



Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Fakulta technologie ochrany prostředí
Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší

STUDIE ZÁVISLOSTI TLAKU OXIDU UHLIČITÉHO NA TEPLOTĚ

ČATP 10/04/CZ

ČESKÁ ASOCIACE TECHNICKÝCH PLYNŮ
U Technoplynu 1324, 19800 Praha 9
Tel: +420 272 100 143 • Fax: +420 272 100 158
E-mail : catp@catp.cz • Internet : <http://www.catp.cz/>

STUDIE ZÁVISLOSTI TLAKU OXIDU UHLIČITÉHO NA TEPLITĚ

Prohlášení o odmítnutí

Veškeré technické publikace ČATP, nebo vydané jménem ČATP, včetně praktických manuálů, bezpečnostních postupů a jakýchkoliv dalších technických informací, obsažené v těchto vyhláškách, byly převzaty ze zdrojů, o kterých se domníváme, že jsou spolehlivé a že jsou založeny na technických informacích a zkušenostech, aktuálně dostupných u členů ČATP a dalších v okamžiku jejich vydání.

Ačkoliv ČATP odkazuje nebo doporučuje použití vyhlášek svými členy, tyto odkazy nebo doporučení k používání vyhlášek ČATP jejími členy nebo třetími stranami jsou čistě dobrovolné a nezávazné.

Z toho důvodu proto ČATP nebo členové její skupiny nedávají žádnou záruku na výsledky a nepředpokládají žádnou spolehlivost nebo zodpovědnost ve spojení s tímto odkazem nebo použitím informací nebo návrhů, obsažených ve vyhláškách ČATP.

ČATP nemá možnost kontroly, týkající se funkčnosti nebo nefunkčnosti, nesprávného výkladu, správného nebo nesprávného použití jakékoliv informace nebo návrhů, obsažených ve vyhláškách ČATP, jakoukoliv osobou nebo jakýmkoliv subjektem (včetně členů ČATP) a ČATP výslovně odmítá jakoukoliv odpovědnost ve spojení s nimi.

Vyhlášky ČATP jsou předmětem pravidelných revizí a uživatelé si musí opatřit vyhlášku v nejnovější platné verzi.

Obsah:

1. Úvod	4
2. Stavové chování CO_2	4
2.1 Stavové rovnice pro CO_2	6
3. Porovnání stavových rovnic	7
3.1 Výpočtové vztahy	7
4. Posouzení vlivu příměsí na stavové chování oxidu uhličitého	8
4.1 Obecný popis problému	8
4.2 Kvalitativní posouzení vlivu příměsí na stavové chování oxidu uhličitého	9
4.2.1 Metodika výpočtu	10
4.2.2 Rovnice Penga a Robinsona	11
4.2.3 Výpočet tlaku a teploty vymizení plynné fáze CO_2	11
5. Závěr	12
6. Seznam použitých symbolů	13
7. Použitá literatura	14

1. Úvod

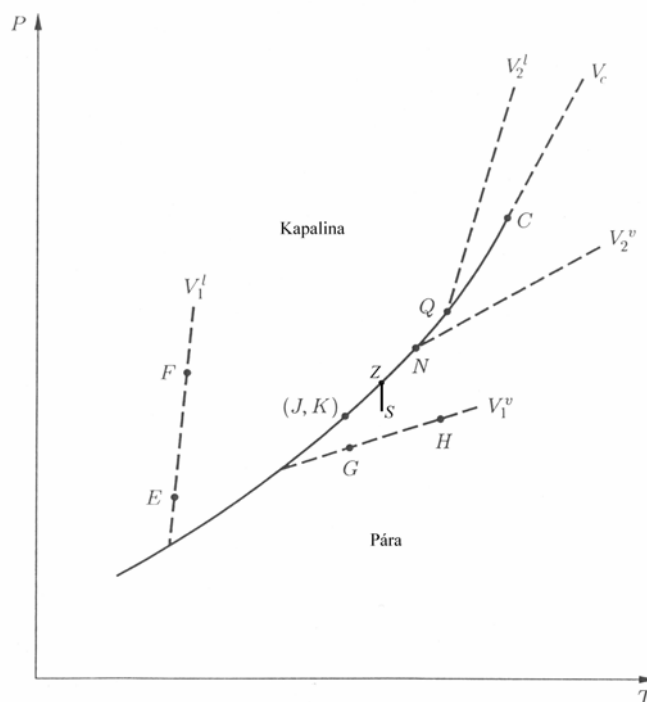
Cílem této zprávy je výběr výpočetní metody vhodné pro stanovení tlaku oxidu uhličitého (CO_2) pro hustoty, resp. koeficienty plnění používané při jeho plnění do tlakových lahví v závislosti na teplotě. Požadavek na rozsah použitých výpočetních metod je určen teplotou v mezích od 220 do 800 K, hustota je uvažována pro dva případy: P1 $\rho = 667 \text{ kg.m}^{-3}$ a P2 $\rho = 750 \text{ kg.m}^{-3}$. Z celé řady metod zde byla pozornost zaměřena především na stavové rovnice, pomocí nichž je vyjadřován vztah stavových vlastností, tedy teploty (T), tlaku (P) nebo objemu (V), resp. hustoty (ρ) chemických individuí, popřípadě jejich směsí.

