

Tommi Kivelä

Faasitasapainokennon käyttöönotto ja testaus

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kemiantekniikka

Insinööriytyö

23.4.2015

Tekijä(t) Otsikko	Tommi Kivelä Faasitasapainokennon käyttöönotto ja testaus
Sivumäärä Aika	62 sivua + 9 liitettä 18.4.2015
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kemiantekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Prosessitekniikka
Ohjaaja(t)	Lehtori Timo Seuranen Diplomi-insinööri Jouni Touronen
<p>Insinööriyössä koottiin ja testattiin uusi tutkimus- ja mittauslaitteisto Aalto-yliopistolle. Kyseessä oli muuttuvatilavuuksinen kenno, jolla oli tarkoitus tutkia faasitasapainoja. Kennolla oli tarkoitus päästä yli 200 °C lämpötiloihin ja lähes 100 bar paineeseen. Laitteistolla mitattavia perussuureita ovat lämpötila, paine ja tilavuus. Ennen työn aloittamista tehtiin pieni-muotoinen HAZOP-riskienarviointi mahdollisten vaaratekijöiden minimoimiseksi.</p> <p>Laitteen kokoamisvaiheessa tutkittiin eri vaihtoehtoja kennon tiivistetyypeille, liitännöille, venttiileille sekä mittauslaitteistoille. Kokoonpano- ja testausvaiheessa ongelmien ratkaisussa pyrittiin ottamaan huomioon, mihin kennoa tulevaisuudessa insinööriyön jälkeen tul-taisiin käyttämään.</p> <p>Kennon toimivuutta testattiin muutamalla mittaustyyppillä. Testauksissa käytetyksi kemikaaliksi oli valittu n-heksaani ja saatuja tuloksia vertailtiin tieteellisissä artikkeleissa ja kirjoissa ilmoitettuihin n-heksaanin ominaisuuksien arvoihin. Kennoon asennetuille antureille suori-tettiin kalibrintimittauksia ja kalibrintien jälkeen mitattiin n-heksaanin höyrynpaineita kah-della eri mittausmenetelmällä. Kennon paineanturille asennettiin kamera ja määritettiin me-netelmä kennon tilavuuden mittaamiselle kennosta otetun valokuvan perusteella. Tilavuu-den avulla voidaan määrittää ominaistilavuus. Työssä tutkittiin myös n-heksaanin käyttäyty-mistä kriittisessä pisteessä.</p> <p>Käyttöönoton jälkeen laitteiston käyttämiseen koulutettiin henkilö, joka tulisi jatkamaan lait-teistolla tehtävää tutkimusta.</p> <p>Laitteistolla saatiin mitattua n- heksaanin höyrynpaineita ja tulokset olivat lähellä kirjallisuus-lähteiden arvoja. Tehtyjen tiivisteratkaisujen ja laitteiston kytkentävalintojen jälkeen saatiin kenno toimintakuntoon ja lisäksi saatiin tietoa millaisia muutoksia laitteistoon tulisi vielä tehdä.</p>	
Avainsanat	Muuttuvatilavuuksinen kenno, faasitasapaino, n-heksaani

Author(s) Title	Tommi Kivelä Introducing/Commissioning and testing a phase equilibrium cell
Number of Pages Date	62 pages + 9 appendices 15 September 2012
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Specialisation option	Process Engineering
Instructor(s)	Timo Seuranen, Principal Lecturer Jouni Touronen, Master of Science in Technology
<p>In this thesis, a measuring and research device was assembled in co-operation with Aalto University. The device was a variable volume cell which can be used to study phase equilibrium. This cell could be used at temperatures exceeding 200 °C and at pressures as high as 100 bar. The variables that could be measured with the device are temperature, pressure and volume. Before running the device, a small HAZOP risk analysis was made to minimize the possible hazardous risks.</p> <p>In the assembling stage, different alternatives were considered for sealing, connections, valves and measuring devices. In the assembly and testing stages, all the possible obstacles were tackled bearing in mind in what way the equipment would be used in the future.</p> <p>The cell was tested by using a few different methods. The chemical that was used was n-hexane, and the results from the tests were compared to results from studies and values that had been found in literature and publications. The sensors were calibrated, and measurements for the n-hexane vapor pressures were performed. A camera was installed to the device which could be used to evaluate the volume of the cell from the picture. From the volume it is possible to evaluate the specific volume of the substance. The critical point of n-hexane was also measured.</p> <p>After the assembly and testing stages, an orientation session was given to the person who was going to continue with the device.</p> <p>The vapor pressures of n-hexane were quite close to ones found in the literature. After the start up and assembly, conclusions were made on what would be the suitable changes that should be made to the equipment in the future.</p>	
Keywords	Variable volume cell, phase equilibrium, n-hexane

Sisällys

Lyhenteet

1	Esipuhe	1
2	Johdanto	1
3	Teoriaa	1
3.1	Puhtaan aineen faasimuutokset	1
3.2	Höyrynpaine	3
3.3	Ideaali- ja reaalikaasut	3
3.3.1	Kaasun kokoonpuristuvuuskerroin	4
3.3.2	Reaalikaasuyhtälöitä	5
3.3.3	Kriittisen pisteen määrittämisestä	8
3.3.4	p-T faasidiagrammi	9
3.3.5	Neste-kaasu tasapainokäyrän määrittäminen p-T koordinaatistossa	10
3.3.6	Ylikriittiset fluidit	12
4	HAZOP	13
5	Laitteiston esittely	13
6	Käyttöönotto	20
7	Mittauksia	23
7.1	GE paineanturin kalibrointia	24
7.1.1	Kalibroinnin suoritus	24
7.1.2	Kalibroinnin tulosten tarkastelu	28
7.2	Höyrynpainemittaukset	31
7.2.1	Höyrynpainemittausten suoritus	32
7.2.2	Höyrynpainemittausten tulosten tarkastelu	33
7.3	Kameran kalibrointi kennon tilavuudenmittausta varten	40
7.3.1	Kameran kalibroinnin suoritus	40
7.3.2	Kameran kalibroinnin ja tilavuuden standardisuoran määrittäminen ja tulosten tarkastelu	43
7.4	Kuplapistemittaukset	48
7.4.1	Kuplapistemittausten suoritus	49

7.4.2	Kuplapistemittauksen tulokset	53
7.5	N-heksaanin kriittisen pisteen määrittäminen	57
7.5.1	N-heksaanin kriittisen pisteen tarkastelun suoritus	57
7.5.2	N-heksaanin kriittisen pisteen tarkastelun tulokset	58
8	Johtopäätökset	60
	Lähteet	61
	Liitteet	
	Liite 1. HAZOP-riskinarviointi.	
	Liite 2. GE-painemittarin kalibroinnin mittaustuloksia.	
	Liite 3. N-Heksaanin höyrynpainemittaustuloksia.	
	Liite 4. Korjaustermit paineen arvoille.	
	Liite 5. Wagnerin yhtälöllä laskettuja arvoja kuvaajiin.	
	Liite 6. Käsiteltyjä tuloksia höyrynpainemittauksille.	
	Liite 7. Standardisuora kennon tilavuuden mittaukselle.	
	Liite 8. Kuplapistemittauksen tuloksia.	
	Liite 9. Kuplapistemittauksista saadut höyrynpaineet.	

Lyhenteet

p	paine
p_c	kriittinen paine
V	tilavuus
T	lämpötila
T_c	kriittinen lämpötila
μ	kemiallinen potentiaali
Z	kaasun kokoonpuristuvuuskerroin
m	massa
M	moolimassa
n	ainemäärä
V_m	moolitilavuus
R	yleinen kaasuvakio
p_{vap}	höyrynpaine
U	epävarmuus
ρ	tiheys
ρ_l	nesteen tiheys
ρ_v	kaasun tiheys

1 Esipuhe

Insinööriytyö suoritettiin yhteistyössä Aalto-yliopiston kemian laitetekniikan laboratorion kanssa. Haluan esittää suuret kiitokset neuvoista ja ohjeistuksesta päteville, avuliaille ja ammattitaitoisille akatemiaturkija Petri Uusi-Kyynylle sekä diplomi-insinöörille Jouni Turoselle.

2 Johdanto

Insinööriytyössä rakennettiin vaihtuvatilavuuksisen faasitasapainokennomittauslaitteiston prototyyppi. Kenno oli professori Dominique Richon'n suunnittelema. Käynnistyksen ja kokoamisen yhteydessä suoritettiin koeajoja, joilla tutkittiin ja testattiin kennon toimivuutta eri olosuhteissa.

3 Teoriaa

Tässä luvussa on käsitelty insinööriytyössä esiintyvien ilmiöiden ja aineominaisuuksien teoriaa.

3.1 Puhtaan aineen faasimuutokset

Faasi voidaan määritellä yhdeksi fysikaalisilta ja rakenteellisilta ominaisuuksiltaan homogeeniseksi alueeksi. Jokaisella aineella on vain yksi kaasufaasi. Heliumilla voi olla useampi kuin yksi nestefaasi, mutta useilla aineilla voi olla myös useita kiinteitä faaseja, kuten esimerkiksi hiilellä grafiitti ja timantti. Jäällä on ainakin 12 eri kiinteän olomuodon faasia. Molekyylien väliset sidokset ovat vahvimpia kiinteässä faasissa ja heikoimpia kaasufaasissa. Yksi syy tähän on se, että kiinteässä aineessa molekyylit ovat lähempänä toisiaan kuin kaasufaasissa. Molekyylien pieni välimatka saa molekyylit asettumaan toisinaan myös järjestelmällisesti muodostaen säännöllisiä kiderakenteita. Huomioitavaa on, että molekyylien väliset vetovoimat vaihtuvat hylkimisvoimiksi molekyylien välisen etäisyyden mennessä liian pieneksi. Vaikka molekyylit eivät pystyisi liikkumaan toistensa suhteen, ovat ne kuitenkin jatkuvassa värähtelyliikkeessä. Tämä värähtelyliike kasvaa

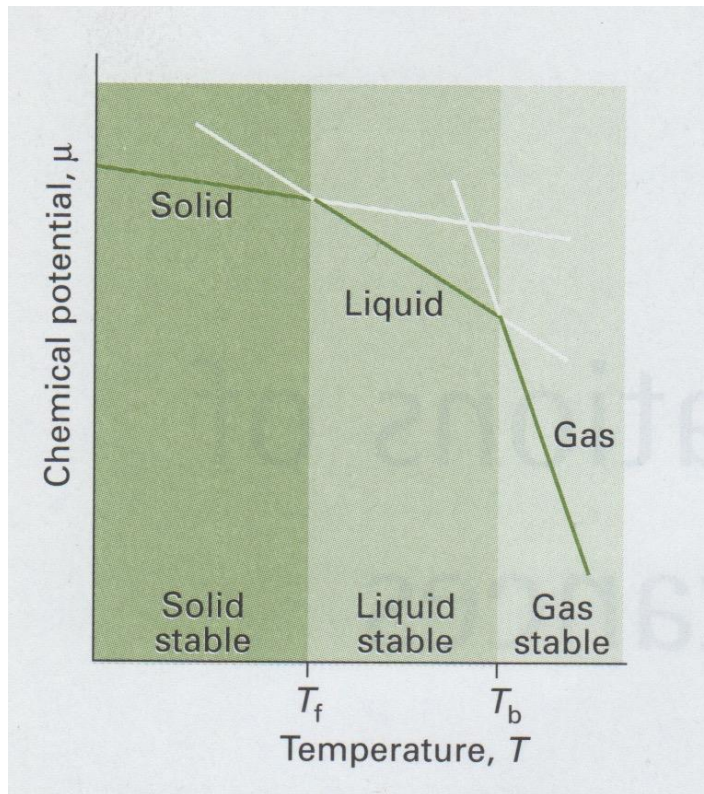
lämpötilan kasvaessa ja värähtelyliikkeen ansiosta molekyylien tai atomien väliset sidokset saattavat rikkoutua. Tämä tapahtuu aineen muuttuessa kiinteästä olomuodosta nesteeksi tai suoraan kaasuksi. [1, s. 64; 2, s.142; 3, s. 112–113]

Molekyylien etäisyydet nestefaasissa eivät ole huomattavasti suurempia kuin kiinteässä faasissa, mutta nestefaasissa molekyylit pääsevät liikkumaan vapaammin. Poikkeuksellisesti vedellä molekyylien etäisyydet pienenevät siirryttäessä kiinteästä faasista nestefaasin, toisin sanoen jään tiheys on pienempi kuin veden. Jos vesi käyttäytyisi kuin suurin osa aineista, jäätyisivät järvet talvella helposti umpeen. Jää vajoaisi järven pohjalle ja lopulta koko järvi saattaisi olla jäässä. Molekyylien väliset voimat ovat pienempiä nestefaasissa kuin kiinteässä faasissa, mutta silti huomattavasti suurempia kuin kaasufaasissa. [3, s.112–113; 4, s. 169–176]

Kaasufaasissa molekyylien etäisyydet ovat suuret eikä niillä ole tiettyä järjestäytynyttä rakennetta molekyylien kesken. Niiden liike on satunnaista ja ne törmäilevät jatkuvasti toisiinsa, sekä ympäristöönsä. Molekyylit ovat vuorovaikutuksessa toistensa kanssa pääasiassa törmäysten kautta. Molekyyleillä on runsaasti liike-energiaa, josta eroon pääseminen on edellytys molekyylien tarkemmalle järjestäytymiselle. [3, s.112–113]

Aineen faasin muuttumista toiseksi kutsutaan faasimuutokseksi ja siihen liittyy muutos entalpiassa. Toisin sanoen molekyylien tai atomien uuteen järjestäytymiseen liittyy usein energian sitoutumista faasiin, tai energian vapautumista. [1, s. 64; 2, s. 142]

