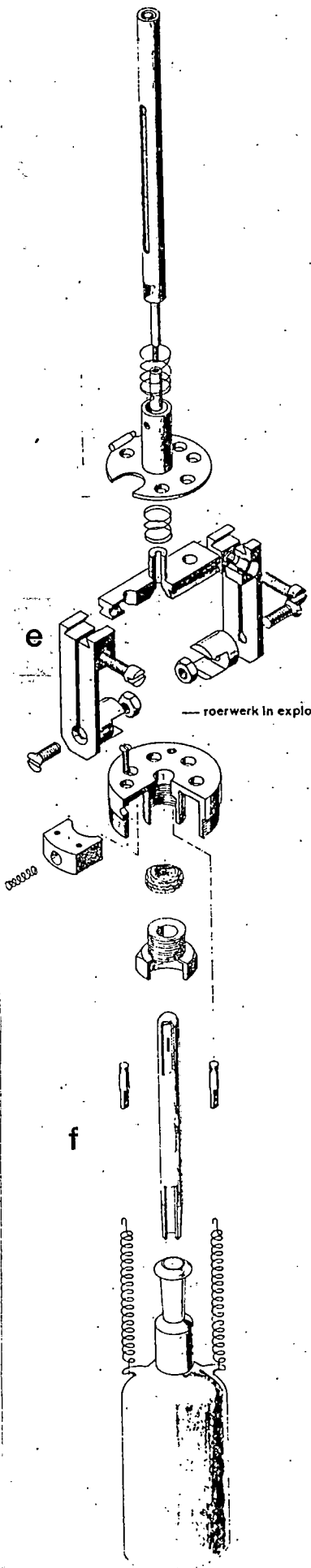
- De gemeten gasverdwijnpunten in het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ vertonen, vergeleken met de waarden van Rizvi, een geringere spreiding. Bij lage druk en temperatuur is er een goede overeenkomst met de resultaten van Müller.
- Het uitgebreide Pitzermodel is goed in staat om het binaire systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ te beschrijven tot ca. 40 mol% NH_3 (200°C). Hierbij is de parameter $\lambda_{\text{mm}}(\text{NH}_3\text{-NH}_3)$ die de interactie tussen twee NH_3 -molekulen verdisconteert een functie van zowel de temperatuur als van de molaliteit van ammoniak.
- De door Ramasamy gebruikte interactieparameters betreffende het systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ in zijn beschrijving van het ternaire stelsel $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}\text{-CO}_2$ zijn niet in staat om het zuivere bi-

naire systeem $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ weer te geven.
-De door het model voorspelde gasfasesamenstelling komt goed overeen met de experimentele waarden van verschillende onderzoekers.

Literatuurlijst

- 1 S.M.Lemkowitz, Dissertatie T.H.Delft (1975)
- 2 K.Ramasamy, Dissertatie T.H.Delft, nog niet gepubliceerd.
- 3 R.C.Weast, CRC's Handbook of Chemistry and Physics, 62nd Ed., (1982)
- 4 P.F. van Velden en J.A.A.Ketelaar, Chem. Weekbl. 43 (1947) 401
- 5 T.J.Edwards, J.Newman en J.M.Prausnitz, AIChE J. 21 (1975), 248
- 6 E.M.Pawlikowski, J.Newman en J.M.Prausnitz, Ind.Eng.Chem., Process Des.Dev. 21 (1982) 764
- 7 G.Müller, Dissertatie Universiteit van Kaiserslautern (1983)
- 8 D.S.Tsiklis e.a., Russ. J. Phys. Chem. 39 (1965) 1590
- 9 J.L.Guillevic, D.Richon, H.Renon, J. Chem. Eng. Data. 30 (1985), 332
- 10 M.Iseli, Dissertatie ETH-Zürich (1985)
- 11 S.S.H.Rizvi, Dissertatie Universiteit van Calgary (1985)
- 12 D.J.M.Quik, scriptie T.H.Delft (1986)
- 13 J.H.Dymond en E.B.Smith, The Virial Coefficients of Gases, Oxford University Press (1969) 170
- 14 A.K.Jawahier, stageverslag (1986)
- 15 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Ni
- 16 J.M.Prausnitz, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice Hall (1969) 351-383
- 17 R.Nakamura, G.J.F.Breedveld en J.M.Prausnitz, Ind.Eng.Chem., Process Des.Dev. 15 (1976) 557
- 18 W.Durisch en P.J. van den Berg, Chimia 33 (1979) 200
- 19 Th.W. de Loos en H.J. van der Kooi, Toegepaste Thermodynamica en Fasenleer, collegedictaat T.H.Delft (1980)
- 20 R.A.C. van Kwartel, scriptie T.H.Delft (1987)

- 21 C.C.Chen, H.I. Britt, J.F. Boston en L.B. Evans, *AIChE J.* 25, (1979) 820
- 22 C.L. Sassen, scriptie T.H. Delft (1986)
- 23 J.E. Mayer, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 1426
- 24 D.D. Carley, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 3783
- 25 D.N. Card en J.P. Valleau, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 6232
- 26 K.S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 268
- 27 T.J. Edwards, G. Maurer, J. Newman en J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, 24 (1978) 966
- 28 S.W. Brelvi en J.P. O'Connell, *AIChE J.* 18 (1972) 1239
- 29 A.J. Read, *J. Solution Chem.* 11 (1982) 649
- 30 F.H. Sweeton e.a., *J. Solution Chem.* 3 (1974) 191
- 31 E. Gogolides, IAESTE trainee report T.H. Delft (1984)
- 32 J. de Rijke, scriptie T.H. Delft (1984)
- 33 P.E. Gill en W. Murray, National Physical Laboratory report NAC 72 (1976)



Bijlage II : Berekeningsvoorbeeld samenstelling en foutenbeschouwing

H_2O : ingewogen hoeveelheid $2.89 \cdot 10^{-2}$ g

Volgens verg. 3.1 komt dit overeen met $1.6042 \cdot 10^{-3}$ mol.