Vybrané stavové rovnice jsou zde vzájemně porovnány prostřednictvím experimentálních dat závislosti tlaku na teplotě a hustotě CO_2 , která byla nalezena v odborné literatuře.

Dále je zde zkoumán vliv nečistot obsažených v CO_2 na závislost tlaku na teplotě. Z nečistot je zde posuzován vliv vody, ethanu – jako zástupci lehkých uhlovodíků, kyslíku, oxidu uhelnatého, oxidu siřičitého, sirovodíku, karbonylsulfidu, amoniaku a oxidu dusičitého. Trend změny tlaku v závislosti na teplotě je zpracován pro binární směsi zmíněných látek s CO_2 pro obsah těchto látek uvedený v certifikátu firmy Linde Technoplyn a.s. pro CO_2 dle EIGA pro nápoje a potraviny, opět pro binární směsi s CO_2 .

2. Stavové chování CO_2

Oxid uhličitý plněný do tlakových lahví může být v těchto lahvích v plynné (parní) fázi, v kapalně fázi nebo jako superkritická tekutina. Změny jednotlivých stavů lze snadno znázornit na stavových diagramech, které jsou uvedeny na Obr. 1 a Obr. 2.

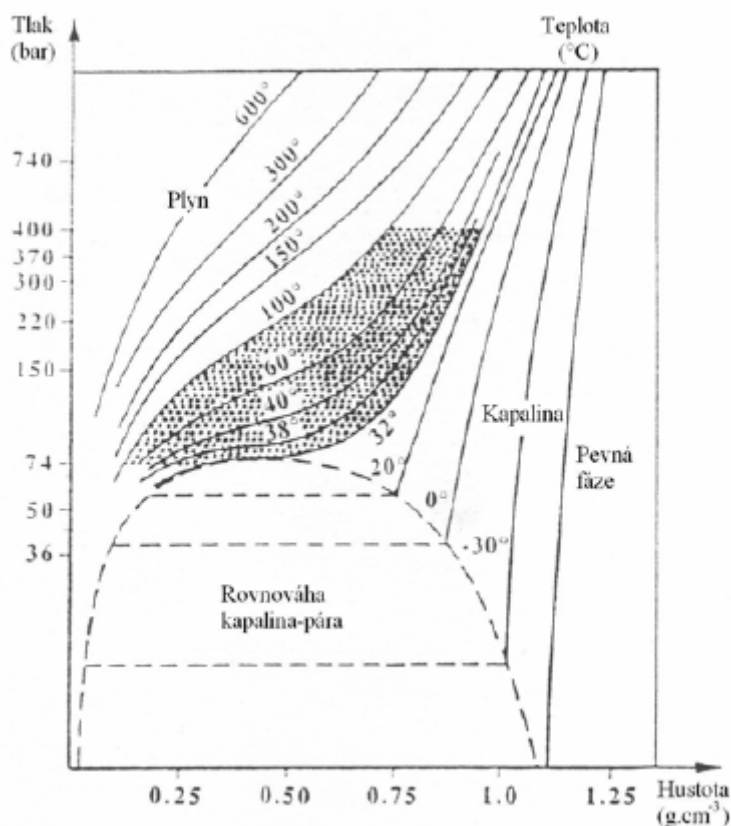


Obrázek 1 - Průběh stavových změn při plnění oxidu uhličitého v diagramu P - T

Čára vymezená na Obr. 1 body C, Q, N a (J,K) charakterizuje křivkou průběh tlaku nasycených par oxidu uhličitého. Změna tlaku v láhvi při isotermickém plnění oxidu uhličitého do prázdné láhve bude probíhat z bodu S (teplota okolí, např. 20 °C). Zpočátku bude v láhvi plyn, resp. pára. V okamžiku, kdy hodnota tlaku dosáhne bodu Z se v láhvi objeví kapalná fáze. Během dalšího plnění při dané teplotě se hodnota tlaku v láhvi nebude měnit (pokud bude zachována izotermičnost děje), ale poroste podíl kapalné fáze jak je patrné z Obr. 2. Pokud hodnota plnění v $\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ nebo $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ při dané teplotě nepřekročí hodnotu hustoty odpovídající křivce syté kapaliny, nebude tlak stoupat a bude odpovídat tlaku par oxidu uhličitého při dané teplotě.

Pokud však hodnota plnění v $\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ nebo $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ při dané teplotě překročí hodnotu hustoty odpovídající křivce syté kapaliny, pak v okamžiku, kdy hodnota plnění při dané teplotě bude rovna hustotě syté kapaliny při dané teplotě, vymizí v láhvi parní fáze a bude přítomna pouze kapalina.