Faasimuutos on spontaani tapahtuma tietyssä paineessa ja lämpötilassa. Aine pyrkii olemaan siinä faasissa, jonka kemiallinen potentiaali on pienin kyseisissä olosuhteissa (kuva 1). Kun käsitellään faasimuutoksia, on syytä ottaa huomioon faasimuutoksen termodynaaminen määritelmä sekä faasimuutoksen nopeus. Joissain tapauksissa termodynaamisen määritelmän mukaan faasimuutos tapahtuu, mutta muutoksen nopeus on niin hidas, ettei sillä ole käytännön merkitystä. Termodynamiikan mukaan timantit hajoavat normaaleissa olosuhteissa grafiitiksi, mutta muutos on hyvin hidas pienissä lämpötiloissa. [2, s.142]



Kuva 1. Olomuodon riippuvuus kemiallisesta potentiaalista lämpötilan funktiona [2, s.142]

3.2 Höyrynpaine

Höyrynpaine kertoo kuinka herkästi neste haihtuu. Höyrynpaine kasvaa lämpötilan kasvaessa, sillä nesteessä olevien molekyylien liike-energian kasvu edesauttaa molekyylien siirtymistä kaasufaasiin. Jos sylinterissä olevaan kaasuun kohdistetaan höyrynpainetta suurempi paine, alkaa höyry tiivistyä nesteeksi. Jos taas sylinterissä on nestettä ja sylinterin painetta lasketaan alle höyrynpaineen, alkaa neste höyrystyä kaasuksi. [1, s. 110–111; 2, s. 142]

3.3 Ideaali- ja reaalikaasut

Ideaalikaasuyhtälö kuvaa laajalla p-V-T asteikolla hyvin useiden kaasujen, kuten esimerkiksi heliumin käyttäytymistä. Kuitenkin esimerkiksi vedellä yli 1300 K asteen lämpötiloissa virherajoiksi tulee paineen ja tilavuuden suhteelle jo $\pm 10\%$. Ensimmäinen oletus

ideaalikaasulle on sen molekyylien massan esittäminen pistemäisinä. Todellisuudessa kaasuja ei voi puristaa niin kasaan mitä massan pistemäisyys antaisi olettaa. Toinen oletus ideaalikaasuyhtälölle on se, että molekyylit eivät ole keskenään vuorovaikutuksessa. Nämä kaksi asiaa merkitsevät vähemmän pienillä tiheyksillä, mutta kaasua kokoonpuristettaessa nämä asiat muuttuvat yhä merkittävämmiksi. [4, s.140–141]

3.3.1 Kaasun kokoonpuristuvuuskerroin

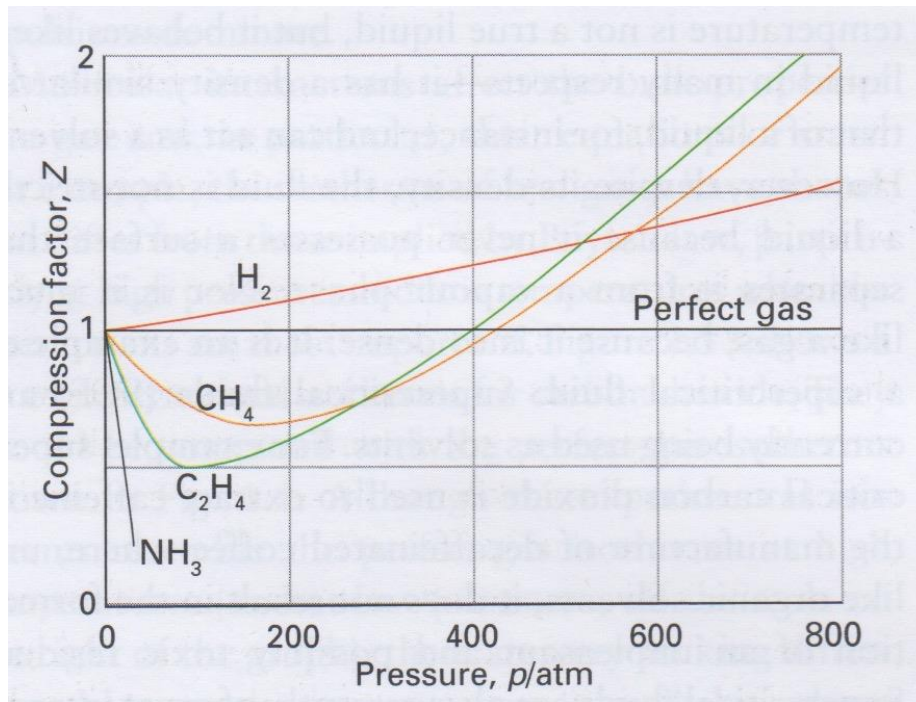
Yksi tapa kuvata kaasun poikkeavuutta ideaalikaasusta on kaasun kokoonpuristuvuus. Kaasun kokoonpuristuvuutta voidaan kuvata kokoonpuristuvuuskertoimella Z joka voidaan laskea kaavalla 1. [2, s. 31]

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (1)$$

Kaikilla kaasuilla $Z \approx 1$ pienillä tiheyksillä ja ideaalikaasulla $Z = 1$. Kaava 1 voidaan muuttaa ideaalikaasun tilanyhtälön muotoon: [2, s. 31]

$$pV_m = RT \rightarrow p \frac{M}{\rho} = p \frac{M}{m/V} = RT \rightarrow pV = \frac{m}{M} RT = nRT \rightarrow pV = nRT \quad (2)$$

Kuvassa 2. on esitetty kokoonpuristuvuuskertoimia muutamalle kaasulle paineen funktiona.



Kuva 2. Kaasujen kokoonpuristuvuuskertoimia paineen funktiona [1, s. 32]

3.3.2 Reaalikaasuyhtälöitä

Yksi yleisimmin käytössä oleva tilanyhtälö reaalikaasuille on van der Waalsin tilanyhtälö:

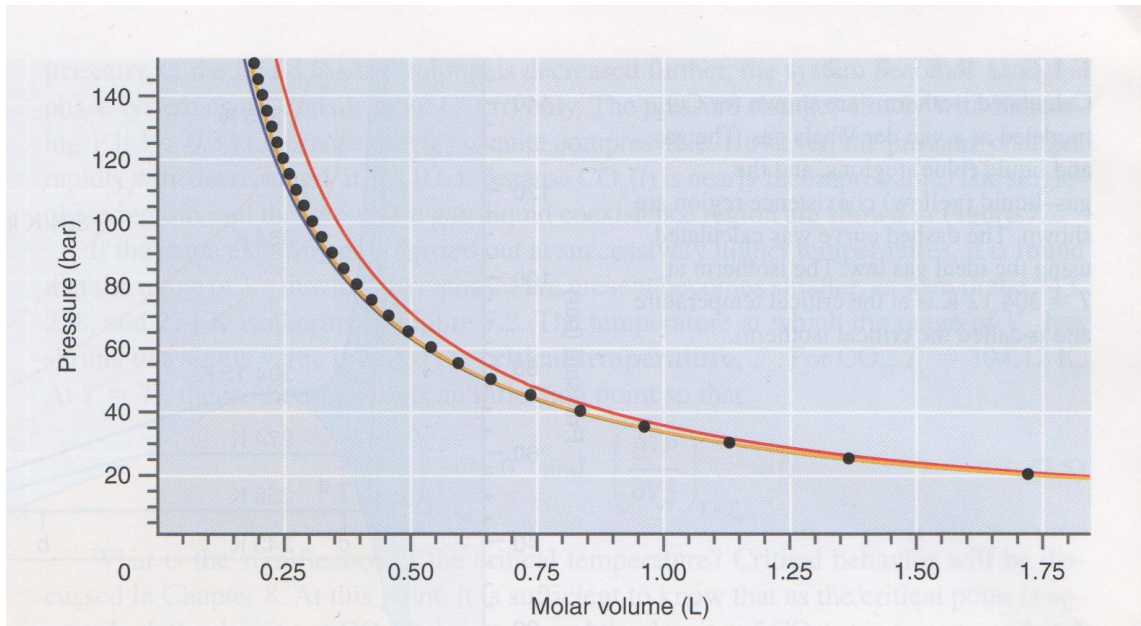
$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad (4)$$

Toinen hyödyllinen yhtälö on Redlich-Kwongin tilanyhtälö. Tilanyhtälön vakiot a ja b ovat eri arvoja kuin van der Waalsin tilanyhtälössä.

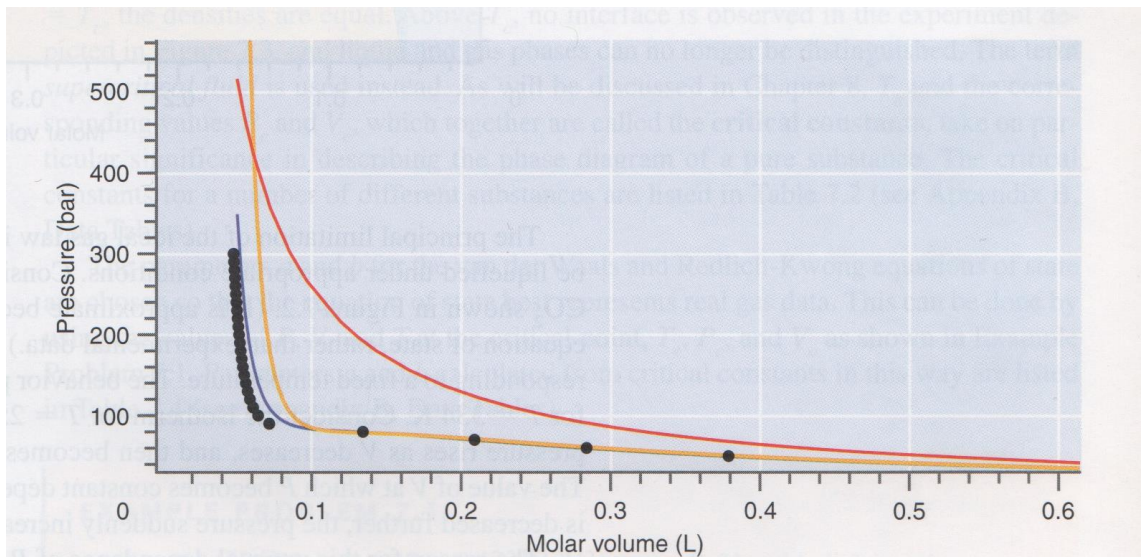
$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_m (V_m + B)} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{\sqrt{T} V (V + nb)} \quad (5)$$

Muita käytettyjä yhtälöitä ovat esimerkiksi Beattie-Bridgemanin tilanyhtälö sekä sarjakehitelmästä kehitetty tilanyhtälö. Sarjakehitelmä on tarkin tilanyhtälöistä, mutta se vaatii useampia tunnettuja vakioita. [1, s. 33; 4, s.150]

Kuvassa 3. ja 4. on esitetty hiilidioksidin CO_2 paine moolitilavuuden funktiona. Kuva 3. on lämpötilassa 426 K:ä ja kuva 4. lämpötilassa 310 K:ä. Kuvissa oleva punainen käyrä on ideaalikaasun tilanyhtälöllä laskettu, keltainen van der Waalsilla ja sininen Redlich-Kwongin yhtälöllä. Pisteet ovat kokeellisesti määritettyjä pisteitä. Kuten kuvasta 4. havaitaan, varsinkin pienemmillä lämpötiloilla ja pienemmillä moolitilavuuksilla (suuremmilla tiheyksillä) ideaalikaasun tilanyhtälö ei kuvaa hyvin todellisuutta.

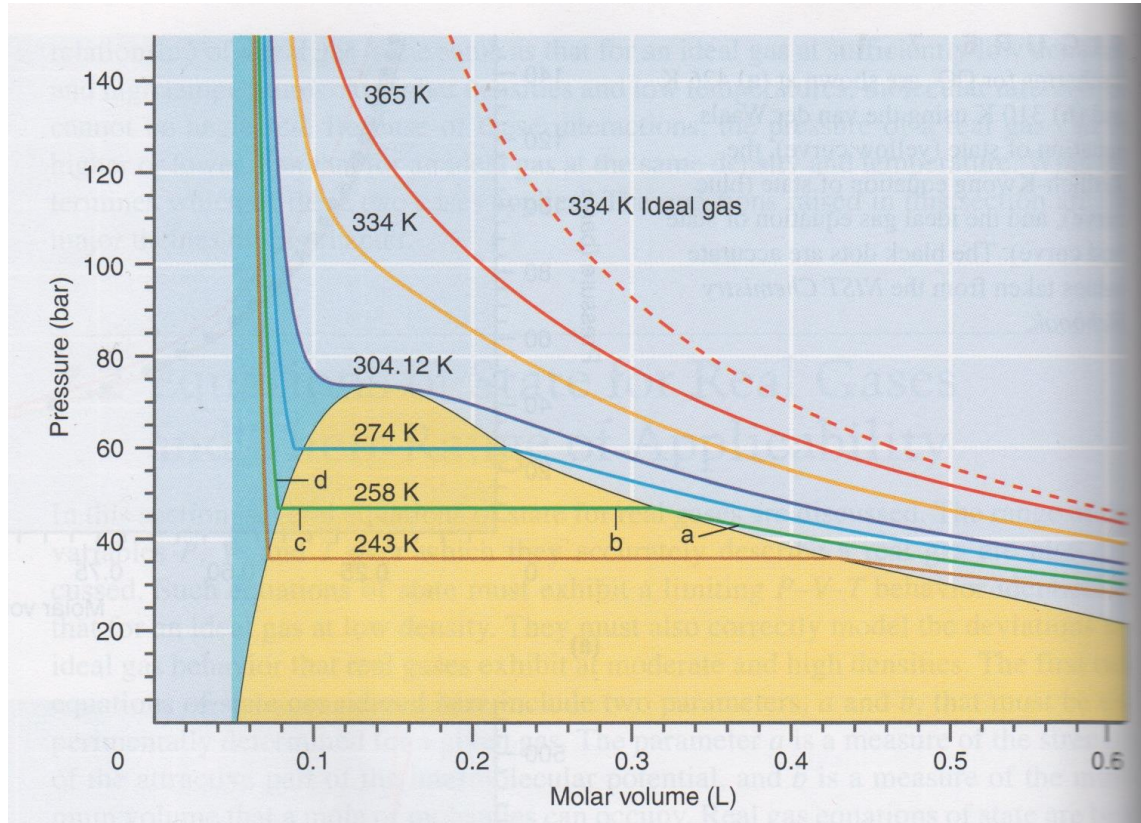


Kuva 3. Paineistettu hiilidioksidi moolitilavuuden funktiona lämpötilassa 426 K [4, s. 151]



Kuva 4. Paineistettu hiilidioksidi moolitilavuuden funktiona lämpötilassa 310 K [4, s. 151]

Tilanyhtälö ei kuvaa aineen käyttäytymistä tarkasti lähellä pistettä, jossa höyry pyrkii nesteytymään. Kuvassa 5. on esitetty hiilidioksidin paineen riippuvuus moolitilavuudesta eri lämpötiloissa van der Waals yhtälöllä.



