Chem. Listy *101*, 989−993 (2007) Referát

KRITICKÉ VELIČINY LÁTEK A JEJICH PREDIKCE

PAVEL CHUCHVALEC a JOSEF P. NOVÁK

Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 1905, 166 28 Praha 6
pavel.chuchvalec@vscht.cz

Došlo 16.7.07, přijato 13.9.07.

Klíčová slova: kritické veličiny, kritický stav, experimentální stanovení, spolehlivost predikce

Obsah

1. Úvod – význam znalosti kritických veličin látek
2. Experimentální stanovení kritických veličin
3. Kompilace experimentálních hodnot kritických veličin
4. Predikce kritických veličin
5. Spolehlivost predikce kritických veličin

1. Úvod – význam znalosti kritických veličin látek

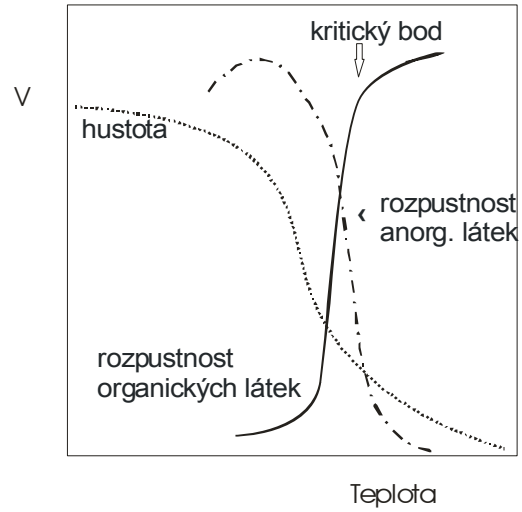
Kritické veličiny představují důležité fyzikálně chemické parametry, které slouží k charakterizaci látek a jejich znalost umožňuje prostřednictvím teorému koresponduících stavů (TKS) odhad jiných látkových vlastností. Patří tak ke klíčovým údajům potřebným pro vývoj a optimalizaci chemických procesů.

Kritický stav látek umožňuje mimo jiné i jejich průmyslové využití pro speciální účely (superkritická extrakce, speciální polymerace, superkritická oxidace) a posouzení jejich stability za zvýšené teploty a tlaku. Při použití za podmínek nad svými kritickými hodnotami se dané látky označují jako superkritické tekutiny (Supercritical Fluid – SCF). Superkritická tekutina je tedy chemické individuum při teplotě a tlaku nad svým kritickým bodem. Taková tekutina si uchovává rozpouštěcí vlastnosti kapaliny, ale transportními vlastnostmi se blíží parametrům obvyklým pro plyny. Srovnání typických hodnot pro hustotu, viskozitu a difuzivitu pro plyn, kapalinu a SCF je uvedeno v tab. I.

Charakteristických vlastností SCF se využívá při separaci látek z přírodních produktů v potravinářském průmyslu, superkritické polymeraci a superkritické oxidaci. Superkritická voda byla např. použita jako prostředí (SCWO – Supercritical water oxidation) při likvidaci chemických zbraní na bázi chloru. Představuje totiž výborné rozpouštědlo organických látek a zároveň špatné pro anorganické soli. Schematicky je tato skutečnost znázorněna na obr. 1. Oxidace organických sloučenin tak probíhá v homogenní fázi, je velmi rychlá a chlor se vysráží ve formě anorganických solí (např. NaCl). Tato oxidace se uskutečňuje za relativně nízkých teplot a nevzniká tudíž nebezpečí vzniku dioxinů[1]. Ze schematické podoby fázového diagramu čisté látky (viz obr. 2) je patrné, že kombinací izobarických změn teploty s izotermními změnami tlaku lze dosáhnout přechodu čisté látky z kapaliny na plyn (a obráceně) přes superkritickou oblast, aniž by došlo k fázové přeměně. V tab. II jsou uvedeny kritické veličiny některých látek využívaných průmyslově jako superkritické tekutiny. Ze známých průmyslově aplikovaných postupů lze např. uvést získávání kofeinu ze zelených kávových bobů, perspektivní je i proces pro extrakci nenasycených mastných kyselin z rybího oleje (CO_2, C_3H_8). Některé superkritické tekutiny nabízejí neobvyklé možnosti v syntetické i v analytické chemii a dovolují uskutečnit reakce neproveditelné v běžných rozpouštědlech. Ve stadiu intenzivního výzkumu je využití