Stav úplného zaplnění tlakové láhve kapalnou fází může nastat i v případě, kdy láhev, původně ne zcela zaplněná kapalnou fází, bude ohřívána. V první fázi procesu ohřívání se bude měnit poměr mezi kapalnou a parní fází v láhvi, kdy bude přibývat kapalné fáze na úkor fáze parní a to až do okamžiku, kdy bude celý objem láhve zaplněn kapalnou fází, bod Q na Obr. 1. V další fázi bude vzrůst tlaku odpovídat příslušným izotermám odpovídajícím dosažené teplotě ohřevu, pro danou hodnotu naplnění láhve, tj. při konstantní hodnotě V_l^2 . Pokud bude teplota stoupat dále nad kritickou teplotu bude stav oxidu uhličitého odpovídat superkritické tekutině. Na Obr. 2 je tato oblast vyznačena tečkami.



Obrázek 2 - Znárodnění stavových změn v digramu tlak – hustota ($p - \rho$)

Na Obr. 1 je vzestup tlaku při ohřívání po úplném zaplnění láhve kapalnou fází znázorněn přímkou spojující body Q a V'_2 , tj. křivkou konstantního objemu kapalné fáze. Na Obr.2 je tento vzestup charakterizován kolmicí k ose „x“ vycházející z křivky hustot syté kapaliny odpovídající úplnému zaplnění láhve pro příslušnou teplotu. Pro znázornění výpočtových výsledků jsou používány grafy odpovídající Obr. 2 s tím, že není používána hustota, nýbrž tzv. molární hustota, tj. veličina o rozměru mol.dm⁻³.

2.1 Stavové rovnice pro CO₂

V roce 1965 byl pod záštitou International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) zahájen projekt zaměřený na výzkum termodynamických vlastností oxidu uhličitého. V roce 1976 na jeho základě publikoval Angus monografii obsahující dostupná experimentální data a údaje získané pomocí různých stavových rovnic, zejména rovnicí Binderovou, Altuninovou a Kadetského a Steinovou. Žádná z dostupných rovnic neumožňovala dostatečný popis chování CO₂ v okolí kritického bodu. V roce 1977 pak byla zahájena řada experimentálních prací, které měly za úkol získat přesná termodynamická data pro oxid uhličitý. Postupem času byla učiněna řada dalších pokusů o zpřesnění popisu stavového chování CO₂, z nichž některé jsou uvedeny v tabulce 1 spolu s rokem jejich uveřejnění, rozsahem teplot a tlaků, počtem koeficientů a typem rovnice.

Tabulka 1 – Stavové rovnice pro CO₂

Autoři	Rok publ.	Rozsah T (K)	Rozsah P (MPa)	Počet koeficientů	Typ rovnice
Bender	1970	216-1076	0-50	20	Rozšířená BWR
Altunin a Gadetsky	1971	215-1300	0-300	50	Polynomická
Stein	1972	neuvedeno	neuvedeno	44	Polynomická
Starling ad.	1972	243-413	0-48	11	Rozšířená BWR
Meyer-Pittroff	1973	200-1273	0-60	84	Polynomická
Angus ad. (IUPAC)	1976	220-1100	0-100	59	Kombinovaná
Huang ad.	1985	216-423	0-310	27	Rozšířená BWR
Ely	1986	216-1023	0-300	32	Schmidt a Wagner
Ely ad.	1987	216-1023	0-300	32	Schmidt a Wagner
Pitzer a Schreiber	1988	230-1030	0-100	53	Rozšířená polynomická
Ely ad.	1989	216-1023	0-316	32	Jacobsen a Stewart
Pitzer a Sterner	1994	220-2000	0-10000	28	Frakcionální

V roce 1996 publikovali Span a Wagner rovnici, která vyjadřuje závislost stavových veličin na dodatkové redukované Helmholtzově energii (Φ_δ^r). Pro její závislost na hustotě platí vztah:

$$\frac{P(\delta, \tau)}{\rho R_{CO_2} T} = 1 + \delta \Phi_\delta^r \quad (1)$$

kde δ je redukovaná hustota $\left(\delta = \frac{\rho}{\rho_c} \right)$ a τ redukovaná teplota $\left(\tau = \frac{T}{T_c} \right)$, R je plynová konstanta pro CO₂ ($R_{CO_2} = 0,1889241 \text{ kJ} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$). Kritická teplota je pro CO₂ $T_c = 304,1282 \text{ K}$ a kritická hustota $\rho_c = 467,6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