NH_3 : $h=42.5$ mmHg

$t=20.0^\circ C$

$B=-278 \cdot 10^{-6}$ m³/mol

Verder geldt: $V_k=161.357 \cdot 10^{-6}$ m³

$\gamma_{Hg}=18.182 \cdot 10^{-5} \cdot ^\circ C^{-1}$

$g=9.81247$ m/s²

$g_{st}=9.80665$ m/s²

Substitutie van deze waarden in verg. 3.9 geeft:

$n_{NH_3}=3.7421 \cdot 10^{-4}$ mol.

Dit geeft met verg. 3.10: $x_{NH_3}=.1891$

Foutenbeschouwing:

De weegfout van de balans bedraagt $5 \cdot 10^{-5}$ g.

Uit verg. 3.11 volgt dat $\Delta n_{H_2O}=2.8 \cdot 10^{-6}$ mol.

Voor ammoniak geldt: $\Delta h=\Delta p=1$ mmHg

$\Delta V=4.8 \cdot 10^{-3}$ m³

$\Delta t=0.1^\circ C$

$\Delta B=5 \cdot 10^{-6}$ m³/mol (Dymond en Smith)

Substitutie in verg. 3.12 geeft $\Delta n_{NH_3}=9.04 \cdot 10^{-6}$ mol.

Invullen van Δn_{H_2O} en Δn_{NH_3} in verg. 3.13 levert nu de fout uitgedrukt in de molfractie van NH_3 : $\Delta x_{NH_3}=.0040$.

Dus $x_{NH_3}=.1891 \pm .0040$; zie voor de gemeten gasverdwijnpunten voor deze samenstelling tabel IV.2 in bijlage IV.

Bijlage III : Afleiding van de Poyntingcorrectie

Stel x_i : de molfractie van component i in de vloeistof-
fase, en

y_i : de molfractie van component i in de gasfase.

Voor een ideale vloeistof geldt:

$$\mu_{i,l}(p, T, x_i) = \mu_{i,l}^*(p, T) + RT \ln x_i \quad (\text{III.1})$$

waarin μ de chemische potentiaal voorstelt.

Voor een ideaal gas geldt:

$$\mu_{i,g}(p, T, y_i) = \mu_{i,g}^*(p, T) + RT \ln y_i \quad (\text{III.2})$$

met:

$$\mu_{i,g}^*(p, T) = \mu_{i,g}^*(p_i^*, T) + RT \ln(p/p_i^*) \quad (\text{III.3})$$

waarin p_i^* de verzadigde dampspanning van component i is.

Voor een vloeistof-dampevenwicht zijn de chemische potentialen aan elkaar gelijk, zodat:

$$\mu_{i,l}^*(p, T) + RT \ln x_i = \mu_{i,g}^*(p_i^*, T) + RT \ln(py_i/p_i^*) \Leftrightarrow \quad (\text{III.4})$$

$$\mu_{i,l}^*(p, T) + RT \ln x_i p_i^* = \mu_{i,g}^*(p_i^*, T) + RT \ln p_i \quad (\text{III.5})$$

$p_i = py_i$: de partiële spanning van component i

In het geval van een zuivere stof geldt ($x_i = y_i = 1, p = p_i^*$):

$$\mu_{i,l}^*(p_i^*, T) + RT \ln p_i^* = \mu_{i,g}^*(p_i^*, T) + RT \ln p_i^* \quad (\text{III.6})$$

$$\Rightarrow \mu_{i,l}^*(p_i^*, T) = \mu_{i,g}^*(p_i^*, T) \quad (\text{III.7})$$

Substitutie van III.7 in III.5 geeft:

$$RT \ln \frac{x_i p_i^*}{p_i} = \mu_{i,l}^*(p_i^*, T) - \mu_{i,l}^*(p, T) \quad (\text{III.8})$$

Uit $\left(\frac{\partial u_i^*}{\partial p}\right)_T = v_i^*$ volgt:

$$\mu_{i,l}^*(p, T) - \mu_{i,l}^*(p_i^*, T) = \int_{p_i^*}^p v_{i,l}^* dp \quad (\text{III.9})$$

waarbij v_i^* het molaire volume van component i voorstelt.

Substitutie van III.9 in III.8 levert:

$$RT \ln \frac{p_i}{x_i p_i^*} = \int_{p_i^*}^p v_{i,l}^* dp \quad (\text{III.10})$$

Een belangrijke aanname om te komen tot de in paragraaf 4.2.1 gegeven Poyntingcorrectie is dat er geen componenten uit het te meten systeem oplossen in het kwik, zodat we mogen stellen: $x_1 \approx 1$. Daarmee kan verg. III.10 worden geschreven als:

$$RT \ln \frac{p_{\text{Hg}}}{p_{\text{Hg}}^*} = \int_{p_{\text{Hg}}^*}^p v_{\text{Hg},l}^* dp \quad (\text{III.11})$$

Door verder aan te nemen dat het molaire volume van kwik min of meer onafhankelijk is van de druk ontstaat verg. 4.2:

$$p_{\text{Hg}} = p_{\text{Hg}}^* \exp \left[\frac{v_{\text{Hg},l}^* (p - p_{\text{Hg}}^*)}{RT} \right]$$

Overigens moet hier voor p de totale druk die op het systeem werkt, worden ingevuld dus $p = p_{\text{abs}} = p_{\text{gem}} + p_{\text{atm}}$:

Bijlage IV : Overzicht experimentele resultaten

De verschillende meetwaarden zijn weergegeven in tabelvorm. P is hierbij de werkelijke druk volgens verg. 4.1, t is de gecorrigeerde temperatuur volgens tabel 4.1, behalve in het geval van de kooklijn van zuiver water.