Kuva 5. Van der Waalsin yhtälöllä laskettuja käyriä hiilidioksidille. [4, s. 152]

Kuvassa 5. on merkitty keltaisella värillä alue, jossa höyry ja kaasu ovat tasapainossa. Van der Waalsin yhtälö ei kuitenkaan kuvaa hyvin keltaista aluetta, koska tällä alueella todellinen yhtälö ei ole jatkuva. Van der Waalsin tilanyhtälö kuvaa hyvin vain tilanteita, joissa on kyseessä pelkkä höyryfaasi. Jos kuvaajan tilannetta tarkastellaan sylinterissä, jonka tilavuutta muutetaan männän avulla, kohdassa a on pelkkää kaasua, kohdassa d on pelkkää nestettä sekä pisteestä b pisteeseen c neste ja kaasu ovat tasapainossa toistensa kanssa ja tilavuutta saadaan pienennettyä ilman että paine muuttuu. Toisin sanoen, keltaisella alueella mäntää voidaan painaa sisään voimalla, joka on vakio. Tätä painetta kutsutaan aineelle tietyssä lämpötilassa ominaiseksi höyrinpaineeksi. Jos kaasua tarkkaillaan sylinterissä, alkaisi kaasu tiivistyä nesteeksi saavuttaessa keltaiselle alueelle lähellä pistettä a. Tummansinisen ja keltaisen alueen rajalla sylinterissä olisi jäljellä enää pelkkä nestefaasi. Kun kaasua puristetaan riittävästi ja kun kaasumolekyylit pääsevät tarpeeksi lähelle toisiaan, alkavat molekyylien väliset vuorovaikutukset vetää

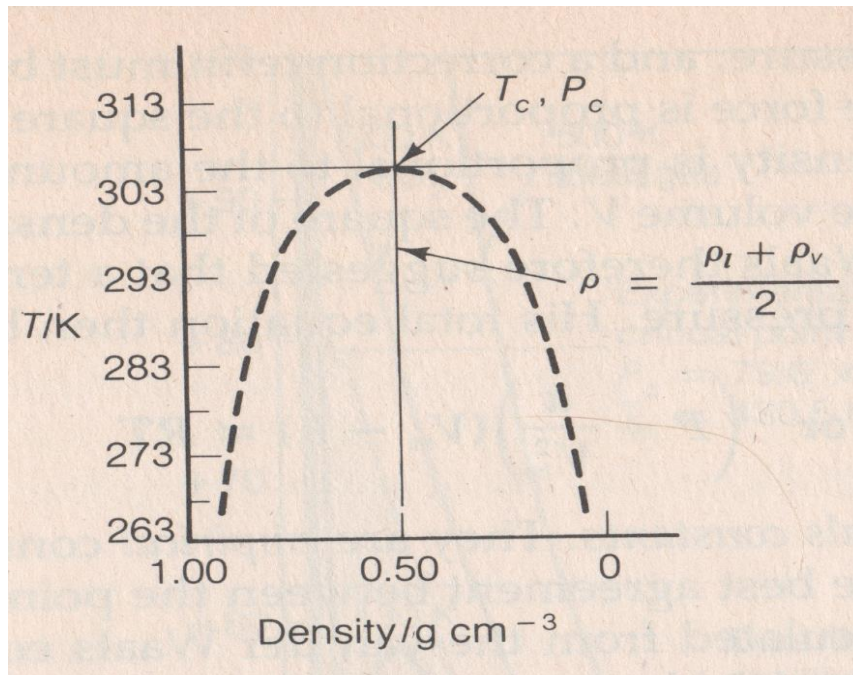
molekyylejä toisiaan kohti ja kaasu alkaa tiivistyä nesteeksi. Kuvaajan vaakasuoralla osuudella etäisyydet osuuden päätepisteisiin ovat verrannollisia sylinterissä olevan kaasun ja nesteen määrään. Kun päästään tummemman siniselle alueelle ja pisteeseen d, paine nousee hyvin voimakkaasti puristettaessa. Molekyylit ovat jo lähellä toisiaan ja puristettaessa ne alkavat vastustamaan kokoonpuristumista. Tumman sinisellä alueella kaasu on nesteytynyt ja nesteet puristuvat huomattavasti huonommin kasaan kuin kaasut molekyyliden välisten vuorovaikutusten takia. [1, s. 30; 4, s. 151–154; 5, s. 27]

Kuvassa 5 keltaisen alueen ja sitä sivuavan 304,12 K käyrän sivuamispisteessä on hiilidioksidille ominainen kriittinen piste. Tämän pisteen painetta kutsutaan kriittiseksi paineeksi P_c ja lämpötilaa kriittiseksi lämpötilaksi T_c . Aineen puristaminen nesteeksi ei ole mahdollista lämpötiloilla $T > T_c$. [1, s. 31; 4, s. 151–154]

3.3.3 Kriittisen pisteen määrittämisestä

Yleensä kriittisen pisteen tarkka määrittäminen visuaalisesti on hankalaa. Tällöin voidaan käyttää oletusta, että puhtaan aineen keskimääräinen tiheys ρ_{avg} on lämpötilan lineaarinen funktio:

$$\rho_{avg} = \frac{\rho_l + \rho_v}{2} \tag{6}$$

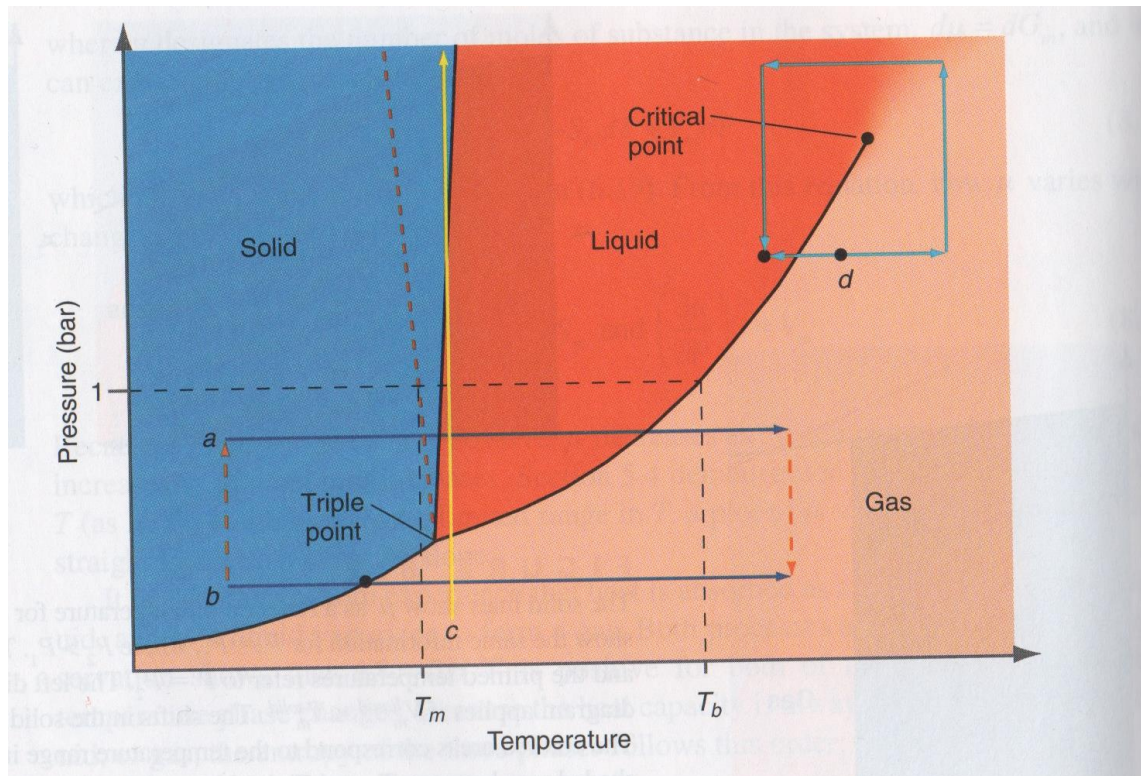


Kuva 6. Kriittisen pisteen määrittäminen höyryn ja nesteen tiheyden avulla. [5, s. 29]

Kuvasta 6. nähdään, että kriittisen lämpötilan määrittäminen kuvaajan avulla on suhteellisen helppoa. Mitataan nesteen ja kaasun tiheyksiä ja arvioidaan muodostuvan paraabelin huipun sijainnin perusteella aineen kriittinen piste. [5, s. 28–29]

3.3.4 p-T faasidiagrammi

Puhtaassa aineessa voi olla yhtä, kahta tai kolmea faasia samanaikaisesti tasapainossa. Kuvassa 7. on esitetty p-T faasidiagrammi. p-T faasidiagrammi osoittaa, missä olomuodossa aine on tietyssä lämpötilassa ja paineessa. p-T faasidiagrammi on helppolukuinen ja siksi sitä käytetään usein havainnollistamaan faasitasapainoja. Höyryn ja nesteen alueen välisellä viivalla nämä kaksi faasia ovat tasapainossa. Höyry-neste-tasapainokäyrä kuvaa aineen höyrynpainetta lämpötilan funktiona. Kun seurataan kuvaajassa neste- ja höyryfaasin rajoittamaa käyrää ja nostetaan painetta, sekä lämpötilaa, muodostuvan kaasun tiheys kasvaa nopeammin kuin sen kanssa tasapainossa olevan nesteen, sillä kaasu on kokoonpuristuvampi. Kriittisessä pisteessä kaasun tiheys saavuttaa nesteen tiheyden ja neste- ja kaasufaasin rajapinta häviää ja lopulta katoaa. Kriittistä pistettä korkeammilla paineen ja lämpötilan arvoilla esiintyy vain yksi faasi, jota kutsutaan ylikriittiseksi fluidiksi. Tämä fluidi saattaa olla huomattavasti tiheämpää kuin tunnettujen kaasujen tiheydet kriittisen pisteen alapuolella. [2, s.33, 142; 4 s.169–176]



Kuva 7. p-T faasidiagrammi. [4, s.170]

3.3.5 Neste-kaasu tasapainokäyrän määrittäminen p-T koordinaatistossa

Yksi menetelmä laskea tiettyä lämpötilaa vastaavia höyrynpaineita p-T koordinaatistoon on käyttää Antoine'n yhtälöä:

$$\log_{10} p_{vap} = A - \frac{B}{T+C-273.15} \quad (7)$$

A, B ja C ovat kokeellisia kirjallisuudesta löytyviä ainekohtaisia arvoja. Antoine'n yhtälö toimii luotettavasti vain tietyllä paineskaalalla. Antoine'n yhtälöä ei pitäisi koskaan käyttää ilmoitetun paineasteikon ulkopuolella. [6, ch. 7.4, s. 232]

Kun halutaan tietoa aineen höyrynpaineista Antoine'n yhtälön salliman paineasteikon ulkopuolella, tulee käyttää muita mahdollisia yhtälöitä. Tähän tarkoitukseen sopii esimerkiksi Wagnerin yhtälö (yhtälöstä on muitakin versioita, vakioita lisätessä tulee tarkistaa mihin yhtälöön ne pitää sijoittaa): [6, ch. 7.5, s. 233]

$$\ln p_{vap} = (a\tau + b\tau^{1,5} + c\tau^{2,5} + d\tau^5)T_r \quad (8)$$

Missä:

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$\tau = 1 - T_r$$

[7]

tai toisessa muodossa:

$$\ln p_{vap} = \ln p_c + \frac{T_c}{T} (a\tau + b\tau^{1,5} + c\tau^{2,5} + d\tau^5) \quad (9)$$

Missä:

$$\tau = 1 - \frac{T}{T_c}$$

[6, ch. 7.4, s. 721]

Wagnerin yhtälö kehiteltiin kuvaamaan typen ja argonin höyrynpaineen käyttäytymistä koko skaalalla, josta mittaustuloksia oli saatavilla. Kyseinen yhtälö kuvaa hyvin aineiden höyrynpaineen käyttäytymistä koko nestefaasin alueella, mikäli vakiot a, b, c ja d ovat saatavilla. [6, ch. 7.5, s. 233]

Kaava 10. on Wagnerin yhtälön muoto, joka kuvaa hyvin n-heksaanin höyrynpaineita.

$$\ln p_{vap} = \ln p_c + \frac{T_c}{T} (c_1\tau + c_{1,5}\tau^{1,5} + c_2\tau^2 + c_3\tau^3 + c_4\tau^4) \quad (10)$$

$$\tau = 1 - \frac{T}{T_c}$$

[8]

3.3.6 Ylikriittiset fluidit

Liuottimen ominaisuudet vaikuttavat saantoon ja reaktion selektiivisyyteen. Kun ylikriittistä fluidia käytetään liuottimena, saadaan enemmän parametreja, joilla voidaan säädellä kemiallista reaktiota. Ylikriittisen fluidin ominaisuudet ovat yhdistelmä kaasumaisen ja nestemäisen olomuodon ominaisuuksista. Ylikriittinen fluidi ei ole neste, mutta sen tiheys on lähellä nesteen tiheyttä. Korkeasta tiheydestä johtuen kiinteiden aineiden liukoisuus on korkea. Ylikriittiseen fluidiin liuenneiden aineiden diffuusio on korkeampi kuin nesteessä. Ylikriittisen fluidin viskositeetti on pienempi kuin nesteellä, mikä taas nopeuttaa aineensiirtoa ja kasvattaa reaktionopeutta. Jotkin kaasut ovat helppoliukoisempia ylikriittiseen fluidiin. Ylikriittisillä liuottimilla yritetään korvata esimerkiksi ympäristölle erityyppisiä haitallisia freoni-yhdisteitä. Ylikriittisen fluidin tiheyttä voidaan varioida. Yleisenä nyrkkisääntönä voidaan ajatella, että liukoisuus on tiheyden eksponenttifunktio, joten pienellä paineen lisäyksellä saattaa olla suuri merkitys liukoisuuteen. [1, s. 31, 116; 4, s. 185–186]

Yksi käytetyin liuotin on ylikriittinen hiilidioksidi CO_2 . Hiilidioksidin kriittinen piste on melko helposti saavutettavissa, $P_c = 73,74$ bar ja $T_c = 304$ K. Lisäksi hiilidioksidi on helposti saatavissa ja edullista. Näiden syiden vuoksi hiilidioksidin käyttö ylikriittisenä fluidina on melko yleistä. Ylikriittisen hiilidioksidin käyttökohteita listattu alla:

- Myrkyllisten orgaanisten liuottimien korvaus elintarviketeollisuudessa.
- Kofeiinin poistaminen kahvista.
- Kromatografia.
- Hedelmien ja siementen uutsovellukset.