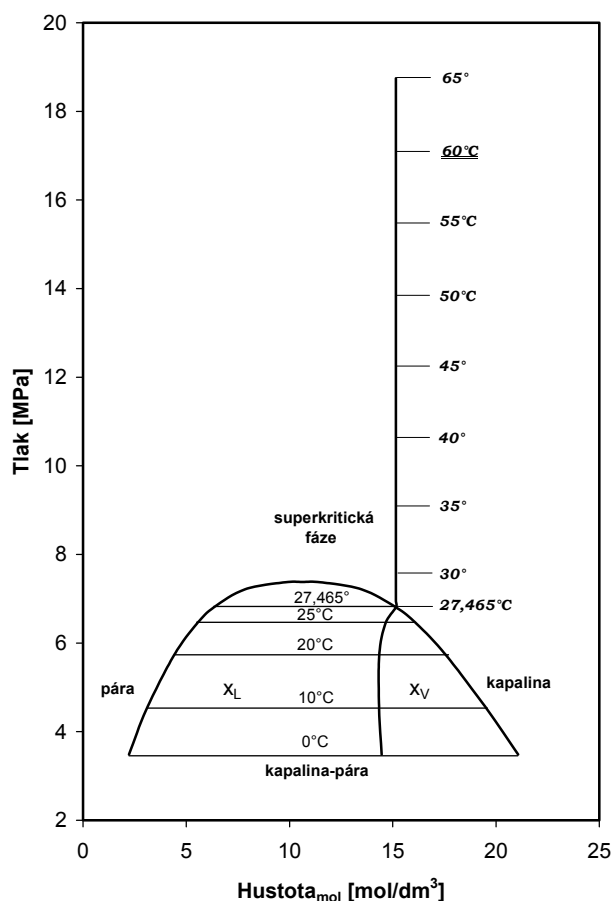
Wagnerova rovnice (WN) je konstruována pro pracovní oblast určenou rozsahem teplot od 216 K do 1100 K a tlaků od 0 MPa do 800 MPa. V oblasti z hlediska technické praxe nejvyužívanější, tj. teplot do 523 K a tlaků do 30 MPa, se nejistota výsledků této rovnice pohybuje v případě stavových veličin od $\pm 0,03$ do $\pm 0,05 \%$.

3. Porovnání stavových rovnic

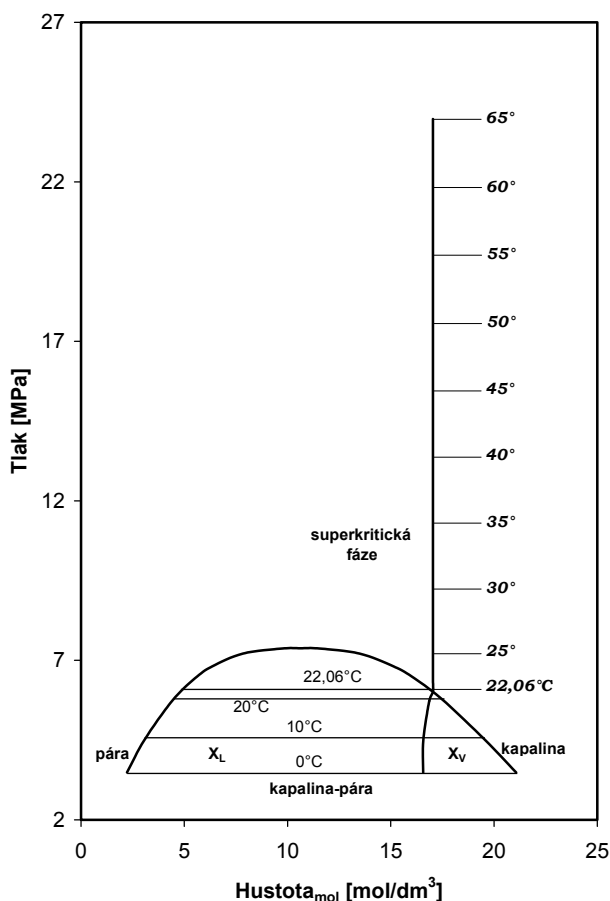
3.1 Výpočtové vztahy

Stavové chování tekutin (plynů i kapalin) lze popsat stavovými rovnicemi. Zjednodušeně lze říci, že existují obecné stavové rovnice aplikovatelné na všechny plyny a kapaliny a specifické stavové rovnice, které popisují pouze danou látku, ale s vyšší přesností, než rovnice obecné. Lze tedy říci, že v případě, že chceme výpočtem stanovit vlastnosti čisté látky nebo látky s malým množstvím příměsí, je vhodnější použít stavovou rovnici specifickou, což v případě oxidu uhličitého je v současné době rovnice Wagnerova (WN). Výpočty modelových plnění podle této rovnice jsou uvedeny na Obr. 3 a Obr. 4.

Pro výpočty, kdy se jedná o dvou a vícesložkovou směs je nutno používat rovnice obecné. V současné době je k dispozici velké množství stavových rovnic, které vesměs velmi dobře popisují chování plynné fáze, ale poněkud méně přesně chování kapalných fází. Proto byla v první fázi provedena selekce vhodné obecné rovnice, která by pokud možno co nejlépe popisovala chování oxidu uhličitého. K posouzení vhodnosti bylo použito srovnání přesnosti popisu oblasti kapalina-pára danou obecnou rovnicí a specifickou rovnicí Wagnerovou (WN).