Tevens zijn uitdrukkingen voor de gefitte druk als functie van de temperatuur opgenomen waarbij het verschil met de experimentele waarde doorgaans niet meer dan 0.2 bar draagt.

De kooklijn van zuiver ammoniak is afkomstig van Jawahier [14]. x is de molfractie van ammoniak.

Tabel IV.1 : De kooklijn van water

t (°C)	p (bar)
174.6	9.0
191.9	13.4
198.3	15.4
209.9	19.2
219.5	23.5
236.6	31.9
252.9	43.3
269.7	55.1
287.4	72.3
309.7	99.6
329.3	128.7
351.4	170.7
353.6	176.6
369.9	213.7
372.0	219.9

$$p = 6.71680906 \cdot 10^{-1} - 1.18919287 \cdot t + 7.87005004 \cdot 10^{-3} t^2 - 2.35083604 \cdot 10^{-5} t^3 + 3.73802679 \cdot 10^{-8} t^4$$

Tabel IV.2 : $x = .1891 \pm .0040$

t (°C)	p (bar)
137.6	12.9
146.0	15.4
155.4	18.5
164.8	22.5
173.9	26.2
184.2	31.5
193.9	37.0
207.0	45.4
217.6	53.4
228.0	61.8
235.5	69.1
246.4	79.8
256.0	90.3
267.8	104.4
277.5	117.2
286.7	130.3
302.0	154.5
310.8	169.2
319.8	184.9
325.2	194.7
331.1	204.6
329.9	202.7
334.5	210.0
337.8	213.6
339.6	214.9
340.3	215.2

$$\begin{aligned}
 p = & 6.76672406 \cdot 10^4 - 2.85153275 \cdot 10^3 t + 5.27939250 \cdot 10^1 t^2 \\
 & - 5.63719197 \cdot 10^{-1} t^3 + 3.82663988 \cdot 10^{-3} t^4 - 1.71294057 \cdot 10^{-5} t^5 \\
 & + 5.05783149 \cdot 10^{-8} t^6 - 9.50212356 \cdot 10^{-11} t^7 + 1.0309871 \cdot 10^{-13} t^8 \\
 & - 4.92390511 \cdot 10^{-17} t^9
 \end{aligned}$$

Tabel IV.3 : $x = .3456 \pm .0028$

t (°C)	p (bar)
118.0	17.8
127.9	21.7
136.8	25.7
145.8	30.4
154.1	35.1
164.0	41.4
173.7	48.3
179.8	53.0
187.1	59.0
194.7	65.6
210.3	80.3
218.7	89.7
228.4	101.2
239.7	115.7
249.6	129.0
259.0	142.5
268.0	156.0
277.5	171.2
278.0	171.5
285.7	184.4
294.1	196.7
303.2	207.1
305.6	207.7
307.0	208.3

$$\begin{aligned}
 p = & 9.78793211 \cdot 10^3 - 5.15376653 \cdot 10^2 t + 1.18569047 \cdot 10^1 t^2 \\
 & - 1.56364289 \cdot 10^{-1} t^3 + 1.30292854 \cdot 10^{-3} t^4 - 7.11407421 \cdot 10^{-6} t^5 \\
 & + 2.54620137 \cdot 10^{-8} t^6 - 5.76308165 \cdot 10^{-11} t^7 + 7.48971625 \cdot 10^{-14} t^8 \\
 & - 4.26118249 \cdot 10^{-17} t^9
 \end{aligned}$$

Tabel IV.4 : $x = .4914 \pm .0030$

t (°C)	p (bar)
118.9	31.0
128.9	36.9
137.8	42.9
147.1	49.9
156.0	57.1
165.5	65.3
174.5	73.9
182.7	83.0
191.8	92.9
201.1	103.6
210.7	115.5
222.0	130.5
231.2	143.3
238.6	154.5
248.2	168.4
259.4	184.3
266.7	193.4
274.1	199.7
276.6	200.8
298.0	201.3

$$\begin{aligned}
 p = & 2.06142990 \cdot 10^3 - 8.54201290 \cdot 10^1 t + 1.50548668 t^2 \\
 & - 1.45621323 \cdot 10^{-2} t^3 + 8.37751111 \cdot 10^{-5} t^4 - 2.85953799 \cdot 10^{-7} t^5 \\
 & + 5.36424072 \cdot 10^{-10} t^6 - 4.26844902 \cdot 10^{-13} t^7
 \end{aligned}$$

Tabel IV.5 : $x = .6134 \pm .0027$

t (°C)	p (bar)
116.6	41.4
126.9	49.4
147.3	67.2
166.3	87.1
176.7	101.7
184.8	111.1
194.2	124.1
213.2	150.7
224.1	165.0
232.6	177.3
242.5	187.9
245.1	190.9
249.2	193.4
254.1	194.9

$$\begin{aligned}
 p = & -2.30859817 \cdot 10^3 + 8.25969894 \cdot 10^1 t - 1.21164492 \cdot t^2 \\
 & + 9.41220781 \cdot 10^{-3} t^3 - 4.06307835 \cdot 10^{-5} t^4 + 9.29700364 \cdot 10^{-8} t^5 \\
 & - 8.83179435 \cdot 10^{-11} t^6
 \end{aligned}$$