[1, s. 31; 2, s. 145; 4, s.185_186; 9; 10]

Veden kriittisen pisteen saavuttaminen vaatii enemmän energiaa kuin hiilidioksidin. ($P_c = 220,64$ bar ja $T_c = 647$ K) Ylikriittistä vettä voidaan käyttää myös poolittomana liuottimena olosuhteissa, joissa orgaaniset liuottimet hajoaisivat. Sillä voidaan esimerkiksi puhdistaa likaantunutta pohjavettä. Ylikriittinen vesi on voimakkaasti hapettavaa, mikä rajaa sen käytettävyyttä sekä käyttökohteita. [1, s. 31, 116; 2, s. 185–186; 4, s.185–186]

Ylikriittisistä fluideista on myös tehty paljon tutkimustyötä. Tutkimuksen mukaan ylikriittisellä fluidilla saattaisi olla ns. "Widom-line" jonka toisella puolella ylikriittisen fluidin ominaisuudet muistuttavat nesteen ominaisuuksia ja toisella puolella kaasun ominaisuuksia [11].

4 HAZOP

Laitteiston käyttämiselle laadittiin pieni HAZOP riskienarviointi. HAZOP laadittiin, jotta voitaisiin pienentää käyttöön ja käyttöönottoon liittyviä riskejä. Laitteistossa on tarkoitus tutkia aineita suhteellisen korkeissa lämpötiloissa ja paineissa. Tällöin laitteen operointiin saattaa liittyä tiettyjä riskejä kuten esimerkiksi tulipalovaara ja räjähdys.

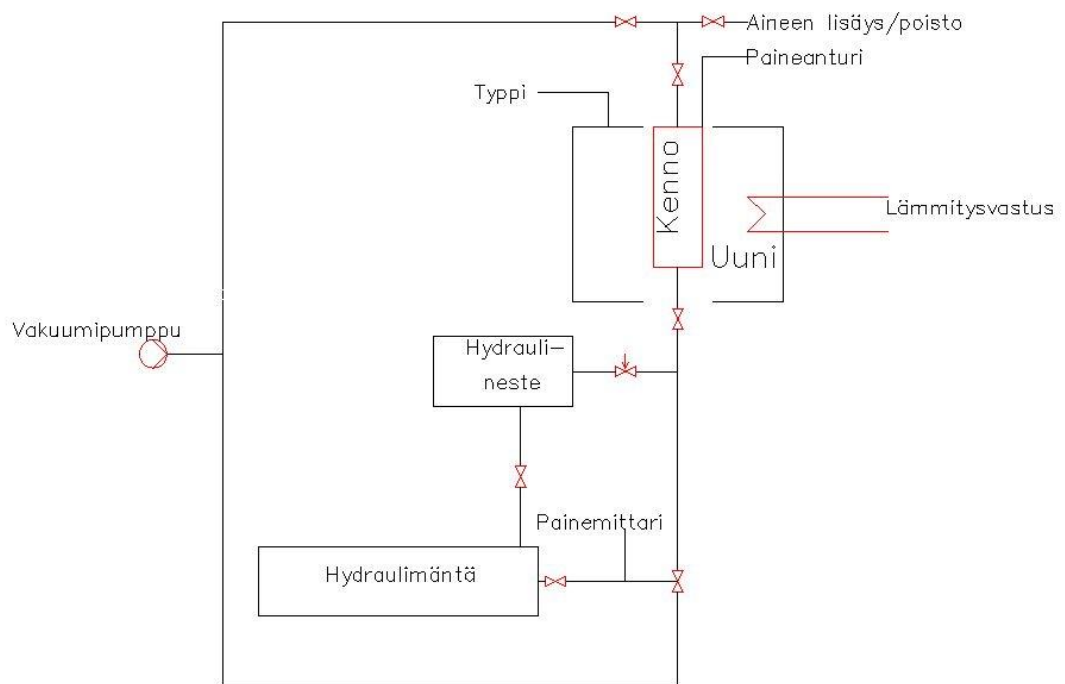
HAZOP on yksi eniten käytettyjä riskienarviointimenetelmiä prosessiteollisuudessa. Yleensä HAZOP:n suorittaa siihen määrätty pieni työryhmä. [12]

HAZOP:n laatimisessa käytettiin muuttujina painetta, lämpötilaa ja typen virtausta. Liitteessä 1. HAZOP:n riskinarviointi.

HAZOP:n tekemisen jälkeen havaittiin, että laitteiston kokoamisessa ja käytössä tulisi kiinnittää suurta huomiota tulipalo- ja räjähdysriskiin. Riski aiheutuu korkeista lämpötiloista, uunin lämmitysvastuksesta sekä tutkimuksissa käytettävistä mahdollisesti herkästi syttyvistä nesteistä ja kaasuista.

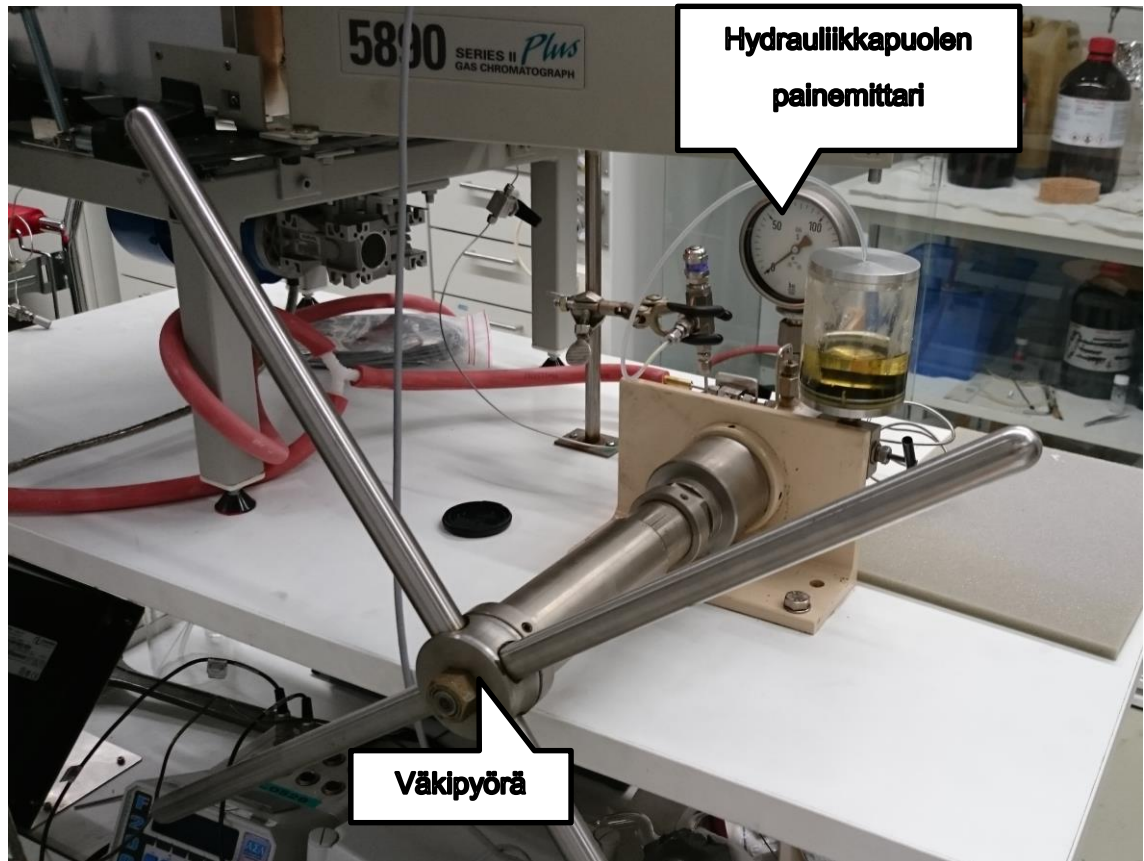
5 Laitteiston esittely

Laitteisto koostui kolmesta peruskomponentista: hydraulikkapuolesta, muuttuvatilavuuksisesta sylinterin muotoisesta kennosta ja uunista. Kuvassa 8 on esitetty laitteiston PI-kaavio.

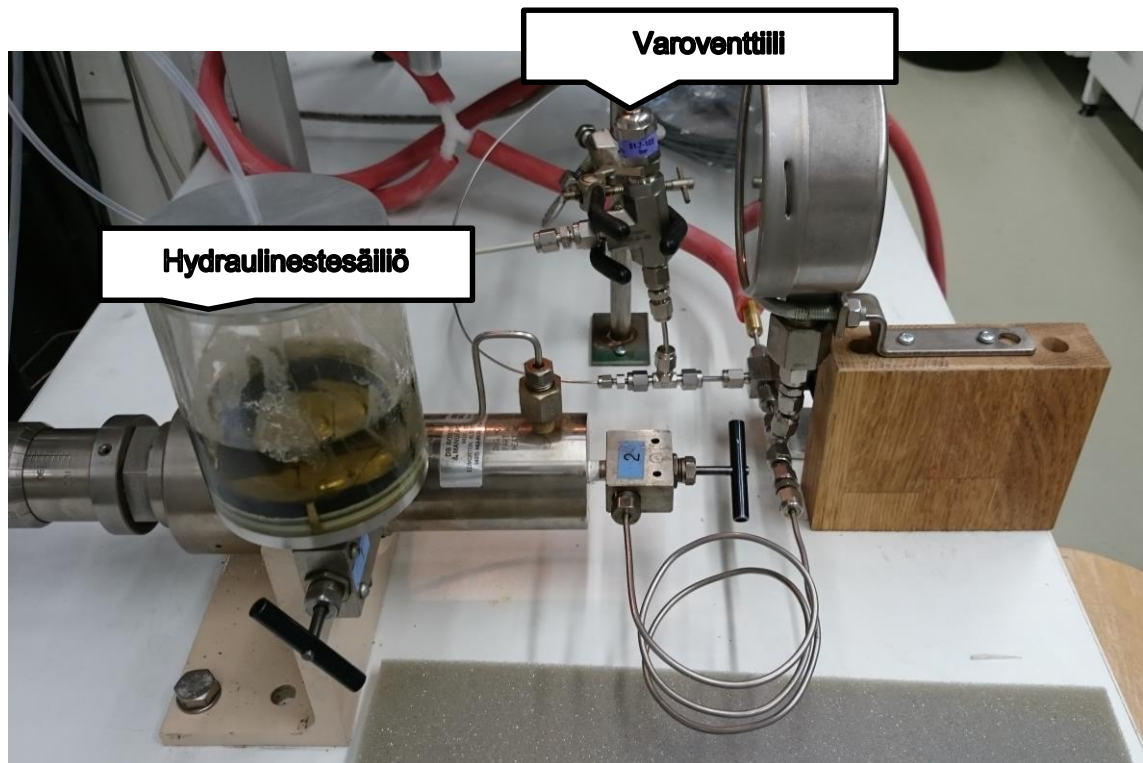


Kuva 8. PI-kaavio laitteistolle.

Hydrauliikkapuolella painetta lisätään väkipyörään kytketyn männän avulla. Tämä paine välitetään hydrauliikkaputkien ja venttiilien avulla kennoon ja kennon sylinterin sisällä olevaan mäntään. Hydraulinesteen aiheuttama paine liikuttaa mäntää ja vaikuttaa kennon sisällä olevaan tilavuuteen sekä paineeseen. Hydrauliikkapuolta on esitelty kuvissa 9. ja 10.