Obrázek 3 - Průběh změny tlaku oxidu uhličitého v láhvi při plnění 1 (P1) podle specifické rovnice Wagnerovy



Obrázek 4 - Průběh změny tlaku oxidu uhličitého v láhvi při plnění 2 (P2) podle specifické rovnice Wagnerovy

4. Posouzení vlivu příměsí na stavové chování oxidu uhličitého

4.1 Obecný popis problému

Z bezpečnostního hlediska používání oxidu uhličitého plněného do tlakových láhví je nutno vědět jak je ovlivněna hodnota tlaku při zvýšené teplotě a to působením různých příměsí v oxidu uhličitém. Jako limitní hodnota teploty pro danou studii bylo zvoleno $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Další pro studii zadané parametry jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 1 – Hmotnosti plnění, resp. hustoty a složení směsí CO_2 pro uvažované výpočty

			Obsah látky v CO_2 technickém (% mol.)	Jednotka pro potrav. CO_2	Obsah látky (max.) v CO_2 potravinářském
Hmotnost plnění P1	kg/dm^3	0,667			
Hmotnost plnění P2	kg/dm^3	0,750			
Příměsí		ethan	1	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$	20
		kyslík	1	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$	30
		oxid uhelnatý	1	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$	10

		oxid siřičitý	1	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$	1
		sirovodík	1	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,1
		voda	1	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$	20
		amoniak	1	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	2,5
		oxid dusičitý	1	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	2,5
		karbonyl sulfid	1	$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$	0,1

Oxid uhličitý je do tlakových láhví plněn za teploty okolí, tzn. zpravidla za teploty nižší než je jeho kritická teplota, která je 304,2 K, resp. 31,05 °C. Některé novější zdroje uvádějí hodnotu 304,1282 K. Z hlediska technologických výpočtů je však tato přesnost nadbytečná a proto je používána hodnota prvně uvedená. Tentýž referenční literární zdroj uvádí pro hodnotu kritického tlaku oxidu uhličitého 7,382 MPa. Některé novější zdroje uvádějí hodnotu 7,3773 MPa. V dále provedených výpočtech je použita hodnota uvedená prvně. Další údaje nezbytné pro uskutečnění výpočtů jsou shromážděny v tabulce 3.

Tabulka 3 - Základní vlastnosti oxidu uhličitého a uvažovaných příměsí

Složka	T_c (K)	P_c (MPa)	ω (-)	Z_c (-)	M (g/mol)	V_{mc} (dm^3/mol)	ρ_{mc} (mol/dm^3)	$k_{ij(BQ)}$ (-)	$k_{ij(PR)}$ (-)
ethan	305,4	4,88	0,099	0,284	30,07	0,1480	6,75676	0,92	0,1322
kyslík	154,6	5,043	0,022	0,288	31,999	0,0734	13,62398	0,93	-0,04838
oxid uhlenatý	132,9	3,499	0,066	0,295	28,01	0,0931	10,74114	0,93	-
oxid uhličitý	304,2	7,382	0,228	0,274	44,01	0,0940	10,63830	-	-
oxid siřičitý	430,8	7,884	0,245	0,269	64,063	0,1220	8,19672	0,93	-
sulfán	373,5	8,937	0,081	0,283	34,08	0,0985	10,15228	0,92	0,0974
voda	647,3	22,12	0,344	0,233	18,015	0,0560	17,85714	0,93	0,0952
amoniak	405,6	11,27	0,252	0,242	17,31	0,0725	13,7931	0,93	-
oxid dusičitý	431,35	10,133	0,849	0,233	46,006	0,0825	12,12121	0,93	-
karbonyl sulfid	375	5,8	0,099	0,26	60,7	0,1400	13,7931	0,93	-

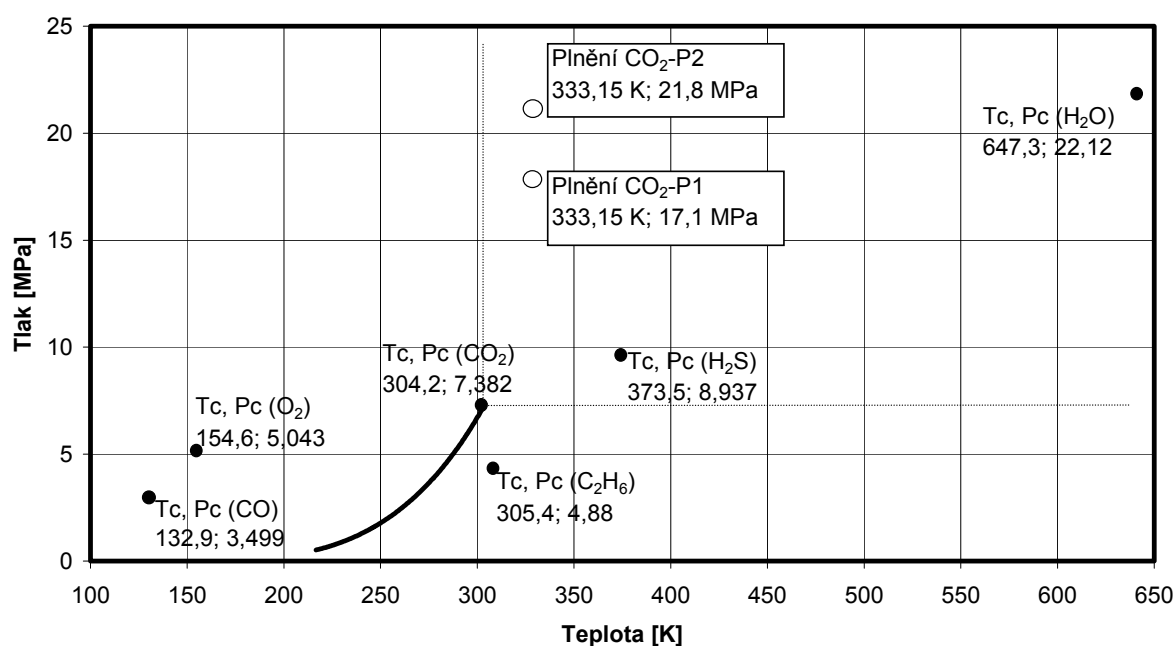
4.2 Kvalitativní posouzení vlivu příměsí na stavové chování oxidu uhličitého