Tabel IV.6 : $x = .6988 \pm .0016$

t (°C)	p(bar)
118.3	53.4
128.2	62.4
137.0	71.3
145.5	80.5
157.4	94.8
165.4	105.2
175.4	118.5
186.3	134.3
195.1	147.3
205.2	161.5
210.7	168.6
215.3	173.9
219.6	177.8
222.0	179.9
224.9	181.3

$$\begin{aligned}
 p = & -7.16329705 \cdot 10^{-2} + 3.13917320 \cdot 10^1 t - 5.56468699 \cdot 10^{-1} t^2 \\
 & + 5.24565873 \cdot 10^{-3} t^3 - 2.73094909 \cdot 10^{-5} t^4 + 7.52353548 \cdot 10^{-8} t^5 \\
 & - 8.58503483 \cdot 10^{-11} t^6
 \end{aligned}$$

Tabel IV.7 : $x = .7999 \pm .0009$

t (°C)	p(bar)
116.2	61.3
124.0	69.4
137.2	84.9
146.6	97.0
150.9	102.4
151.6	103.3
166.0	124.2
173.3	135.3
181.3	147.2
188.3	156.8
192.1	161.4
196.8	165.7

$$p = 1.98273017 \cdot 10^3 - 6.95489336 \cdot 10^1 t + 9.77924738 \cdot 10^{-1} t^2 - 6.79168433 \cdot 10^{-3} t^3 + 2.36121926 \cdot 10^{-5} t^4 - 3.27131497 \cdot 10^{-8} t^5$$

Tabel IV.8 : De kooklijn van ammoniak

t (°C)	p(bar)
80.3	45.4
82.8	47.6
85.4	49.8
87.9	52.2
90.4	54.5
92.9	57.1
95.4	59.8
97.9	62.5
100.4	65.5
102.9	68.4
110.1	77.8
112.6	81.3
115.1	85.0
117.6	88.7
120.1	92.6
122.6	96.7
125.2	101.0
127.6	105.3
130.1	109.9
132.4	113.8

$$\begin{aligned}
 p = & -6.80529186 \cdot 10^{-3} + 3.97738564 \cdot 10^{-2} t - 9.60379384 \cdot t^2 \\
 & + 1.23081567 \cdot 10^{-1} t^3 - 8.81953037 \cdot 10^{-4} t^4 + 3.35321350 \cdot 10^{-6} t^5 \\
 & - 5.28405159 \cdot 10^{-9} t^6
 \end{aligned}$$

Tabel IV.9 : Overzicht kritische punten

x_{NH_3}	$t_{\text{krit}} (^{\circ}\text{C})$	$p_{\text{krit}} (\text{bar})$
0	374.1 ^x	221.1 ^x
0.1891	340.3	215.2
0.3456	307.0	208.3
0.4914	278.0	201.3
0.6134	254.1	194.9
0.6988	224.9	181.3
0.7999	196.8	165.7
1	132.4 ^x	113.8 ^x

^x:afkomstig uit literatuur[3].