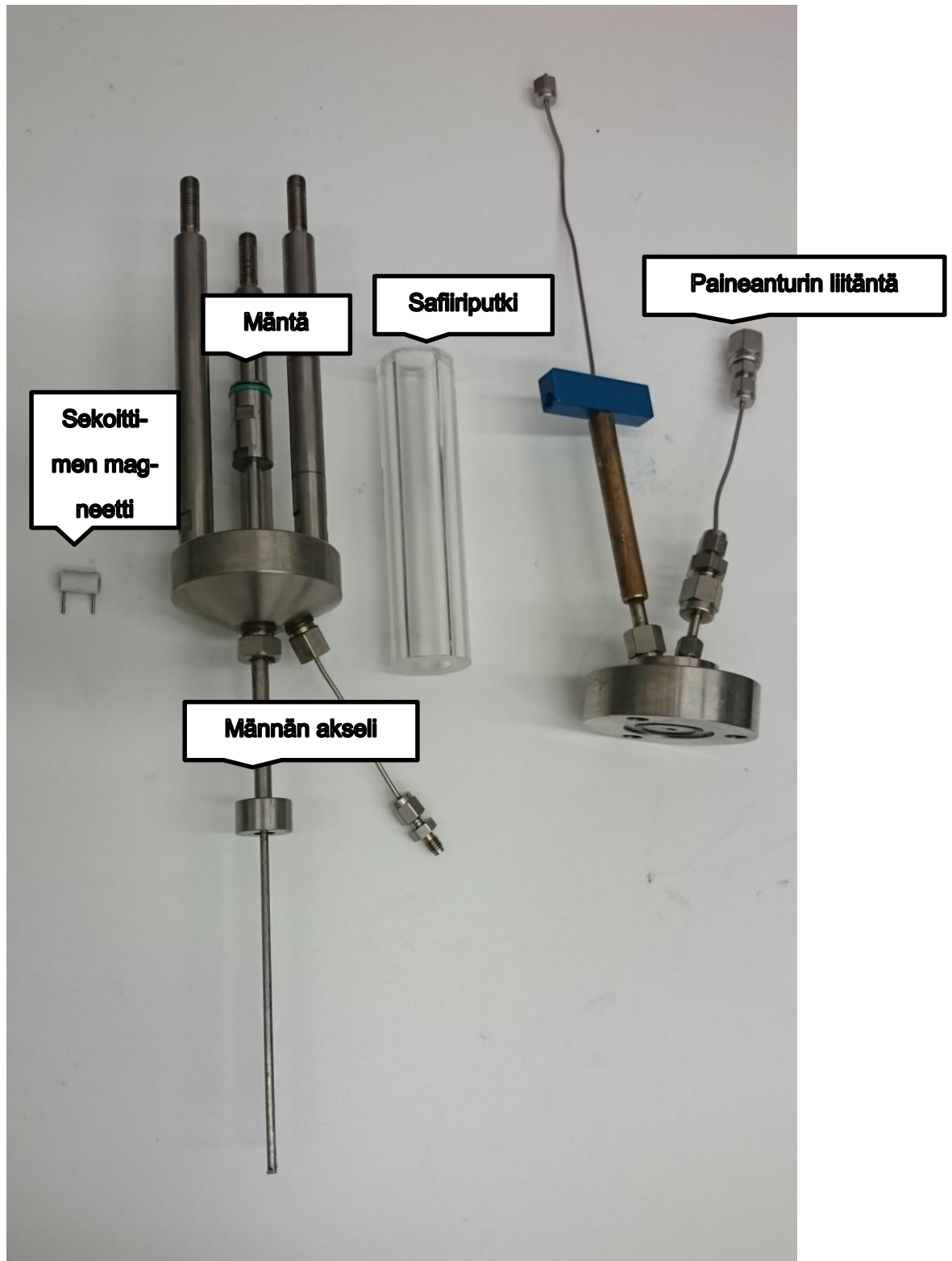


Kuva 9. Kennon hydrauliikkapuolen väkipyörä, jolla lisätään hydrauliikan painetta.



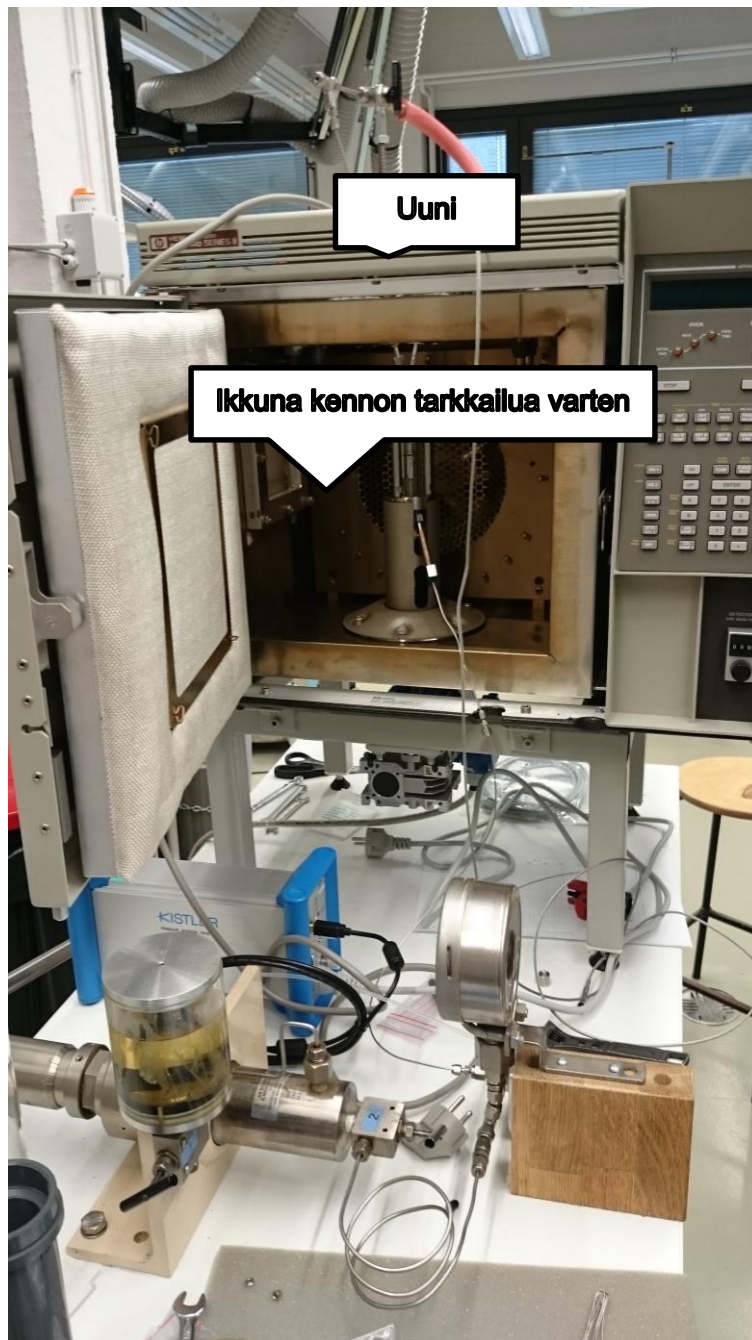
Kuva 10. Kennon hydraulikka puolen putkikytkennät. Kuvassa näkyy lilakorkkinen järjestelmään asennettu varoventtiili.

Itse kenno koostuu liikkuvasta männästä, sekoittimesta ja antureista. Antureina on painanturi ja lämpötila-anturi. Lämpötila-anturi liitettiin kanteen porattuun koloon. Avattu kenno on esitelty kuvassa 11.

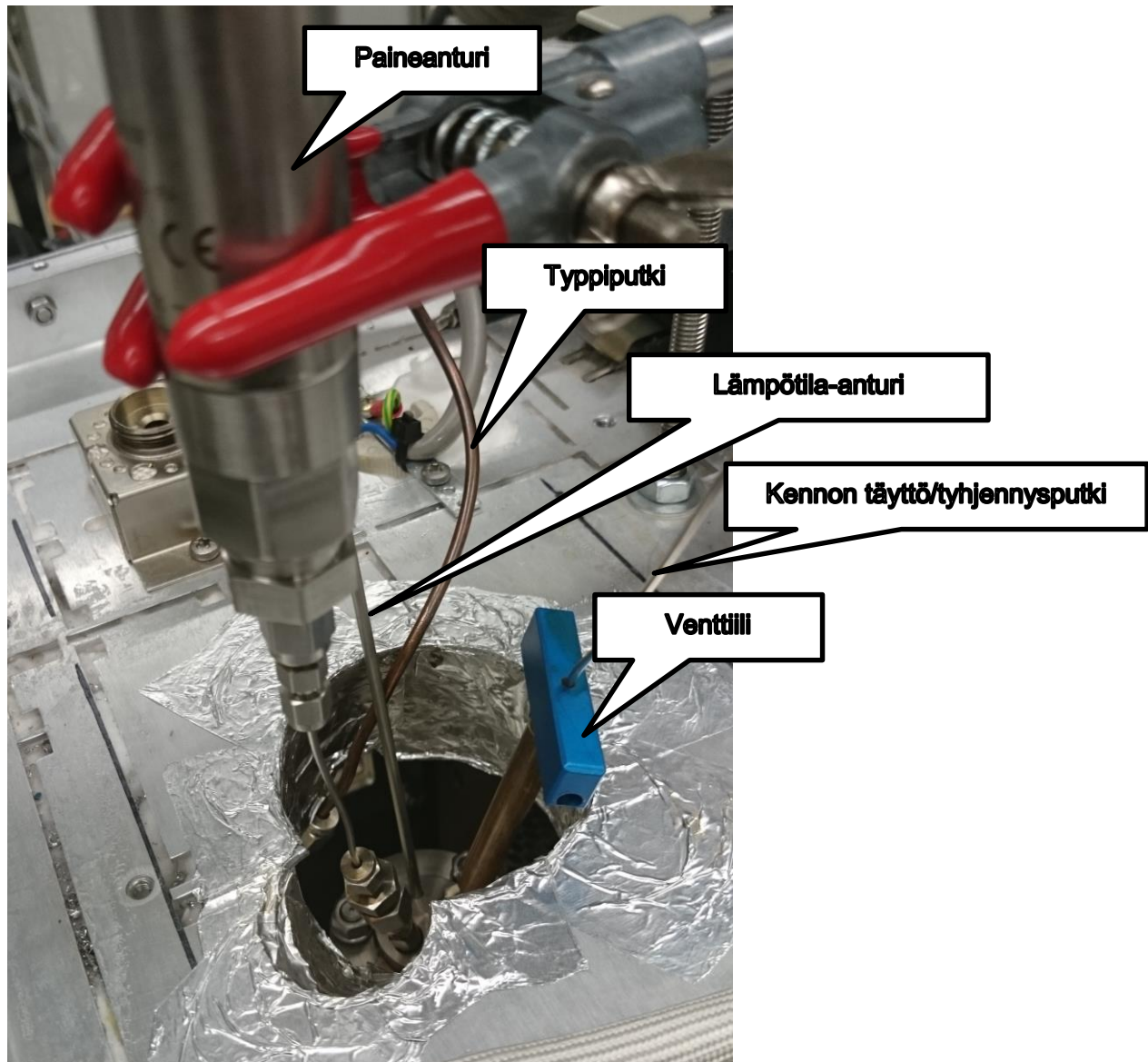


Kuva 11. Avattu muuttuvatilavuuksinen faasitasapainokenno.

Kenno on sijoitettu uunissa olevaan telineeseen. Uunin pohjaan on sijoitettu sekoittimen moottori, joka sekoittaa kennon sisällä olevaa ainetta männän päässä olevan magneettisekoittimen avulla. Uunissa on ikkuna, josta voi tarkkailla läpinäkyvän kennon sisällä tapahtuvaa tilavuuden muutosta, sekä faasimuutoksia. Uuniin on kytketty typpikaasun syöttöputki, joka pienentää tulipaloriskiä. Uuni näkyy kuvassa 12 ja uunin katossa sijaitsevan aukon läpiviennit kuvassa 13.



Kuva 12. Kuva laitteistosta.



Kuva 13. Unin päällä oleva läpivienti ja siitä vedetyt liittännät ennen mittausta varten tehtävää tiivistystä.

Luettelo mittauslaitteistossa käytetyistä laitteista:

- Canon Eos 5D kamera
- sekoittimen Invertteri Invertek Drives IP 66/Nema 4X
- sekoittimen moottori Bevi ja Varvel-liitin.
- uunina käytetty 5890 Series II Plus Gas Chromatograph
- F200 Tempcontrol Precision Thermometer Automatic Systems Laboratories ja anturina Pt100
- paineanturi GE Unik 5000 Pressure Sensor PMP 50G6-TD-A3-CA-HO-PA
- paineanturin signaalin käsittelyssä Omron K3GN-PDC-FLK DC24V 60W.

6 Käyttöönotto

Osa laitteistosta oli jo asennettu ennen insinööryön aloittamista. Kenno oli rakennettu testauskuntoon ja uuniin oli valmistettu teline kennoa varten. Laitteiston hydrauliiikka-puolta oli myös valmisteltu. Tässä osiossa kuvataan vaiheittain laitteiston testaamista ja kokoamista.

Käyttöönotto aloitettiin hydrauliiikan painepuolen varoventtiilin asennuksella. Varoventtiilin tehtävä oli estää paineen nouseminen liian korkeaksi. Varoventtiili säädettiin aukeamaan noin 100 bar paineessa. HAZOP-riskinarvioinnissa tehtyjen havaintojen perusteella mahdolliset liian korkean paineen aiheuttamat vaaratilanteet tulisi minimoida.

Kun kennoon lisättiin ensimmäisen kerran n-heksaania, huomattiin männän tiivisteiden vuotavan. n-heksaani valui männän alapuolelle hydraulitilaan ja o-rengas piti vaihtaa tiiviimpään. Samalla männän ja safiiriputken kitka hieman kasvoi.

Kun n-heksaania yritettiin ensimmäisen kerran puristaa varoventtiilin aukeamispisteeseen asti, huomattiin paineen kasvavan hydraulipuolella 100 bar:iin, mutta mäntä ei liikunut. Kennoon tuleva hydrauliiikkaputken sisähalkaisija ja venttiilin sisähalkaisija olivat hyvin pieniä ja oletettiin putken olevan herkkä tukoksille ja vastustavan viskoosisen hydraulinesteen virtausta. Kennolle tuleva hydrauliikkaputki vaihdettiin ja venttiili korvattiin palloventtiilillä.