Tabulka I
Srovnání vybraných vlastností plynu, kapaliny a superkritické tekutiny (SCF)

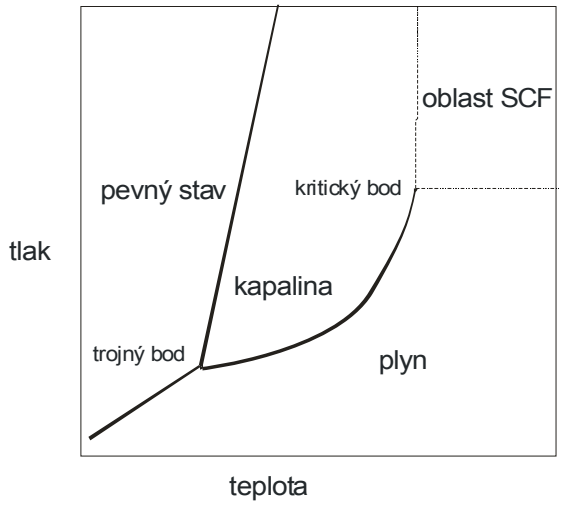
Vlastnost	Plyn	SCF	Kapalina
Hustota, kg m^{-3}	1	100–800	1000
Viskozita, mN s m^{-2}	0,01	0,05–0,1	0,5–1,0
Difuzivita, mm^2 s^{-1}	1-10	0,01–0,1	0,001



Obr. 1. **Schematické znázornění chování látky v blízkosti kritického bodu;** symbol **V** označuje obecně vlastnost, konkrétní vlastnost je specifikována u příslušné křivky

Tabulka II
Kritické veličiny některých látek využívaných jako superkritické tekutiny

Tekutina	Kritická teplota [°C]	Kritický tlak [MPa]	Kritická hustota [kg m^{-3}]
Ethylen	9,3	5,04	220
Xenon	16,6	5,84	120
Oxid uhličitý	31,1	7,38	470
Ethan	32,2	4,87	200
Oxid dusný	36,5	7,17	450
Propan	96,7	4,25	220
Amoniak	132,5	11,28	240
Propan-2-ol	235,2	4,76	270
Methanol	239,5	8,10	270
Voda	374,2	22,05	320
Toluen	318,6	4,11	290



Obr. 2. **Fázový diagram čisté látky s vyznačením superkritické oblasti (SCF)**

v polymeračních procesech (superkritické tekutiny mají pro většinu látek rozpouštěcí schopnost blízkou lehkým uhlovodíkům, ale např. fluorované sloučeniny jsou lépe rozpustné v superkritickém CO_2 než v uhlovodících). Kromě toho přechod od SCF podmínek umožňuje vznik polymerních pěn nanokompozitních rozměrů s vynikajícími tepelnými izolačními vlastnostmi a mechanickou pevností. Rozpouštěcí schopnost SCF vzrůstá s rostoucí hustotou (a tedy s rostoucím tlakem).