Bijlage V : Het gebruikte optimalisatieprogramma

```
C      DEBUG INIT
C      END DEBUG
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      DOUBLE PRECISION K, KK, NN, NH, MOLNH3
      INTEGER N, IFAIL, NOCONW
      DIMENSION K(2), IW(4), WW(25)
      COMMON/TCONSTI/K
      COMMON/TEMP/T
      COMMON/GAS/H, PW, VW, VM, FW, NN, HH, NH, BN, BH, CN, CH
      COMMON/EXPER/MOLNH3
      COMMON/VAP/PTE
      DATA VCH1, VCH3, RG/65.2D-6, 46.4D-6, 8.3144D0/
      M=1
      N=1
      LIW=4
      LW=25
      IBOUND=0
      IFAIL=1

C
C      INLEZEN EXPERIMENTELE WAARDEN
C
      READ (5,*) T
      READ (5,*) MOLNH3
      READ (5,*) PTE

C
C      SCHATTING VOOR DE TE OPTIMALISEREN PARAMETERS
C
      C=6.0D-3
      XX=C

C
C      ONDERGRENS PARAMETERS
C
      BL=3.0D-3

C
C      BOVENGRENS PARAMETERS
C
      BU=1.0D-2

C
C      BEREKENING TEMPERATUURAFHANKELIJKE GROOTHEDEN
C
C      EVENWICHTSCONSTANTEN K
C
      K(1)=DEXP(2814.03-70047.7/T-512.21*DLOG(T)+1.262*T
+ -5.39132D-04*T**2)
      K(2)=10**(3.1286D04/T+94.9734*DLOG(T)-0.097611*T
+ -2.17087D06/T**2-6.06522D02)

C
C      HENRY-CONSTANTE AMMONIAK (H) EN DAMPSPANNING WATER (PW)
C
      H=DEXP(-1.57552D2/T+2.81001D1*DLOG(T)-4.9227D-2*T
+ -1.49006D2)*1.01325D5
      PW=10**(5.110545D0-1.685058D3/(2.29695D2+(T-2.7315D2)))*1.01325D5

C
C      MOLAIRE VOLUME WATER (VW) EN PARTIEEL MOLAIRE VOLUME AMMONIAK
C      BIJ ONEINDIGE VERDUNNING (VM) VOLGENS BRELVI/O'CONNELL
```



```
C
VW=(3.698585D-6*T-1.94752D-3*T+1.2551797D0)*1.D-3
RHOW=1/(VW*18.015)*1.D3
R=RHOW*VCH3
IF (R-2.785) 100,100,200
100 C1=1+(VCH3/VCH1)**(-.62)*DEXP(-2.4467+2.12074*R)
200 C1=1+(VCH3/VCH1)**(-.62)*DEXP(3.02214-1.87085*R+.71955*R*R)
KK=1/(RG*T*RHCW*(DEXP(-.42704*(R-1)+2.089*(R-1)**2
+-0.42367*(R-1)**3)-1))
VM=KK*RG*T*C1
```

```
C
C CONSTANTEN TEN BEHOEVE VAN DE NAKAMURA TOESTANDSVERGELIJKING
C
```

```
NN=2.6435D0+5.6163D2/T
HH=3.1307D0+1.1617D3/T
NH=2.6948745D0+8.0605714D2/T
BN=10**(-1.3884D0-(1.47D-4)*T)
BH=10**(-1.5589D0-(0.593D-4)*T)
CN=1.0D-2
CH=1.0D-2
```

```
C
C FUGACITEITSCOEFFICIENT ZUIVER WATER (FW)
C
```

```
V=1.D3*RG*T/PW
AI=HH
BI=BH
CI=CH
A=HH
B=BH
CT=CH
DO 800 I=1,30
XI=B/(4*V)
FG=(1+XI+XI**2-XI**3)/((1-XI)**3)
DF=(2*XI**2+2*XI**3-XI**4)/((1-XI)**4)
G=0.9869D-2*RG*T*FG-A/(V+CT)-0.9869D-5*PW*V
DG=-8*0.9869D-2*RG*T*DF/B+(A/(V+CT)**2)-0.9869D-5*PW
V=V-G/DG
IF (ABS(G)-1.0D-6) 600,600,800
600 VN=V
GO TO 900
800 CONTINUE
NOCONW=1
WRITE (6,850) NOCONW
850 FORMAT (5X,'GEEN CONVERSIE IN DE BEREKENING VAN FW ',I2)
STOP
900 XI=B/(4*VN)
Z=PW*VN/(1.D3*RG*T)
FGI=((4*XI-2*XI**2)/(1-XI)**2)*(1+(EI/B)/(1-XI))-(XI**2/(1-XI)**2)
++((2*AI-A*(CI/CI))/(CT*0.9869D-2*RG*T))*DLOG(B/(B+4*XI*CT))
+- (A*CI/(CT*0.9869D-2*RG*T))*(4*XI/(E+4*XI*CT))
FW=(DEXP(FGI))/Z
WRITE (6,911) FW
911 FORMAT ('0', 'FUG.COEFF. ZUIVER WATER= ',D15.8)
```

```
C
C AANROEP OPTIMALISATIESUBROUTINE
```

```
C      CALL E04JAF (N, IBOUND, BL, BU, XX, F, IW, LIW, WW, LW, IFAIL)
C
C  UITVOER OPTIMALISATIERESULTATEN
C
      WRITE (6, 80) IFAIL, XX, F
80    FORMAT (1X, 'CONVERGENTIE ALS IFAIL GELIJK IS AAN 0, '
*      'IFAIL=', I2/10X, 'WAARDEN GEOPTIMALISEERDE PARAMETERS'
*      ', 1 (/1X, D15.8) /1X, 'GEMINIMALISEERDE FUNCTIE F= ', D15.8)
      STOP
      END
```

```
C      DEBUG INIT
C      END DEBUG
      SUBROUTINE FUNCT1 (N,XC,FC)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      DOUBLE PRECISION MNH3,MOLNH3
      INTEGER NOCON,IFAIL1
      DIMENSION FVEC(4),WA(50),X(4),W(4),Y(2),ACT(2)
      DIMENSION F(2),GC(2)
      COMMON/FOOL/CBUMY
      COMMON/EXPER/MOLNH3
      COMMON/VAP/PIE
      COMMON/HELPIN/MNH3
      EXTERNAL FCN

C
C      UITVOER TUSSENRESULTATEN GEOPTIMALISEERDE PARAMETERS
C
      WRITE (6,82) XC
82     FORMAT (// (1(2X,D15.8) //) // '***' //)
C
      FSUM=0.0
      M=1
      CDUMY=XC
      XTOL=.01D-04
      IFAIL1=0

C
C      INITIELE WAARDEN MOLFRACTIES GASFASE EN FUGACITEITSCOEFFICIENTEN
C
      Y(1)=8.0D-1
      Y(2)=1.0D-1
      F(1)=1.0D0
      F(2)=1.0D0
      NOCON=0
      MNH3=MOLNH3

C
C      INITIELE WAARDEN MOLALITEITEN EN TOTAALDRUK
C
      X(1)=MNH3-2.0D-02
      X(2)=0.10D-01
      X(3)=0.50D-10
      X(4)=0.10D-01
      DO 10 I=1,4
10     W(I)=DLOG(X(I))
      PT=PTE

C
C      AANROEP SUBROUTINE VOOR OPLOSSEN STELSEL VERGELIJKINGEN
C
      CALL COSNBF(FCN,4,W,FVEC,XTOL,WA,50,IFAIL1)
      DO 20 I=1,4
20     X(I)=DEXP(W(I))
C
C      BEREKENING ACTIVITEITSCOEFFICIENTEN EN ACTIVITEIT WATER
C
      CALL GAMA(X,GA,GC,GM,AW)
      ACT(1)=GM*X(1)
      ACT(2)=AW
```

```
C
C UITVOER BEREKENDE WAARDEN BETREFFENDE DE VLOEISTOFFASE
C
  WRITE (6,13) (X(I),I=1,4)
13  FORMAT (7X,'WAARDEN MOLALITEITEN'/2 (2 (D15.8,2X) /))
  WRITE (6,14) (FVEC(I),I=1,4)
14  FORMAT (7X,'WAARDEN FUNCTIES'/2 (2 (D15.8,2X) /))
  WRITE (6,15) ACT (1)
15  FORMAT (/1X,'ACTIVITEIT AMMONIAK= ',D15.8)