Painetta nostettiin sylinterissä olevan n-heksaanin kanssa ja kokeiltiin myös uunin toimintaa. Uunin yläosaan olevaan aukkoon kytkettiin putki typen syötölle. Uunia tiivistettiin läpivientien kohdalta. Kennoon asennettuun painemittariin oli saatu tarvittavat osat ja mittari asennettiin toimintakuntoon. Mäntä liikkui hyvin ylös ja kennosta puristettiin ylimääräinen ilma pois HAZOP-riskinarvioinnissa havaituista turvallisuussyistä. Sylinterissä oleva liika ilma aiheuttaa riskitekijän, sillä n-heksaani reagoi voimakkaasti hapen kanssa paineen ja lämpötilan noustessa. Venttiili suljettiin ja tämän jälkeen puristettiin nestettä. Kenno alkoi vuotaa kennon ja hydrauliputken välisestä liitoksesta, joka saatiin kuitenkin tukittua kiristämällä liitoksen mutteria. Tämän jälkeen hydraulineistettä alkoi vuotaa männän akselin ja kennon rungon välistä. Tähänkin vuotoon riitti liitoksien kiristys. Paine saatiin nostettua varoventtiilin aukeamispisteeseen ja kenno vaikutti tiiviiltä. Mäntä oli kuitenkin jumittunut eikä suostunut palautumaan ala-asentoon. Huomattiin, että painemittaus ei onnistu kyseisellä menetelmällä luotettavasti ja menetelmää tulisi vaihtaa. Kyseinen Kistler-piezokideanturi ei soveltunut staattisen paineen mittaukseen. Kiteen jännite alkoi laskea, kun paine pysyi pitkään samana ja tämä pienensi painemittarin ilmoittamaa painelukemaa. Lämpötilamittaus kennolle osoittautui toimivaksi.

Uutta paineanturia testattiin vertaamalla sen lukemia kalibraattorin lukemiin. Kennoon kytkettiin paineanturi ja kalibraattorin paineanturi. Kennoon syötettiin typpeä korkeassa paineessa. Uuden paineanturin huomattiin olevan voimakkaasti lämpötilariippuvainen. Anturi asennettiin pidemmän putken päähän kennosta, ettei anturi pääsisi lämpenemään niin voimakkaasti kennoa lämmitettäessä. Männän akselille asennettu uuden tyyppinen tiivisteratkaisu toimi hyvin hetken aikaa, mutta alkoi vuotaa, kun lämpötilan ja paine nousi korkeaksi kalibrintimittauksissa. Pidemmän putken vaihtamisesta paineanturin ja kennon välille oli hyötyä, mutta ei riittävästi. Päätettiin vaihtaa paineanturille menevä putki pienempään, sillä lämmönjohtuminen on pienempää, kun pienennetään väliaineen poikkipinta-alaa. Uusi ohuempi putki paransi tilannetta.

Uusi mittaussarja suoritettiin 150 °C lämpötilassa. Kalibraattorin ja paineanturin mittauserojen eroavaisuutta mitattiin ajan funktiona. Huomattiin, että lämmönjohtuminen vaikuttaa edelleen painemittareiden lukemien erotukseen. Painemittareiden erotus kasvoi ajan funktiona. Uunin katossa olevan reiän peittämiseen kokeiltiin uutta tapaa käyttäen apuna alumiiniteippiä ja pientä palaa erityistä vaahtomuovia. Kyseinen tapa toimi huomattavasti paremmin. Paineanturin lämpenemistä kokeiltiin ehkäistä myös puhaltamalla paineanturille menevää putkea paineilmalla.

Kennon männän akselille selvitettiin muita tiivistevaihtoehtoja ja todettiin, että pysytään toistaiseksi o-renkaassa. Mittauksissa käytetyillä tiivisteillä päästiin vain 200 °C suuruisiin lämpötiloihin. Laitteistolla on käyttöönoton ja testauksen jälkeen tarkoitus päästä vielä korkeampiin lämpötiloihin, joten kennoon tilattiin lämpöä paremmin kestävä tiivistemateriaalit.

Kennolla testattiin n-heksaanin höyrynpaineita eri lämpötiloissa. Samalla testattiin, kuinka nopeasti laitteisto asettuu tasapainoon uunin lämpötilan vaihtamisen jälkeen. Koikeita, testejä ja mittausten tuloksia kuvataan tarkemmin tulosten tarkastelussa. Akselin ja männän välinen tiiviste alkoi hetken toimimisen jälkeen vuotaa. Männän tiiviste tuntui jälleen pitävän, kun tiivisteeseen mutteria kiristettiin, mutta samalla männän liike vaikeutui. Hydraulilaitteistolla männän puristaminen ei ole ongelma vaikka männän liike vaatisikin huomattavasti voimaa, mutta mikäli mäntää haluaa palauttaa kesken mittauksen takaisin ala-asentoon pelkän höyrynpaineen avulla, joustava liike olisi suositeltavaa. Muussa tapauksessa mittaukset hidastuisivat merkittävästi, jos ennen männän palauttamista ala-asentoon pitäisi aina odottaa, että uuni ja kenno jäähtyvät riittävästi. Tämän jälkeen kenno olisi taas lämmitettävä takaisin samaan tai seuraavaan mittaustilavuuteen. Männän kiskominen käsin kuumalta kennolta ei onnistu eikä kennoa uskalla jäähdyttää liian nopeasti, ettei safiiriputkeen synny suuria jännitystilajoja eri materiaalien lämpölaajenemiskertoimien suhteen. Männän tiivisteeseen pitäminen saattaa muodostua tasapainotteeksi männän liikkeen ja tiivisteeseen tiiveyden välillä.

Laitteistoon kytkettiin kamera, jolla voitiin ottaa kuvia kennosta uunin ikkunan kautta. Kamera asennettiin jalustalle ikkunan eteen ja siinä päätettiin käyttää ajastavaa laukaisua kameran heilumisen vähentämiseksi. Kamera mahdollistaa kennon tilavuuden ja sitä kautta tilavuudesta riippuvien suureiden arvioinnin mittauksissa. Lisäksi kameralla voidaan tallentaa kennossa tapahtuvia ilmiöitä. Kamera tarkennettiin manuaaliasetuksilla, jotta kuva saatiin riittävän tarkaksi. Kennon ikkunan lasit irrotettiin ja putsattiin.

Otetut kuvat käsiteltiin erillisellä avoimen lähdekoodin ohjelmalla nimeltä Imagej. Ohjelman mittakaava kalibroidaan kuvassa olevalla ennalta tiedetyllä kalibrointietäisyydellä. Menetelmästä lisää osiossa, jossa käsitellään mittausten suoritusta. Kennossa olevan safiiriputken vieressä olevaan putkeen työstettiin kaksi lovea ja niiden välimatka mitattiin kuvankäsittelyohjelman kalibrointia varten.

Mittauksia suoritettiin kameran kanssa. Mittauksissa määritettiin korrelaatio kennon männän asennolle ja kennon tilavuudelle. Jatkossa kuvia käsittelemällä saatiin kuvasta männän positiota katsottaessa arvioitua kennon sisällä oleva tilavuus. Männän asennon ja tilavuuden korrelaation löytämisen jälkeen kennon testaamista jatkettiin n-heksaanin kuplapistemittausten muodossa.

Kuplapistemittauksen jälkeen kennoon tilatut paremmin lämpötilaa kestävä tiivisteet saapuivat ja kokeiltiin korkeampia lämpötiloja ja määritettiin n-heksaanin kriittinen piste. Tämä suoritettiin lyhyessä mittaussarjassa projektin ja insinööriyön tiukan aikataulun puitteissa ja keskityttiin lähinnä vain ilmiön tarkkailuun, eikä suoritettu useita toistoja itse paine- ja lämpötila-arvojen tarkempaa tarkkailua varten. Uudet korkeampia lämpötiloja kestävä tiivisteet näyttivät toimivan hyvin ja vuoto-ongelmia ei enää esiintynyt edes korkeissa paineissa lämmitetyillä uunilla. Aikaisemmat vuoto-ongelmat, varsinkin männän akselin tiivisteessä, saattoivat siis johtua edellisten tiivisteiden tiiviyden huonontumisesta lämpötilaa nostettaessa. Laitteistoon oli tilattu uusi paineanturi, jota ei pystytty ottamaan käyttöön itse insinööriyötä suoritettaessa. Paineanturin vaihto on tarpeellinen jatkotutkimuksia ajatellen, ettei painemittauksen arvo riippuisi niin paljon lämpötilasta ja väliaikaisesta paineanturikytkennästä johtuva ylimääräinen kennon ulkopuolinen tilavuus saataisiin minimoitua.

N-heksaanin kriittisen pisteen määrittämisen jälkeen kennon käyttöä opastettiin seuraavalle laitteen parissa työskentelyä aloittavalle tutkijalle. Tavoitteena oli, että tutkija pystyisi käyttämään itsenäisesti laitetta omissa mittauksissaan ja jatkamaan asiakkaan tilaamien mittausten ja tutkimusten parissa.

7 Mittauksia

Kennolla suoritettiin mittauksia, joiden tarkoituksena oli testata kennon toimivuutta, mittausten tarkkuutta sekä mieltä, minkä tyyppisiä mittauksia kennolla pystyisi suorittamaan.

Ensimmäiset mittaukset olivat höyrynpainemittauksia, joiden mittaustuloksia verrattiin aikaisempiin kirjallisuudesta löydettyihin tutkimustuloksiin ja taulukkoarvoihin. Toinen mittaustyyppi oli kuplapistemittaukset, jossa otettiin huomioon myös kennon tilavuudenmuutos, mikä on hyvin oleellinen tieto jatkon kannalta, kun kennoa tullaan käyttämään

tutkimustarkoituksessa. Kuplapistemittauksessa saatiin myös vaihtoehtoinen tapa höyrynpaineiden mittaukselle. Lopuksi kennolla etsittiin n-heksaanin kriittinen piste ja voitiin testata kennon toimivuutta yli 200 °C lämpötiloissa.

7.1 GE paineanturin kalibrointia

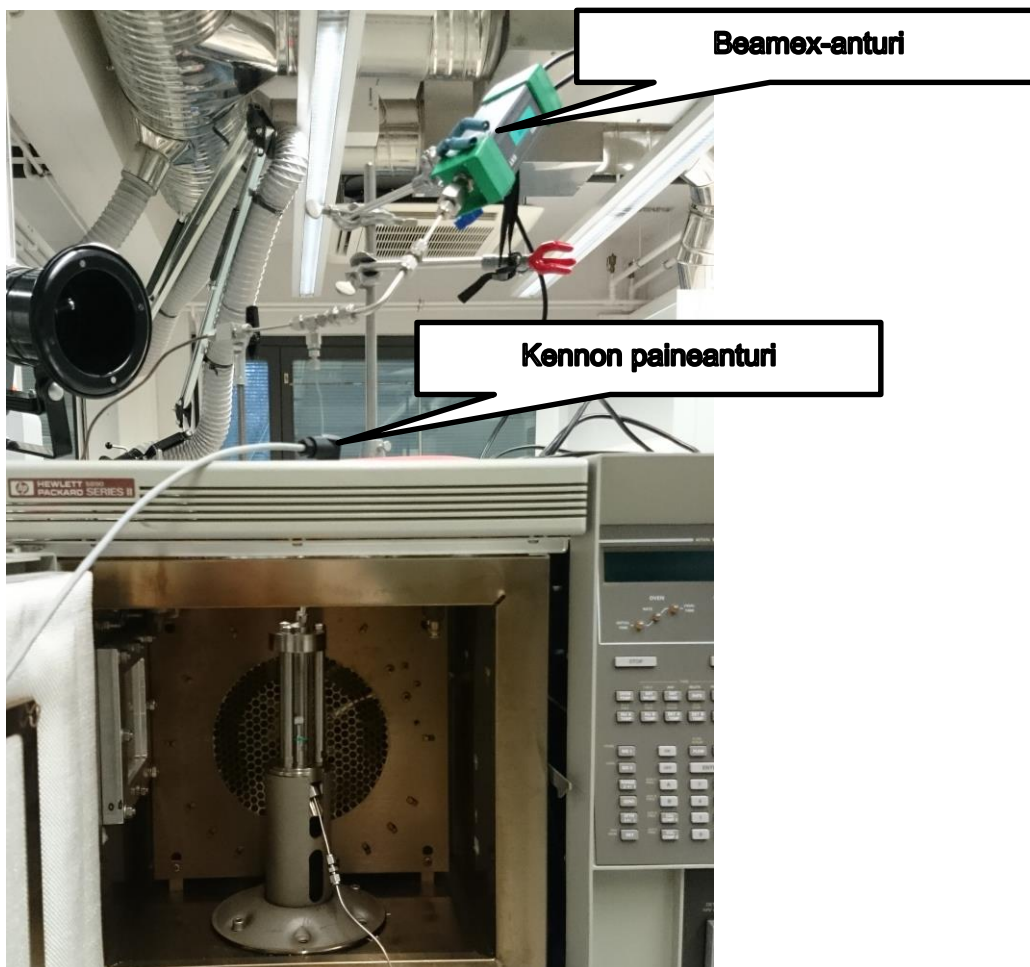
Väliaikainen GE UNIK 5000 paineanturin luotettavuutta testattiin kytkemällä laitteistoon paineanturin rinnalle Beamex-kalibrointilaite.

7.1.1 Kalibroinnin suoritus

Laitteisto:

- Beamex MC 2 Electrical Measurement näyttölaite
- Beamex External Pressure Module EXT 60 IP65
- sekoittimen Invertteri Invertek Drives IP 66/Nema 4X
- sekoittimen moottori Bevi ja Varvel liitin
- uunina käytetty 5890 Series II Plus Gas Chromatograph
- F200 Tempcontrol Precision Thermometer Automatic Systems Laboratories ja anturina Pt100
- paineanturi GE Unik 5000 Pressure Sensor PMP 50G6-TD-A3-CA-HO-PA
- paineanturin signaalin käsittelyssä Omron K3GN-PDC-FLK DC24V 60W.

Beamex-laitteisto kytkettiin rinnan putkiston avulla GE-paineanturin kanssa kuvan 14. mukaisesti.