Pro kvalitativní posouzení vlivu příměsí na způsob ovlivnění stavového chování oxidu uhličitého při 60 °C lze využít Obr. 5, na kterém jsou zakresleny kritické body oxidu uhličitého, vybraných příměsí, superkritická oblast oxidu uhličitého a stavy oxidu uhličitého pro plnění P1 a P2 vypočtené podle rovnice WN. Z diagramu lze usoudit, že přítomnost kyslíku a oxidu uhelnatého bude zvyšovat tlak v láhvi, voda, sirovodík a oxid siřičitý budou hodnotu tlaku snižovat a konečně vliv přítomnosti ethanu nebude příliš velký. Vlastní hodnota změny tlaku bude samozřejmě záviset na množství přítomné příměsi a s rostoucím obsahem bude vzrůstat, tzn. tlak bude stoupat nebo klesat v závislosti na typu příměsi ve větší míře.

Lze předpokládat, že oxid uhelnatý a kyslík budou za podmínek plnění v plynné fázi, tzn. obecně lze předpokládat existenci rovnováhy plynné fáze oxidu uhelnatého (nebo kyslíku) s kapalnou, resp. superkritickou fází oxidu uhličitého. Přitom v případně přítomné plynné fázi by mohlo být přítomno i určité množství oxidu uhličitého a naopak v superkritické fázi oxidu uhličitého by mohlo být přítomno určité množství oxidu uhelnatého. Avšak pro ověření vzájemné mísitelnosti, resp. nemísitelnosti uvedených látek neexistují spolehlivé experimentální údaje a proto s ohledem na poměrně malé množství příměsí byly provedeny dvě sady výpočtů. První vychází z předpokladu úplné mísitelnosti (MS) daných látek a druhá pak z předpokladu absolutní nemísitelnosti (NMS). Skutečnou hodnotu lze očekávat někde mezi těmito hodnotami.

Výpočtově komplikovanější může být situace u ostatních příměsí, kde lze obecně očekávat i vznik více různě mísitelných či nemísitelných kapalných či superkritických fází. Rovněž v tomto případě byl výpočet proveden za výše uvedených předpokladů úplné mísitelnosti, resp. nemísitelnosti.

S ohledem na velmi nízké normativně přípustné obsahy příměsí v potravinářském oxidu uhličitém byly v první fázi provedeny výpočty pro vyšší obsah příměsí, jmenovitě pro hodnotu 1 % molárního a v druhé pak pro maximální normativní obsahy příměsí, vždy pro případ binární směsi CO₂ a jedné z látek uvedených v Tab. 2.



Obrázek 5 - P - T stavový diagram oxidu uhličitého pro kvalitativní posouzení vlivu příměsí na stavové chování směsi oxidu uhličitého a příměsí [T_c (K); P_c (MPa)]

4.2.1 Metodika výpočtu

Jako plnění P1 je dále označováno takové plnění, při kterém do 1 litru geometrického objemu láhve je naplněno 0,667 kg oxidu uhličitého, jako plnění P2 je dále označováno takové plnění, při kterém do 1 dm³ (litru) geometrického objemu láhve je naplněno 0,75 kg oxidu uhličitého. Předpokládáme, že plnění oxidu uhličitého se děje podle hmotnosti (jako při plnění propan-butanu), tzn., že plnicí proces láhve je ukončen, když váha zjistí příslušnou přednastavenou hmotnost. To znamená, že při plnicí hmotnosti 0,667 kg/dm³ bude naplněno malé množství příměsí a zbytek do zadané hmotnosti bude oxid uhličitý. Proto byl nejprve proveden výpočet skutečného plnění jednotlivých složek pro zadaný obsah 1 % molárního jednotlivých příměsí.