2. Experimentální stanovení kritických veličin

Historicky první, kdo experimentálně určil hodnotu kritické teploty, byl baron Cagniard de la Tour[2]. Tento statečný badatel naplnil hlaveň muškety do jedné třetiny ethanolem, umístil do ní kuličku, hlaveň zaslepil a zahříval. Okamžik, kdy při potřepávání hlavně zaslechl zvuk kuličky narážející na oba konce muškety indikoval jako kritický stav, při kterém došlo k vymizení kapalné fáze. Následně pak vyvinul zařízení podobné těm, které se často využívají doposud – v zatavené skleněné ampuli pozoroval okamžik vymizení menisku. Kromě kritické teploty ethanolu změřil i kritickou teplotu vody a diethyletheru. Nelze se proto divit, že v minulosti se ve vědecké komunitě objevil návrh, aby kritický stav byl označován jako „Tourian state“. Systematičtější měření kritických veličin byla provedena až mnohem později a to zejména zásluhou van der Waalse a jeho následovníků.

Kritický „bod“ je přísně vzato nepříliš dobře definovaný (na rozdíl od trojného bodu). Tvar koexistenční křivky v kritické oblasti nelze přesně reprezentovat žádnou analytickou stavovou rovnicí s ohledem na nespojitost jednofázové a dvoufázové oblasti a např. pravidlo přímkového průměru hustot koexistujících fází[3] v oblasti blízké kritické neplatí a průměr hustot vykazuje zakřivení. Ačkoli většina současných aparatur na měření kritického bodu stále vychází z vizuálního pozorování, existují i postupy ke stanovení kritických veličin na základě měření fyzikálních parametrů látky (index lomu, rozptyl světla, relativní permitivita, rychlost zvuku). Rychlost zvuku, která dosahuje minima v kritickém bodě, byla např. využita při stanovení kritického bodu SF_6 a některých chlorsilanů. Technologický pokrok ve vybavení, organizaci a vyhodnocování experimentu sice způsobuje značný nárůst experimentálních dat (odhaduje se, že množství publikovaných termodynamic-

kých dat se prakticky zdvojnásobuje každých deset let), nicméně experimentální stanovení kritických veličin je limitováno faktem, že řada látek zajímavých pro průmysl a laboratorní praxi je v oblasti kritického stavu již nestabilní. Není proto překvapivé, že spolehlivé experimentální údaje např. pro kritickou teplotu, jsou známy pouze pro méně než tisíc látek. Stabilita sloučeniny v kritickém bodě je dána její chemickou povahou – tak např. alkany jsou stabilní do dekanu. Jako spolehlivá data jsou uváděna ještě měření do C_{18}. V literatuře jsou popsány experimentální postupy dosažení kritického stavu pulsním ohřevem[4,5], kdy je možno dobu měření zredukovat na zlomky sekundy. Tímto způsobem byly získány údaje pro *n*-alkany ještě pro rozmezí C_{19}–C_{36}. Data z těchto experimentů i jejich metodika však nejsou zatím obecně akceptovány. Lze konstatovat, že u vyšších členů homologických řad je rychlost rozkladu za kritických podmínek úměrná molární hmotnosti. Obecně platí, že se stoupající hodnotou teploty normálního bodu varu (k molekulám s vyšší hmotností) stoupá hodnota kritické teploty, zatímco hodnota kritického tlaku klesá. V literatuře se uvádí, že kritická teplota parafinů se stoupajícím počtem uhlíků limituje k určité konkrétní hodnotě (např. Teja[6] uvádí teplotu 1144 K), zatím co kritický tlak a kritická hustota by se měly blížit nule[7].