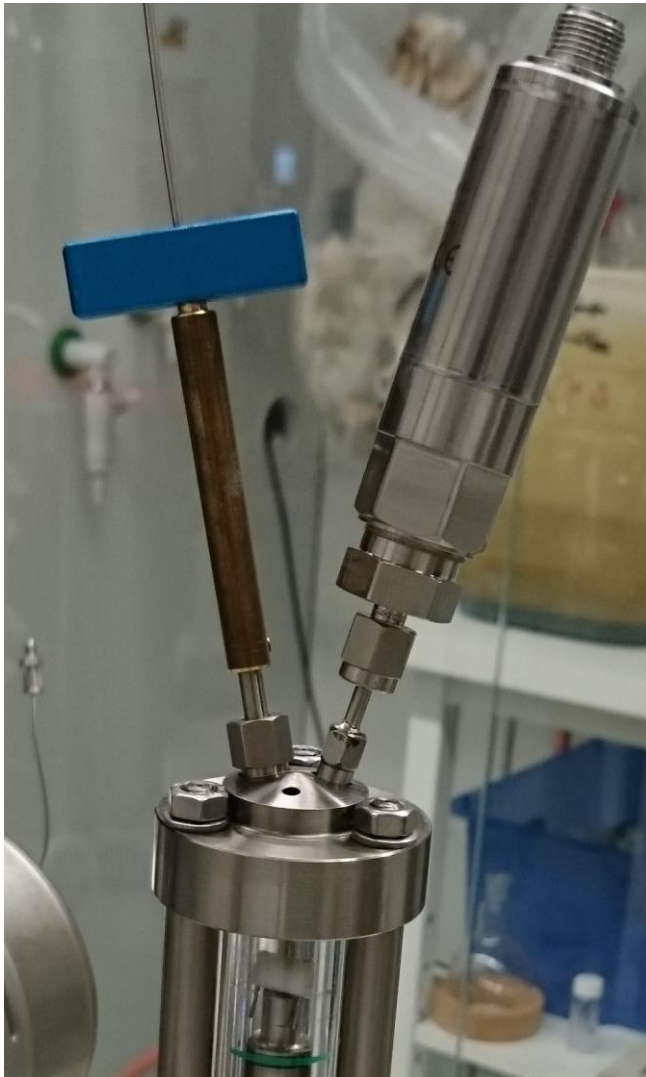


Kuva 14. Kuva paineanturin tarkkuuden arviointia varten tehdystä kytkennästä.

Paineantureiden arvoa tutkittiin paineistetun typpikaasun avulla. Typpikaasu soveltui hyvin tarkoitukseen. Se on inertti kaasu, joten sen paineistaminen on turvallista. Paineesta saa helposti paineenalennin avulla korkean paineen ja vuotojen havainnointi liitoksista on helppoa suihkutettavan indikaattoriaineen avulla eikä typen käyttäminen vaadi suuria puhdistustöitä mittausten jälkeen.

Kun korkeinta mittauspainetta valittiin, piti ottaa huomioon että Beamex-anturi soveltui vain 60 bar paineeseen asti. Aluksi suoritettiin mittaukset huoneenlämpötilassa. Paineenalennin avulla painetta kennossa nostettiin portaittain ja painelukemat otettiin ylös Beamex-laitteella ja paineanturilla. Pulloon kytketty paineenalennin antoi maksimissaan hieman reilun 12 bar paineen ja suurempien paineiden mittaukseen kaasua puristettiin sylinterissä kasaan männän avulla. Kyseisellä mittaustavalla ei päästy riittävän korkeisiin painelukemiin, joten typpipainepullon paineenalennin vaihdettiin paineenalentimeen joka salli 100 bar letkupaineen.

Huoneenlämpötilassa suoritettujen mittausten jälkeen suoritettiin vertailua 150 °C lämpötilassa. Kenno paineistettiin paineenalentimella yli 50 bar paineeseen. Kirjattiin painelukemat ylös ja painetta laskettiin kennosta portaittain avaamalla typpilinjan liitosta. Kyseistä mittaustapaa jatkettiin, kunnes kennon paine oli laskenut lähelle ilmanpainetta. Painemittauksen huomattiin olevan voimakkaasti riippuvainen lämpötilasta. Kuvassa 15 näkyy ensimmäinen kytkentävaihtoehto paineanturille.



Kuva 15. GE paineanturin ensimmäinen kokeiltu kytkentävaihtoehto lyhyellä paksulla putkella.

Paineanturille menevään putkeen laitettiin liitos jolla anturin etäisyyttä uunista saatiin kasvatettua, jotta paineanturi ei kuormittuisi lämmönjohtumisen vuoksi. Mittaukset suoritettiin uudelleen 150 °C lämpötilassa. Lämpötilan huomattiin vaikuttavan vieläkin liikaa paineen arvoon.

Anturille vaihdettiin pitkä putki, jonka poikkipinta-ala oli pienempi. Mittaukset suoritettiin uudelleen 150 °C lämpötilassa ja huomattiin että ero mittareiden välillä oli pienentynyt hyväksyttäväksi. Kuvassa 16. näkyy paineanturille tehty toimivin kytkentä pienemmällä paineanturille menevällä putkella. Paineanturille menevän putkiston tilavuus laskettiin putken pituuden ja sisähalkaisijan mukaan. Paineanturin sisätilavuus arvioitiin punnitsemalla anturi tyhjänä ja vedellä täytettynä sekä massanmuutoksesta laskettiin veden tiheyden avulla anturin sisätilavuus.



Kuva 16. Paineanturin kytkentä joka todettiin toimivimmaksi.

Painemittareiden eroa mitattiin ajan funktiona 150 °C lämpötilassa. Mittaus kesti 120 minuuttia. Paineen lukemat otettiin tietyin aikaväliajoin ylös ja tarkkailtiin kasvaako lukemien erotus.

7.1.2 Kalibroinnin tulosten tarkastelu

Mittaukset aloitettiin huoneenlämpötilassa ja painemittareiden lukemat kirjattiin eri paineissa taulukon 1 mukaisesti. Laskettiin keskiarvo paineiden erotukselle huoneenlämpötilassa ja keskiarvoksi saatiin 0,118 bar.

Taulukko 1. Mittaustuloksia paineantureiden lukemille huoneenlämpötilassa.

Huoneenlämpötilassa 22 °C			
Beamex kalibrintilaite		Kennon painemittari	
p [bar]		p [bar]	Δp (Kenno - Beamex)
	1,031	1,30	0,269
	2,824	2,98	0,156
	4,075	4,23	0,155
	5,160	5,32	0,160
	6,486	6,63	0,144
	8,354	8,50	0,146
	12,240	12,38	0,140
	12,325	12,48	0,155
	17,240	17,34	0,100
	26,561	26,66	0,099
	30,373	30,43	0,057
	35,069	35,15	0,081
	40,001	40,05	0,049
	44,779	44,81	0,031
	52,601	52,63	0,029

Painemittareiden arvoja mitattiin uunin lämpötila-asetuksella 150 °C. Tällöin painemittareiden erotuksen keskiarvoksi saatiin -0,0226 bar. Negatiivinen etumerkki kertoo siitä, että tällä kertaa kalibrintilaitteen lukema oli suurempi kuin kennon paineanturin. Mittauksia toteutettiin eri kytkennöillä ja taulukossa 2. on tarkastelussa parhaimmat tulokset

antanut kytkentä jota käytettiin insinööriyön muissa mittauksissa. Muiden kytkentöjen tulokset on esitetty liitteessä 2.

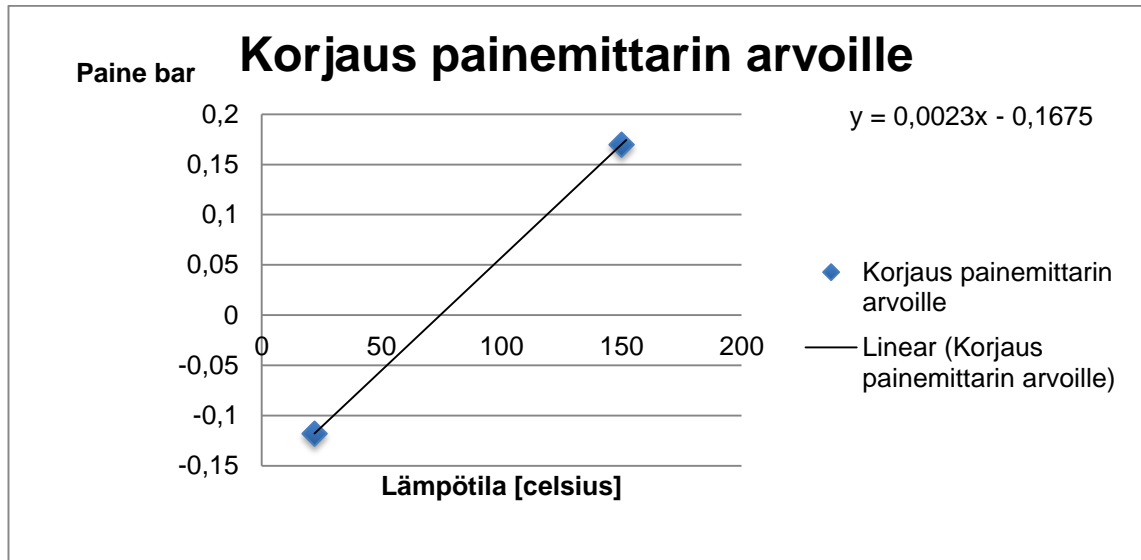
Taulukko 2. Mittaustuloksia paineantureiden lukemille noin 150 °C lämpötilassa.

noin 150 °C			
Beamex kalibrointilaite		Kennon painemittari	
p [bar]		p [bar]	Δp (Kenno - Beamex)
	56,915	56,89	-0,025
	51,654	51,64	-0,014
	46,124	46,11	-0,014
	41,908	41,90	-0,008
	35,182	35,17	-0,012
	31,194	31,19	-0,004
	26,997	26,99	-0,007
	22,239	22,24	0,001
	16,489	16,49	0,001
	13,874	13,87	-0,004
	12,320	12,30	-0,020
	11,019	10,99	-0,029
	9,609	9,57	-0,039
	8,682	8,64	-0,042
	7,640	7,61	-0,030
	6,768	6,73	-0,038
	5,399	5,37	-0,029
	4,593	4,55	-0,043
	3,668	3,63	-0,038
	2,843	2,80	-0,043
	1,878	1,84	-0,038

Näiden kahden lämpötilapisteen mittausten jälkeen oletettiin, että kennossa käytetyn paineanturin lukema käyttäytyisi tarkasteluvälillä lineaarisesti. Jatkossa mitattavien tulosten tarkkuutta olisi voinut tarkentaa suorittamalla painearvojen vertailua myös useammassa eri lämpötilassa. Kahden lämpötilan mittaus ei kerro vielä sitä, onko käyttäytyminen todella lineaarista vai ei. Koska paineanturi oli tilapäinen, tyydyttiin kyseiseen sovitukseen, jotta voitiin jatkaa kennon testausta muilta osin.

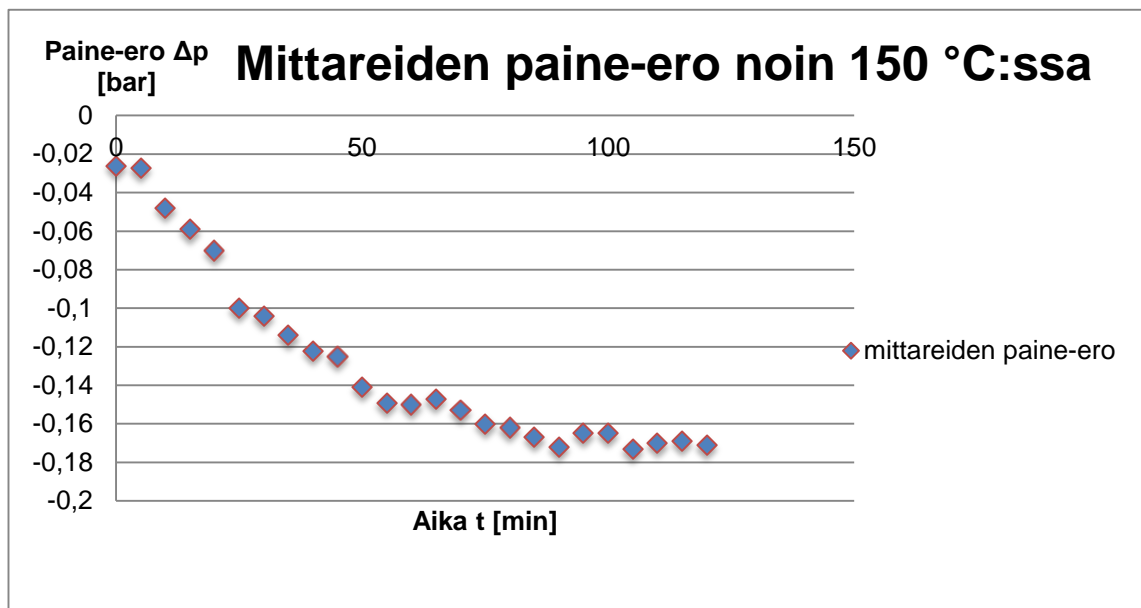
Huoneenlämpötilan ja n. 150 °C lasketut painemittareiden arvojen erotukset sijoitettiin koordinaatistoon ja sovitettiin pisteille suora (kuva 17). Kyseistä suoran yhtälöä voidaan

käyttää tuloksia tarkasteltaessa. Sijoitettuna suoran yhtälölle kyseinen mittauslämpötila, saadaan tarkempi painemittauksen arvo kun lisätään y-akselilta saatu paineen erotus painemittarin ilmoittamaan lukemaan.



Kuva 17. Paineen kalibrointilaitteen ja kennon painemittarin ilmoittamien paineiden erotuksien keskiarvojen lukemat kahdella eri lämpötilalla ja niille sovitettu suoran yhtälö, jota käytettiin painearvojen korjauksessa jatkossa.