4.2.2 Rovnice Penga a Robinsona

Jak je uvedeno v Kap.3.1. byla pro výpočet stavového chování CO₂ s příměsí použita stavová rovnice Penga a Robinsona (PR).

Stavová rovnice PR má následující tvar:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (2)$$

kde:

P	je tlak při stavu systému
R	je univerzální plynová konstanta
T	je teplota při stavu systému
V_m	je molární objem při stavu systému
$a(T)$	je parametr definovaný níže uvedenou rovnicí
b	je parametr definovaný níže uvedenou rovnicí

4.2.3 Výpočet tlaku a teploty vymizení plynné fáze CO₂

Z výpočtu je patrné, že metodika výpočtu vycházející z mísitelnosti složek poskytuje v absolutní hodnotě poněkud vyšší tlaky. Proto pro výpočet navýšení tlaku pro plnění láhví oxidem uhličitým s nízkými obsahy příměsí (potravinářský oxid uhličitý) byla použita metodika vycházející z předpokladu mísitelnosti složek. Výsledky výpočtů jsou uvedeny v Tab. 7 a Tab. 8.

Tabulka 4 - Výsledky výpočtu vlivu příměsí na stavové chování oxidu uhličitého (potravinářská kvalita) při teplotě 60°C při plnění P1.

Složka	Jednotka pro potrav. CO ₂	Obsah látky (max.) v CO ₂ potravinář.	Tlak (MS)	Tlaková diference (MS) -CO ₂	Korigovaná hodnota tlaku dle WN
			(MPa)	(MPa)	(MPa)
ethan	cm ³ .m ⁻³	20	18,7695	0,000613	17,0996
kyslík	cm ³ .m ⁻³	30	18,7708	0,001862	17,1009
ox. uhelnatý	cm ³ .m ⁻³	10	18,7697	0,000747	17,0997
ox. uhličitý			18,7689	0,0000	17,0990
ox. siřičitý	cm ³ .m ⁻³	1	18,7689	-0,000035	17,0990
voda	cm ³ .m ⁻³	20	18,7674	-0,001478	17,0975
sirovodík	mg.kg ⁻¹	0,1	18,7689	0,000000	17,0990
amoniak	mg.kg ⁻¹	2,5	18,7689	0,000002	17,0990
ox. dusičitý	mg.kg ⁻¹	2,5	18,7689	-0,000046	17,0990
karbonyl sulfid	cm ³ .m ⁻³	0,1	18,7689	-0,000002	17,0990
Tlak při teplotě 60°C dle rovnice WN (P1)					
				17,0990	MPa
Tlak při teplotě 60°C dle rovnice PR (P1) (MS)					
				18,7689	MPa

Tabulka 5 - Výsledky výpočtu vlivu příměsí na stavové chování oxidu uhličitého (potravinářská kvalita) při teplotě 60 °C při plnění P2.

Složka	Jednotka pro potrav. CO ₂	Obsah látky (max.) v CO ₂ potravinář.	Tlak (MS)	Tlaková diference (MS) -CO ₂	Korigovaná hodnota tlaku dle WN
			(MPa)	(MPa)	(MPa)
ethan	cm ³ .m ⁻³	20	23,45387	0,00099	21,81899
kyslík	cm ³ .m ⁻³	30	23,45515	0,00227	21,82027
ox. uhelnatý	cm ³ .m ⁻³	10	23,45383	0,00096	21,81896
ox. uhličitý			23,45288	0,00000	21,81800
ox. siřičitý	cm ³ .m ⁻³	1	23,45283	-0,00005	21,81795
voda	cm ³ .m ⁻³	20	23,45113	-0,00174	21,81626
sirovodík	mg.kg ⁻¹	0,1	23,45288	0,00000	21,81800
amoniak	mg.kg ⁻¹	2,5	23,45291	0,00004	21,81804
ox. dusičitý	mg.kg ⁻¹	2,5	23,45282	-0,00006	21,81794
karbonyl sulfid	cm ³ .m ⁻³	0,1	23,45287	0,00000	21,81800
Tlak při teplotě 60°C dle rovnice WN (P2)					
				21,8180	MPa
Tlak při teplotě 60°C dle rovnice PR (P2) (MS)					
				23,4529	MPa

5. Závěr

Pro výpočet tlaku CO₂ na základě teploty je možné využít celou řadu stavových rovnic. Obecné stavové rovnice vykazují odchylky od skutečných hodnot v řádu jednotek relativních procent. Z rovnic určených speciálně pro výpočet termodynamických vlastností CO₂ byla aplikována rovnice Wagnerova, která pro výpočet stavových veličin garantuje v rozsahu do 30 MPa a teplot do 250 °C odchylky od ± 0,03 do ± 0,05 %. Tato stavová rovnice byla použita k tvorbě programu pro výpočet tlaku CO₂ na základě teploty.