3. Kompilace experimentálních hodnot kritických veličin

Postupně, tak jak na konci 19. století a na začátku století minulého přibývalo experimentálních dat o kritických veličinách látek publikovaných v různých časopisech, vyvstala logická potřeba tato data přehledně shromažďovat a vznikly první větší sbírky mezinárodně respektovaných dat[8,9]. Po druhé světové válce vydali obsáhlou studii Kobe a Lynn[10], jež obsahovala i kritické hodnocení sebraných experimentálních dat, včetně použitých metodik. Sbírky dat o kritických veličinách se stávaly součástí termodynamických monografií věnovaných problematice výpočtu termodynamických vlastností i specializovaných publikací[11,12]. Na práci Kobeho a Lynna později navázali Kudchadker[13] (údaje o organických sloučeninách) a Mathews[14], který sbíral údaje pro prvky a anorganické sloučeniny. V roce 1986 vznikla mezinárodní pracovní skupina, která v rámci projektu IUPAC 121/10/87 a jeho pokračování 2000-026-1-100 nazvaného „Critical Compilation of Vapour Liquid Critical Properties“ systematicky sbírá a ukládá dostupné experimentální údaje, kriticky je vyhodnocuje a na základě zhodnocení uvádí doporučené hodnoty kritických veličin vybraných čistých látek. Výsledek této činnosti je postupně publikován v časopisu Journal of Chemical Engineering Data[15–23] a doposud jsou zpracovány následující skupiny organických látek: normální alkany, aromatické uhlovodíky, alifatické alkoholy, rozvětvené alkany a cykloalkany, nenasycené alifatické uhlovodíky, sloučeniny s kyslíkem a sirné a dusíkaté sloučeniny. Nověji byly zpracovány doporučené hodnoty kritických teplot pro alifatické uhlovodíky i v práci polských autorů[24].

4. Predikce kritických veličin

Ačkoliv pro mnoho látek leží kritická teplota nad jejich rozkladnou teplotou, i hypotetická hodnota této veličiny je užitečná v případech, kdy je nutné použití generalizovaných vztahů pro odhad termodynamických a transportních vlastností těchto látek a jejich směsí. Uchylovat se k odhadu kritických veličin je pak nutno zejména v případech látek s vysokou molární hmotností. Jednotlivé metody se v zásadě dají rozdělit do tří skupin:
metody založené na principu skupinových příspěvků,
korelace v závislosti na molární hmotnosti,
korelace vycházející ze stavových rovnic.

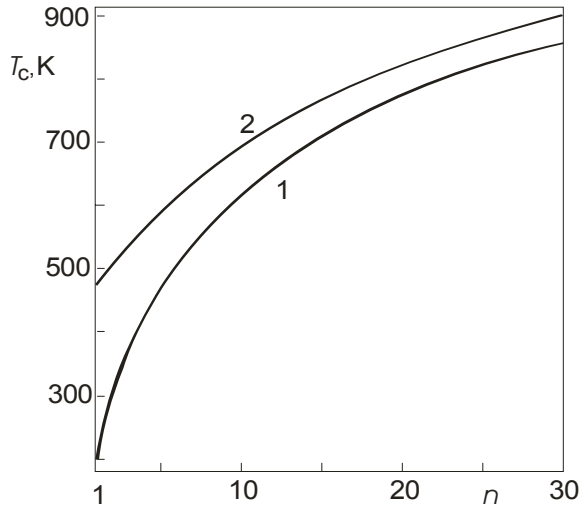
Od padesátých let minulého století byly v literatuře publikovány desítky empirických a semiempirických metod pro predikci kritických veličin. Novější postupy jsou shrnuty v monografiích Polinga[25] a Riaziho[26]. V případě organických látek do C_8–C_{10} se často jedná v podstatě o interpolační metody, obsahující nezřídka relativně velké množství parametrů (což platí zejména pro metody příspěvkové) nastavených na experimentálně určená data. Nepřímým potvrzením této skutečnosti je mimo jiné to, že Lydersenova metoda[27], která byla navržena již v roce 1955, si dosud zachovala svůj význam a úspěšně soutěží s metodami, které byly později navrženy na základě mnohem větší báze experimentálních dat[28]. Obdobná pionýrská práce v oblasti odhadu kritických veličin založená na konceptu skupinových příspěvků je publikace Riedelova[29]. Příspěvkové modely obecně předpokládají, že jednotlivé strukturní inkrementy molekuly látky přidávají charakteristický příspěvek k celkové hodnotě dané vlastnosti. Tak, jak se postupně rozšiřovala datová základna experimentálních údajů a vyvíjely se možnosti výpočetní techniky, přibývalo publikovaných postupů. Postupně se v nich zvětšoval počet příspěvků, zpřesňovaly jejich hodnoty a zaváděly se korekce (např. na interakce u multifunkčních skupin, konformační a rezonanční efekty). V minulých letech byla na toto téma publikována celá řada prací, z nichž výrazný přínos představovaly zejména studie[28,30–36]. Objevily se i nové přístupy k řešení problematiky výpočtu kritických vlastností na základě struktury látky, založené na využití topologických deskriptorů (QSPR – Quantitative Structure-Property Relationships) – např. elektronové hustoty, odvozených z molekulárních grafů reprezentujících danou molekulu[37] .