  WRITE (6,16) (ACT(2),GA,(GC(I),I=1,2),GM)
16  FORMAT (/1X,'ACTIVITEIT WATER=',D15.8/1X,'GAMMA ANION',
+D15.8/1X,'GAMMA KATIONEN',2D15.8/1X,'GAMMA AMMONIAK',
+D15.8)
C
C AANROEP SUBROUTINE VOOR BEREKENING MOLFRACHTIES IN DE GASFASE
C EN DE TOTALE DRUK
C
  CALL GASFAS(X,GM,AW,F,PT,Y,NOCON)
C
C UITVOER BEREKENDE WAARDEN BETREFFENDE DE GASFASE
C
  WRITE (6,912) F(1),F(2)
912  FORMAT (5X,'FUG.COEFF.AMMONIAK= ',D15.8,3X,'FUG.COEFF.
+WATER= ',D15.8)
  WRITE (6,913) Y(1),Y(2),PT
913  FORMAT (' ',5X,'Y(1)= ',D15.8,3X,'Y(2)= ',D15.8,3X,
+'PTOT= ',D15.8,1X,'PA')
  IF (NOCON.EQ.1) GO TO 2013
C
C MINIMALISATIEFUNCTIE
C
  FSUM=FSUM+((PIE-PT)/PT)**2
  FC=FSUM
C
C UITVOER TUSSENWAARDE MINIMALISATIEFUNCTIE
C
  WRITE (6,9990) FC
9990  FORMAT (10X,'FC= ',D15.8)
  RETURN
2013  WRITE (6,923) NOCON
923  FORMAT (' ',NOCON= ',I2)
  STOP
  END
```

```
C
C VERGELIJKINGEN VOOR HET PITZERMODEL
C
C   DEBUG INIT
C   END DEBUG
C   SUBROUTINE GAMA(X,GA,GC,GM,AW)
C   IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C   DOUBLE PRECISION I,LMA,LMM,MI,MC(2),MA,MM
C   DIMENSION GC(2),ZC(2),BCA0(2),BCA1(2),X(4)
C   COMMON/FOOL/CDUMY
C   COMMON/TEMP/T
C   DATA ZC/2*1.D0/,ZA/1.D0/
C
C   MM=X(1)
C   MC(1)=X(2)
C   MC(2)=X(3)
C   MA=X(4)
C
C PARAMETERS VOOR HET PITZERMODEL
C
C   BCA0(1)=1.0D-01
C   BCA0(2)=2.08D-01
C   LMA=1.0D-1
C   LMM=CDUMY
C   MI=0.D0
C
C CHEN'S CORRELATIE TUSSEN BCA0 EN BCA1
C
C   DO 51 J=1,2
51   BCA1(J)=0.125+1.172*BCA0(J)
C
C BEREKENING DEBIJE-HUCKEL PARAMETER
C
C   AF=-1.306568+0.1328238D-01*T-0.3550803D-04*T**2+
C   +0.3381968D-07*T**3
C
C BEREKENING SOM MOLALITEITEN SM EN IONENSTERKTE I
C
C   SM=0.0D0
C   I=0.0D0
C   DO 52 I1=1,2
C   SM=SM+MC(I1)
C   I=I+MC(I1)*ZC(I1)**2/2
52  CONTINUE
C   SM=SM+MA
C   I=I+MA*ZA**2/2
C   SM=SM+MM
C   RI=I**0.5
C   AI=1+1.2*RI
C   DI=DEXP(-2*RI)
C   BI=1-(1+2*RI+2*I)*DI
C   CI=(1-(1+2*RI)*DI)/2/I
C
C BEREKENING VAN F
C
```

```
SUMF=0.0D0
DO 56 I1=1,2
56  SUMF=SUMF+MC (I1) *MA*BCA1 (I1) *BI
    F=-AF*(RI/AI+2/1.2*DLOG (AI)) -SUMF/2/I**2
C
C  BEREKENING OSMOTISCHE COEFFICIENT (F-1)*SMI
C
    SUMOS1=0.0D0
    DO 58 I1=1,2
58  SUMOS1=SUMOS1+MC (I1) *MA*(BCA0 (I1) +BCA1 (I1) *DI)
    OS=2*(-AF*I**1.5/AI+SUMOS1) +2*MM*MA*LMA
    ++MM*MM*LMM+2*MM*MM*MM*MI
    AWLN=-DLOG (1+0.018015*SM) -0.018015*OS
    AW=DEXP (AWLN)
C
C  BEREKENING ACTIVITEITSCOEFFICIENTEN KATIONEN
C
    DO 60 I1=1,2
60  GC (I1) =DEXP (ZC (I1) **2*F+2*MA*(BCA0 (I1) +BCA1 (I1) *CI))
C
C  BEREKENING ACTIVITEITSCOEFFICIENT ANION
C
    SUMA1=0.0D0
    DO 62 I1=1,2
62  SUMA1=SUMA1+2*MC (I1) *(BCA0 (I1) +BCA1 (I1) *CI)
    GA=DEXP (ZA**2*F+SUMA1+2*MA*LMA)
C
C  BEREKENING ACTIVITEITSCOEFFICIENT AMMONIAK
C
    GM=DEXP (2*MA*LMA+2*MM*LMM+3*MM*MM*MI)
    RETURN
    END
```

```
C
C
C  DEBUG-INIT
C  END DEBUG
C  SUBROUTINE FCN(N,W,FVEC,IFLAG)
C  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C  DOUBLE PRECISION K,MNH3
C  INTEGER N,IFLAG
C  DIMENSION FVEC(4),X(4),K(2),GC(2),W(4)
C  COMMON/TCONST/K
C  COMMON/HELPIN/MNH3
C  DO 30 I=1,4
30  X(I)=DEXP(W(I))
C
C  AANROEP SUBROUTINE GAMA
C
C  CALL GAMA(X,GA,GC,GM,AW)
C
C  FVEC(1)=K(1)*AW*GM*X(1)-GC(1)*GA*X(2)*X(4)
C  FVEC(2)=K(2)*AW-GC(2)*GA*X(3)*X(4)
C  FVEC(3)=X(1)+X(2)-MNH3
C  FVEC(4)=X(4)-X(2)-X(3)
C  RETURN
C  END
```

```
C
C
C   DEBUG INIT
C   END DEBUG
C   SUBROUTINE GASFAS (X,GM,AW,F,PT,Y,NCCON)
C   IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C   DOUBLE PRECISION MM,NN,NH
C   DIMENSION X (9),F (2),P (2),Y (2),FNEW (2)
C   COMMON/GAS/H,PW,VW,VM,FW,NN,HH,NH,BN,BH,CN,CH
C   COMMON/TEMP/T
C   RG=8.3144D0
C   MM=X (1)
```

```
C
C VLOEISTOF-DAMP EVENWICHTSVERGELIJKINGEN
```

```
C
1 000 P (1) =H*MM*GM*DEXP (VM* (PT-PW) /RG/T) /F (1)
      P (2) =PW*FW*AW*DEXP (VW* (18.015D-3) * (PT-PW) /RG/T) /F (2)
```

```
C
C BEREKENING VAN HET MOLLAIRE VOLUME
```

```
C
      PT=P (1) +P (2)
      Y (1) =P (1) /PT
      Y (2) =P (2) /PT
      AN=Y (1) *NN+Y (2) *NH
      AH=Y (1) *NH+Y (2) *HH
      A=AN*Y (1) +AH*Y (2)
      B=Y (1) *BN+Y (2) *BH
      C=Y (1) *CN+Y (2) *CH
      V=1.D3*RG*T/PT
      DO 301 I=1,30
      XI=B/ (4*V)
      FG=(1+XI+XI**2-XI**3) / ( (1-XI) **3)
      DF=(2*XI**2+2*XI**3-XI**4) / ( (1-XI) **4)
      G=0.9869D-2*RG*T*FG-A/ (V+C) -0.9869D-5*PT*V
      DG=-8*0.9869E-2*RG*T*DF/B+ (A/ (V+C) **2) -0.9869D-5*PT
      V=V-G/DG
      IF (ABS (G) -1.D-6) 201,201,301
201  VN=V
      GO TO 401
301  CONTINUE
      NOCON=1
      RETURN
401  XI=B/ (4*VN)
      Z=PT*VN/ (1.D3*RG*T)
```

```
C
C FUGACITEITSCOEFFICIENT AMMONIAK
```

```
C
      AI=AN
      BI=BN
      CI=CN
      FGI= ( (4*XI-2*XI**2) / (1-XI) **2) * (1+ (BI/B) / (1-XI)) - (XI**2/ (1-XI) **2)
      ++ ( (2*AI-A* (CI/C)) / (C*0.9869D-2*RG*T)) *DLOG (B/ (B+4*XI*C))
      +- (A*CI/ (C*0.9869D-2*RG*T)) * (4*XI/ (E+4*XI*C))
      FI= (DEXP (FGI)) /Z
      FNEW (1) =FI
```