Výpočty tlaku byly provedeny pro plnění 667 kg/m³ a pro plnění 750 kg/m³ pro různé příměsí o dvou obsazích. První kategorie obsahů odpovídala technickému oxidu uhličitému (1 % mol.), pro druhou kategorii byly použity obsahy jednotlivých složek odpovídající kvalitativním nárokům potravinářského oxidu uhličitého. Pro výpočty s čistým oxidem uhličitým byla použita přesnější specifická rovnice Wagnerova, která však nemůže být použita pro výpočty vlivu příměsí, proto byla k vlivu příměsí použita rovnice Penga a Robinsona. Získané tlakové diference odpovídající vlivu příměsí byly pak připočteny k hodnotě tlaku vypočtené z rovnice Wagnerovy.

Z Tab. 4 a Tab. 5 je patrné, že při takto nízkých obsazích jednotlivých příměsí je jejich vliv na hodnotu tlaku směsi velmi malý. Tlak při teplotě 60 °C dle rovnice WN při plnění 667 kg/m³ je 17,0990 MPa a při plnění 750 kg/m³ je 21,8180 MPa .

6. Seznam použitých symbolů

Symbol	Veličina	Jednotka
b	Parametr Peng-Robinsonovy rovnice	[†])
m	Hmotnost	kg
M	Molekulová hmotnost	kg.kmol ⁻¹
n	Látkové množství	kmol
P	Absolutní tlak	Pa
R	Univerzální plynová konstanta ($R = 8,314\ 510\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
t	Teplota	°C
T	Termodynamická (absolutní) teplota	K
V	Objem	m ³
V_m	Molární objem	m ³ .kmol ⁻¹
$\alpha(T)$	Parametr Peng-Robinsonovy rovnice	[†])
δ	Redukovaná hustota	1
Φ_δ^r	Dodatková redukovaná Helmholtzova energie	1
ρ	Hustota	kg . m ⁻³
ρ_m	Molární hustota	kmol . m ⁻³
τ	Redukovaná teplota	1
ω	Acentrický faktor	1

Poznámka: [†]) Jednotky konstant a parametrů stavových rovnic odpovídají jednotkám zadávaných veličin

Dolní index	
c	Hodnota v kritickém bodě
$celk$	Celková hodnota (též $celkm$)
CO_2	Vztaženo k CO ₂
L	Hodnota pro kapalnou fázi (liquid)
m	Molární hodnota, resp. hodnota vztažená na 1 mol
n	Hodnota při normálních stavových podmínkách ($T_n = 273,15\ \text{K}$, $p_n = 101\ 325\ \text{Pa}$)
$příměs$	Hodnota vztažená k příměsi
r	Redukovaná veličina (poměr aktuální hodnoty a hodnoty v kritickém bodě)
V	Hodnota pro plynnou fázi (vapour)

Další označení	
MS	Mísitelný
NMS	Nemísitelný
P1	Plnění s celkovou hustotou 667 kg.m ⁻³
P2	Plnění s celkovou hustotou 750 kg.m ⁻³
PR	Peng-Robinsonova rovnice
WN	Wagnerova stavová rovnice

7. Použitá literatura

- Dědek J., Novák J. P., Malijevský A.: *Plyn* **61** (1981) 154-160.
- Duscek W., Kleinrahm R., Wagner W.: *J. Chem. Thermodynamics* **22** (1990) 827-840.
- Edmister W. C.: *Applied Hydrocarbon Thermodynamics*, Gulf Publishing Company, vol.1, Houston (1984).
- Gilgen R., Kleinrahm R., Wagner W.: *J. Chem. Thermodynamics* **24** (1992) 1243-1250.
- Holste J.C., Hall K.R., Eubank P.T., Esper G., Watson M.Q., Warowny W., Bailey D.M., Klimek J., Kleinrahm R., Wagner W.: *J. Chem. Thermodynamics* **33** (2001) 251-267.
- Koutský B.: *Reálné plyny*, VŠCHT Praha (1998).
- Novák J. a kolektiv: *Fyzikální chemie I*, VŠCHT Praha (1996).
- Novák J. P., Malijevský A., Dědek J.: *Plyn* **61** (1981) 356-364.
- Patel N. C., Teja A. S.: *Chem. Eng. Sci.* **37** (1982) 463-473.
- Peng D. Y., Robinson D. B.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15** (1976) 59-64.
- Poling E., Prausnitz J. M., O'Connell J.P.: *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill (2000).
- Reid A.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.: *The properties of gases and liquids, their estimation and correlation*, McGraw-Hill, 3rd edition, New York (1977).
- Span R., Wagner W.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **25** (1996) 1509-1596.
- Starling K.E.: *Fluid thermodynamic properties for light petroleum system*, Gulf Publishing Company, Houston (1973).
- Zouny J.G., Bellomy M.T.: *J. Chem. Thermodynamics* **19** (1987) 1233-1250.
- Čápla L., Koutský B., Buryan P.,: *Technická zpráva č. 10/04 Studie závislosti tlaku oxidu uhličitého na teplotě*, VŠCHT Praha (2004)