Metodiky založené na korelaci kritických veličin v závislosti na molární hmotnosti (případně na počtu uhlíkových atomů) se uplatňují zejména uvnitř homologických řad a též při řešení petrochemických problémů, kdy je potřeba charakterizovat určitou ropnou frakci jako pseudolátku. V těchto případech navržené predikční vztahy obsahují často i další parametry jako normální bod varu, bod tání nebo hustotu. Zástupci těchto postupů mohou být např. práce[38–43].

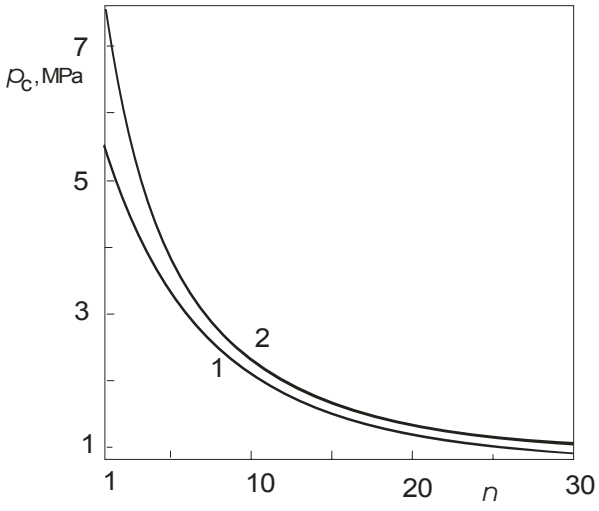
V literatuře lze nalézt i metody odhadu kritických veličin na základě korelace s parametry teoretických stavových rovnic[44–46].

5. Spolehlivost predikce kritických veličin

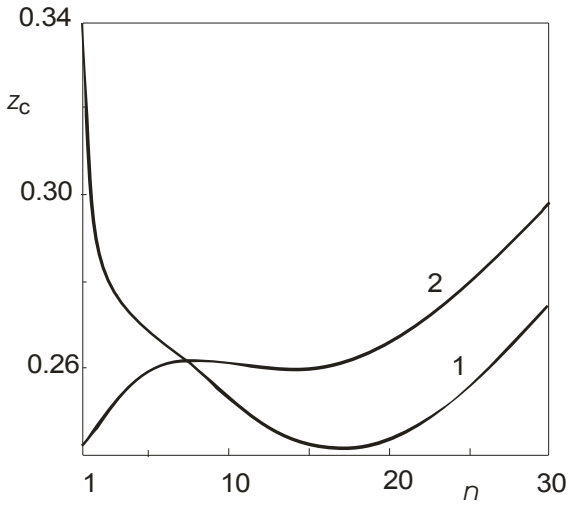
Přirozeným požadavkem kladeným na hodnoty kritických veličin určené z predikčních postupů je jejich spolehlivost. Lze snadno ukázat, že malé chyby v hodnotách kritických veličin způsobí velké chyby při výpočtu termofyzikálních vlastností pomocí teorému korespondujících stavů. Nepřesnost 3 % v kritické teplotě benzenu může způsobit chybu již 30 % v odhadu jeho tlaku nasycených par[24]. Je proto logické, že predikční postupy jsou v průběhu let rozsáhle ověřovány a konfrontovány s nově naměřenými údaji, které nebyly zahrnuty do původních souborů dat využitých pro generaci parametrů modelu. Přitom se ukazuje se, že zatím chybí ucelený soubor požadavků kladených na autory, které by umožnily objektivně charakterizovat kvalitu naměřených dat[47]. Problémem, se kterým se lze setkat u korelačních schémat, je skutečnost, že při formulaci modelu není brán ohled na případné extrapolační použití metody a výsledky získané v takových případech jsou zatíženy velkou chybou, nebo jsou přímo v rozporu s přírodními zákony. Tato skutečnost může být ilustrována na následujícím případu. Teja[6] navrhl na základě dostupných experimentálních dat korelační rovnice pro stanovení kritických veličin normálních uhlovodíků a alkoholů. Podle těchto vztahů mají kritická teplota a kritický tlak v závislosti na počtu uhlíků uvnitř těchto homologických řad průběh vyznačený na obr. 3 a 4. Vyneseme-li do grafu hodnoty kritického kompresibilitního faktoru vypočteného z kritických veličin stanovených pomocí Tejova korelačního vztahu v závislosti na počtu uhlíků, získáme křivky vyznačené na obr. 5. Z obrázku je patrné, že podle takto predikovaných kritických veličin hodnota kritického kompresibilitního faktoru pro sloučeniny s počtem uhlíků 18 a více stoupá s rostoucím počtem uhlíků v molekule – což je v rozporu s teorií. Původní postup tedy selhává, pokud se použije jako extrapolační metoda.