C
C FUGACITEITS COEFFICIENT WATER
C

AI=AH
BI=BH
CI=CH
FGI= ((4*XI-2*XI**2) / (1-XI)**2) * (1+ (BI/B) / (1-XI)) - (XI**2 / (1-XI)**2)
++ ((2*AI-A*(CI/C)) / (C*0.9869D-2*RG*I)) * DLOG (B / (B+4*XI*C))
+- (A*CI / (C*0.9869D-2*RG*I)) * (4*XI / (B+4*XI*C))
FI= (DEXP (FGI)) / Z
FNEW (2) =FI

C
ZERO=DABS (F (1) -FNEW (1)) +DABS (F (2) -FNEW (2))
IF (ZERO-1.D-5) 501,501,601
601 F (1) =FNEW (1)
F (2) =FNEW (2)
GO TO 1000
501 RETURN
END

Bijlage VI : Overzicht optimalisatieresultaten

t=120°C

m_{NH_3}	m_{NH_3}	$\gamma_{\text{NH}_3}^m$	x_{NH_3}	$\gamma_{\text{NH}_3}^x$	a_w	$m_{\text{NH}_4^+} \cdot 10^{-2}$	$\gamma_{\text{NH}_4^+}$	$m_{\text{OH}^-} \cdot 10^{-2}$	γ_{OH^-}
12.9484	12.9349	1.2328	.1890	1.5201	.7909	1.3495	.8642	1.3495	.8665
29.3160	29.2964	1.3122	.3455	2.0049	.6084	1.9576	.8428	1.9576	.8461
54.5873	54.5650	1.1825	.4957	2.3448	.4632	2.2340	.8346	2.2340	.8384
88.0797	88.0558	.9824	.6134	2.5411	.3905	2.3868	.8305	2.3868	.8344
128.773	128.747	.8008	.6987	2.6578	.3874	2.6127	.8246	2.6127	.8289
221.960	221.921	.5203	.7999	2.6002	.7271	3.9137	.7971	3.9137	.8034

$m_{\text{H}^+} \cdot 10^{-11}$	γ_{H^+}	$\lambda_{\text{NH}_3, \text{NH}_3}$	p (bar)	γ_{NH_3}	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	ϕ_{NH_3}	$\phi_{\text{H}_2\text{O}}$		
7.9368	.8672	$7.98 \cdot 10^{-3}$	8.5	.8091	.1909	.9768	.9614		
4.5720	.8498	$4.57 \cdot 10^{-3}$	18.6	.9293	.0707	.9490	.9185		
3.1051	.8426	$1.50 \cdot 10^{-3}$	31.6	.9661	.0339	.9133	.8632		
2.4728	.8389	$1.28 \cdot 10^{-4}$	44.1	.9780	.0220	.8794	.8102		
2.2693	.8337	$8.83 \cdot 10^{-4}$	54.9	.9813	.0187	.8501	.7642		
3.0198	.8101	$1.49 \cdot 10^{-3}$	65.2	.9683	.0317	.8221	.7182		

t=140°C

m_{D, NH_3}	m_{NH_3}	$\gamma_{NH_3}^m$	x_{NH_3}	$\gamma_{NH_3}^x$	a_w	$m_{NH_4^+} \cdot 10^{-2}$	$\gamma_{NH_4^+}$	$m_{OH^-} \cdot 10^{-2}$	γ_{OH^-}
12.9484	12.9361	1.2007	.1890	1.4805	.7934	1.2286	.8632	1.2286	.8653
29.3160	29.2993	1.1969	.3455	1.8287	.6234	1.6702	.8453	1.6702	.8482
54.5873	54.5683	1.0287	.4957	2.0399	.4962	1.9030	.8373	1.9030	.8405
88.0797	88.0590	.8238	.6134	2.1309	.4493	2.0715	.8319	2.0715	.8353
128.773	128.749	.6595	.6987	2.1888	.4854	2.3523	.8236	2.3523	.8275
221.960	221.921	.4103	.7999	2.0505	1.1687	3.9483	.7871	3.9483	.7934

$m_{H^+} \cdot 10^{-11}$	γ_{H^+}	λ_{NH_3, NH_3}	P (bar)	γ_{NH_3}	γ_{H_2O}	ϕ_{NH_3}	ϕ_{H_2O}		
15.626	.8678	$6.97 \cdot 10^{-3}$	13.4	.7765	.2235	.9685	.9465		
9.3918	.8514	$3.01 \cdot 10^{-3}$	27.3	.9079	.0921	.9351	.8952		
6.6785	.8441	$2.24 \cdot 10^{-4}$	44.5	.9512	.0488	.8946	.8319		
5.6217	.8393	$-1.12 \cdot 10^{-3}$	60.3	.9646	.0354	.8576	.7736		
5.4474	.8318	$-1.63 \cdot 10^{-3}$	74.5	.9665	.0335	.8242	.7199		
8.4741	.8000	$-2.03 \cdot 10^{-3}$	88.3	.9252	.0748	.7921	.6612		

t=160°C

m_{B, NH_3}	m_{NH_3}	$\gamma_{NH_3}^m$	x_{NH_3}	$\gamma_{NH_3}^x$	a_w	$m_{NH_4^+} \cdot 10^{-2}$	$\gamma_{NH_4^+}$	$m_{OH^-} \cdot 10^{-2}$	γ_{OH^-}
12.9484	12.9377	1.2046	.1891	1.4855	.7931	1.0745	.8635	1.0745	.8653
29.3160	29.3018	1.1198	.3455	1.7109	.6346	1.4210	.8471	1.4210	.8495
54.5873	54.5712	.9156	.4957	1.8156	.5256	1.6103	.8394	1.6103	.8421
88.0797	88.0619	.7110	.6134	1.8391	.5052	1.7806	.8329	1.7806	.8359
128.773	128.752	.5537	.6987	1.8377	.5949	2.0877	.8224	2.0877	.8258
221.960	221.919	.2978	.7999	1.4883	2.2161	4.1218	.7724	4.1218	.7788

$m_{H^+} \cdot 10^{-10}$	γ_{H^+}	λ_{NH_3, NH_3}	P (bar)	γ_{NH_3}	γ_{H_2O}	ϕ_{NH_3}	ϕ_{H_2O}		
2.7567	.8675	$7.11 \cdot 10^{-3}$	20.5	.7456	.2544	.9580	.9280		
1.7290	.8523	$1.88 \cdot 10^{-3}$	38.8	.8840	.1160	.9199	.8688		
1.2858	.8452	$-8.37 \cdot 10^{-4}$	60.5	.9322	.0678	.8755	.7990		
1.1338	.8393	$-1.96 \cdot 10^{-3}$	80.3	.9460	.0540	.8353	.7345		
1.1659	.8297	$-2.31 \cdot 10^{-3}$	98.1	.9427	.0573	.7994	.6742		
2.4636	.7856	$-2.75 \cdot 10^{-3}$	115.3	.7881	.2119	.7708	.5830		