Obr. 3. **Závislost kritické teploty na počtu uhlíků v molekule pro *n*-alkany a *n*-alkoholy podle Teji[6];** 1 – *n*-alkany, 2 – *n*-alkoholy



Obr. 4. **Závislost kritického tlaku na počtu uhlíků v molekule pro *n*-alkany a *n*-alkoholy podle Teji[6];** 1 – *n*-alkany, 2 – *n*-alkoholy



Obr. 5. **Závislost kritického kompresibilitního faktoru určeného na základě kritických veličin odhadnutých postupem podle Teji[6] na počtu uhlíků v molekule látky**

Autoři tímto vyjadřují poděkování za finanční podporu této práce v rámci výzkumného záměru MŠMT č. 6046137307.

LITERATURA

1. Eliaz N., Mitton D. B., Latanision R. M.: Trans. Indian Inst. Met. *56*, 1 (2003).
2. Cagniard de le Tour C. : Ann. Chim. Phys. *21*, 127 (1822).
3. Moore W. J. : *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1981.
4. Nikitin E. D., Pavlov P. A., Skripov P. F.: J. Chem. Thermodyn. *25*, 869 (1993).
5. Nikitin E. D., Pavlov P. A., Bessonova N. V.: J. Chem. Thermodyn. *26*, 177 (1994).
6. Teja A. S., Lee R. J., Rosenthal D., Anselme M.: Fluid Phase Equilib. *56*, 153 (1990).
7. Bogatishcheva N. S., Nikitin E. D.: Teplofizika Vysokikh Temperatur *43*, 196 (2005).
8. *International Critical Tables of Numerical Data*. McGraw-Hill, New York 1928.
9. *Landolt-Börnstein Physikalisch-Chemische Tabellen*. Springer-Verlag, Berlin 1923.
10. Kobe K. A., Lynn R. E.: Chem. Rev. *52*, 117 (1953).
11. Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K.: *The Properties of Gases and Liquids.* McGraw-Hill, New York 1977.
12. Dykyj J: *Kritické veličiny čistých látok a zmesí*. SVTL, Bratislava 1967.
13. Kudchadker P. A., Alani G. H., Zwolinski B. J.: Chem. Rev. *68*, 659 (1968).
14. Mathews J. F.: Chem. Rev. *72*, 71 (1972).
15. Ambrose D., Young C. L.: J. Chem. Eng. Data *40*, 345 (1995).
16. Ambrose D., Tsonopoulos C.: J. Chem. Eng. Data *40*, 531 (1995).
17. Tsonopoulos C., Ambrose D.: J. Chem. Eng. Data *40*, 547 (1995).
18. Gude M., Teja A. S.: J. Chem. Eng. Data *40*, 1025 (1995).
19. Daubert T. E.: J. Chem. Eng. Data *41*, 365 (1996).
20. Tsonopoulos C. : J. Chem. Eng. Data *41*, 645 (1996).
21. Ambrose D., Kudchadker A. P., Tsonopoulos C.: J. Chem. Eng. Data *46*, 457 (2001).
22. Tsonopoulos C. : J. Chem. Eng. Data *46*, 480 (2001).
23. Marsh K. N., Young C. L., Morton D. W., Ambrose D., Tsonopoulos C.: J. Chem. Eng. Data *51*, 305 (2006).
24. Owczarek I., Blazej K.: J. Phys. Chem. Ref. Data *32*, 1411 (2003).
25. Poling B. E., Prausnitz J. M., O´Connell J. P.: *The Properties of Gases and Liquids.* McGraw-Hill, New York 2001.
26. Riazi M. R., Al-Sahhaf T. A., Al-Shammari M. A.: Fluid Phase Equilib. *147*, 1 (1998).
27. Lydersen A. L. : Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. Rep. 3, Madison, April 1955.
28. Nannoolal Y., Rarey J., Ramjugernath D.: Fluid Phase Equilib. *252*, 1 (2007).
29. Riedel L.: Z. Elektrochem. *53*, 222 (1949).
30. Ambrose D.: NPL Reports in Chemistry 92, National Physical Laboratory, Teddington, UK (1978).
31. Ambrose D.: NPL Reports in Chemistry 98, National Physical Laboratory, Teddington, UK (1979).
32. Daubert T. E.: Hydrocarb. Process *1980*, 107.
33. Joback S. M.: Thesis, Dept. Chem. Eng., MIT, Cambridge, MA, 1984.
34. Wilson G. M., Jasperson L. V.: AIChE Meeting New Orleans, LA (1996).
35. Marrero-Morejon J., Pardillo-Fontdevila E.: AIChE J. *45*, 615 (1999).
36. Zhen W., Wenying W., Wen X.: Fluid Phase Equilib. *238*, 58 (2005).
37. Krenkel G., Castro E. A.: J. Theor. Comput. Chem. *2*, 33 (2003).
38. Riazi M. R., Daubert T. E.: Hydrocarb. Process *1980*, 115.
39. Tsonopoulos C.: AIChE J. *33*, 2080 (1987).
40. Twu C. H.: Fluid Phase Equilib. *16*, 137 (1984).
41. Koutek B., Hoskovec M., Lazar J.: Collect. Czech. Chem. Commun. *59*, 1483 (1994).
42. ElHassan A. E., Barufet M. A., Eubank P. T.: Fluid Phase Equilib. *78*, 139 (1992).
43. Riazi M. R.: *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. ASTM, West Conshohocken 2006.
44. Thodos G., Forman J. C.: AIChE J. *6*, 206 (1960).
45. Pamies J. C., Vega L. F.: Ind. Eng. Chem. Res. *40*, 2532 (2001).
46. Nezbeda I., Smith W. R.: Fluid Phase Equilib. *216*, 183 (2004).
47. Dong Q., Chirico R. D., Yan X., Hong X., Frenkel M.: J. Chem. Eng. Data *50*, 546 (2005).

P. Chuchvalec and J. P. Novák *(Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague):* **Critical Properties of Compounds and Their Prediction**

Knowledge of critical properties is useful for the calculation of many properties of compounds and for industrial processes exploiting the supercritical region. A review is presented about sources of experimental critical data and their recommended values. The most frequently used methods for the estimation of critical properties of pure compounds are given. The reliability of predictions of critical properties is discussed for the correlation methods used in extrapolation to higher members of homologous series.