Mittauksissa tutkittiin myös kennon painemittarin ilmoittaman lukeman riippuvuutta ajan funktiona eli sitä kuinka paljon paineanturin lukema muuttuu ajan funktiona, kun mitausta suoritetaan lämpimällä kennolla. Pitkän mittausajan huomattiin lämpimällä kennolla suurentavan virhettä, mutta virhe näyttäisi tasaantuvan ajan kuluessa. Kennon tilapäisellä paineanturilla mitattaessa mittausaikaan tulisi kiinnittää huomiota mikäli mittaukset suoritetaan korkeassa lämpötilassa. Paine-arvo antoi tarkan lukeman vasta 30 minuutin tasaantumisen jälkeen, mutta paljon tätä pidempi aika saattoi lisätä virhettä paineen mittauksessa paineanturin lämpenemisen vuoksi. Kuvassa 18. esitetty mittareiden paine-eron muutosta ajan funktiona.



Kuva 18. Kennon painemittauksen antaman lukeman tarkkuuden arviointia kuumalla kennolla ja pitemmällä mittausajalla.

Kalibrointilaitteen ilmoittama epävarmuus oli mittausalueella maksimissaan $\pm 0,18$ Pa (= 0,0000018 bar). Kennossa käytetyn tilapäisen GE paineanturin ilmoittama virhe oli $\pm 0,04$ % ja paineanturin signaalinkäsittelyssä käytetyn Omron laitteiston jännitteenmuutoksen epävarmuus oli ilmoitettu olevan maksimissaan $\pm 0,4$ %. Näitä virherajoja käytettiin jatkossa mittausten painelukemien käsittelyssä tulosten tarkastelussa. Liitteessä 2. on esitetty loput mittaustulokset.

7.2 Höyrynpainemittaukset

Höyrynpainemittaukset olivat toimiva tapa tutkia alustavasti kennon toimivuutta ja antureiden luotettavuutta eri lämpötila- ja painealueilla. Mittauksilla saatiin myös arvokasta tietoa siitä, kuinka pitkään tasapainon piti antaa tasoittua, kun vaihdetaan mittaukset lämpötila-alueelta toiselle. Höyrynpainemittaukset suoritettiin n-heksaanilla.

7.2.1 Höyrynpainemittausten suoritus

Laitteisto:

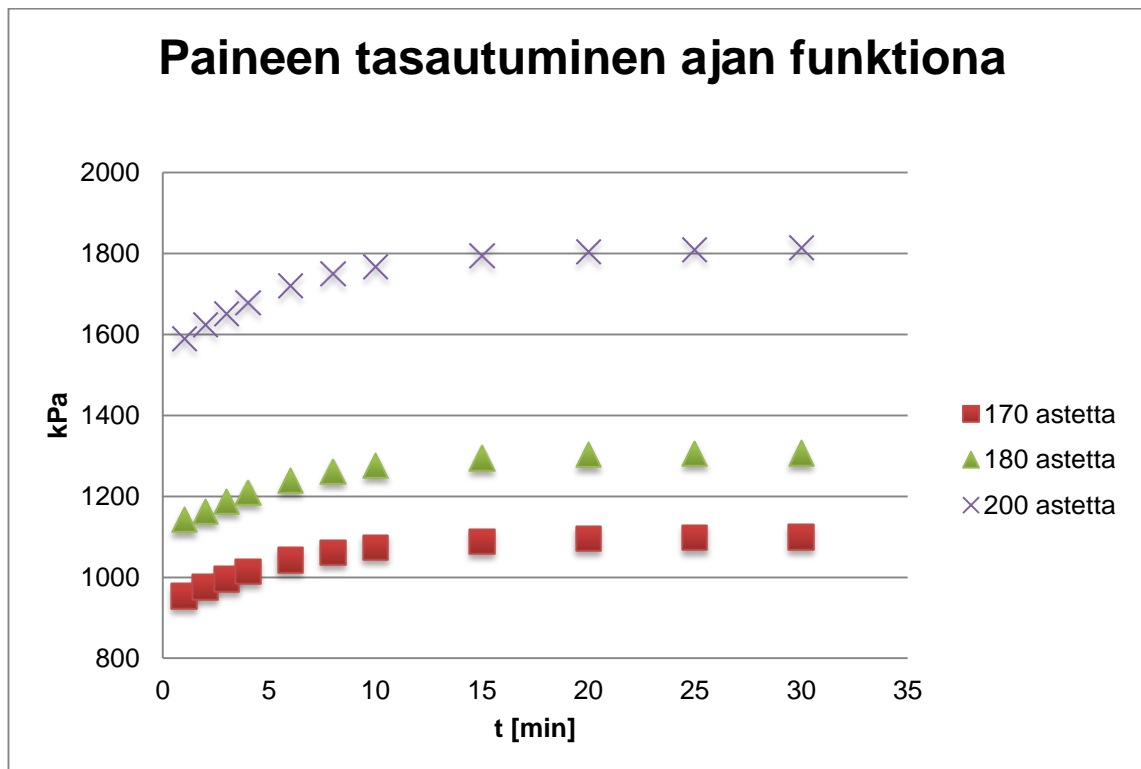
- sekoittimen Invertteri Invertek Drives IP 66/Nema 4X
- sekoittimen moottori Bevi ja Varvel liitin
- sunina käytetty 5890 Series II Plus Gas Cromatograph
- F200 Tempcontrol Precision Thermometer Automatic Systems Laboratories ja anturina Pt100
- paineanturi GE Unik 5000 Pressure Sensor PMP 50G6-TD-A3-CA-HO-PA
- paineanturin signaalin käsittelyssä Omron K3GN-PDC-FLK DC24V 60W
- kemikaali: Sigma-Aldrich, Hexane, ReagentPlus ≥ 99 %.

Kyseisissä mittauksissa ei n-heksaanin massalla ollut merkitystä. Kennoon kaadettiin n-heksaania ja kenno asetettiin uuniin. Kennon sekoitus kytkettiin päälle, jotta lämpö saatiin johtumaan tasaisemmin kennossa olevaan nesteeseen. Kennoon kytkettiin lämpöanturi ja uunia typetettiin tulipaloriskin pienentämiseksi. Uunin yläosan läpiviennit tiivistettiin ja teipattiin alumiiniteipillä. Kenno lämmitettiin yli n-heksaanin kiehumispisteen ilmanpaineessa. Tämä tehtiin siitä syystä, että kennoon päässyt ilma n-heksaanin lisäyksessä saatiin poistettua. Kun kennossa olevaa venttiiliä avattiin ja kun kennon paine laski ilmanpaineeseen, alkoi kennossa oleva n-heksaani kiehua voimakkaasti. Höyrystyvää n-heksaania päästettiin ulos venttiilistä. Tämän oletettiin vievän kennosta myös ilmaa mukanaan. Tämä toimenpide toistettiin, kunnes voitiin olettaa, ettei kennossa olisi enää ilmaa ja kennon venttiili suljettiin. Tällä menetelmätavalla pyrittiin tarkempiin puhtaan n-heksaanin höyrynpainemittauksiin.

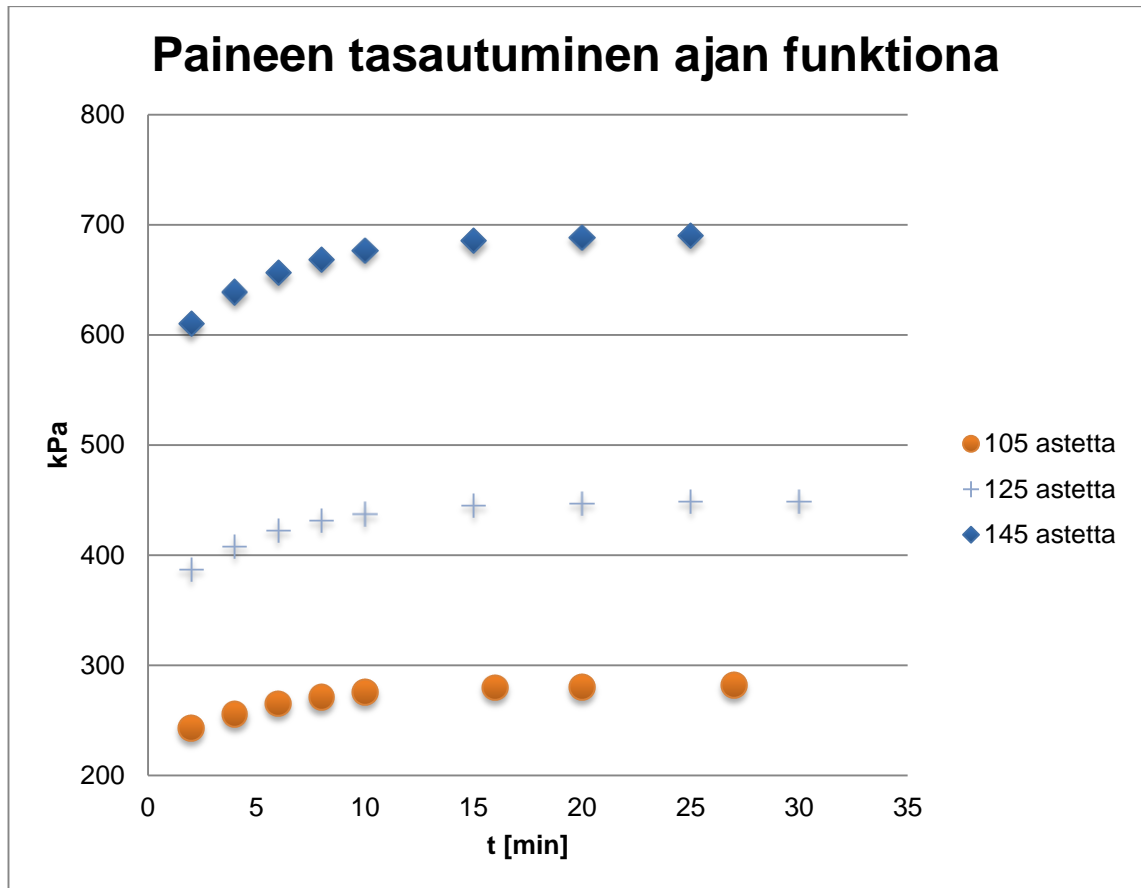
Mittauksissa uunin asetuslämpötilaa vaihdettiin maksimissaan 10 °C kerrallaan. Paine- ja lämpötila-arvoja otettiin ylös tietyin aikaväliajoin siihen asti, kunnes paine- ja lämpötila-arvot eivät enää merkittävästi muuttuneet. Kyseisestä lämpötilasta valittiin viimeisin paineen arvo höyrynpainearvoksi. Mittauksia toistettiin 200 °C lämpötilaan asti. Tiivistevalmistajan ilmoituksen mukaan tiivisteiden ylin käyttölämpötila oli 200 °C.

7.2.2 Höyröpainemittausten tulosten tarkastelu

Tuloksia tarkastellessa huomattiin, että paineen piti antaa tasoittua lämpötilaa muutettaessa 10 °C. Kuviin 19 ja 20 on koottu muutaman mittauksen painelukemia ajan funktiona. Kuvaajan muodosta huomattiin, että tasaantuminen vaatii ainakin noin 30 minuutin tasaantumisaajan.



Kuva 19. Paineen tasaantumista ajan funktiona.



Kuva 20. Paineen tasaantumista ajan funktiona.

N-heksaanin höyrynpaineiden laskemiseen käytettiin kaavaa 10. missä vakioiden arvot n-heksaanille ovat:

$$c_1 = -7,626568$$

$$c_{1,5} = 2,593064$$

$$c_2 = -2,476631$$

$$c_3 = 0,801539$$

$$c_4 = -4,131298$$

$$p_c = 302500 \text{ Pa}$$

$$T_c = 507,49 \text{ K}$$

Kaavamuoto oli todettu sopivan hyvin juuri n-heksaanin höyrynpaineiden mittaukseen. [12]

Wagnerin yhtälön arvot on lisätty liitteeseen 5, mutta esimerkkinä laskettu 70 °C (=343,15 K) n-heksaanin höyrynpaine.

$$\begin{aligned} \ln p_{vap} = \ln 302500 & \\ & + \frac{507,49}{343,15} \left(-7,626568 * \left(1 - \frac{343,15}{507,49} \right) + 2,593064 * \left(1 - \frac{343,15}{507,49} \right)^{1,5} \right. \\ & - 2,476631 * \left(1 - \frac{343,15}{507,49} \right)^2 + 0,801539 * \left(1 - \frac{343,15}{507,49} \right)^3 \pm 4,13298 \\ & \left. * \left(1 - \frac{343,15}{507,49} \right)^4 \right) \approx 11,56557519 \end{aligned}$$

$$\rightarrow p_{vap} \approx 105,41 \text{ kPa}$$

Tarkastelussa käytetyt mitatut arvot on esitetty taulukossa 3. Sarakkeen ”mittarin korjaustermi” arvot on laskettu käyttäen paineanturin kalibroinnissa selvitettyä suoran yhtälöä. Esimerkkinä sarakkeen ensimmäinen arvo:

$$\Delta p (75,29 \text{ °C}; 348,44 \text{ K}) = 0,0023 * 75,29 + (-0,1675) = 0,005667 \text{ bar} = 0,5667 \text{ kPa}$$

Taulukon 3. neljännessä sarakkeessa oleva höyrynpaine on saatu laskemalla kaavalla 11:

$$\text{höyrynpaine} = \text{mitattu höyrynpaine} + \text{mittarin korjaustermi} \quad (11)$$

$$= 135 \text{ kPa} + 0,5667 \text{ kPa} \approx 136 \text{ kPa}$$

Taulukko 3. N-heksaanin mitattuja höyrynpaineita.

T[Kelvin]	mitattu höyrynpaine [kPa]	mittarin korjaustermi [kPa]	höyrynpaine [kPa]
348,44	135	0,5667	136
353,47	153,5	1,7236	155
358,46	173	2,8713	176
368,32	224	5,1391	229
378,23	288	7,4184	295
388,11	366,5	9,6908	376
397,95	458	11,954	470
407,82	568	14,2241	582
417,64	694	16,4827	710
427,48	842	18,7459	861
437,35	1014	21,016	1035
442,38	1099	22,1729	1121
452,2	1307,5	24,4315	1332
462,11	1544	26,7108	1571
471,78	1811,5	28,9349	1840
354,01	153	1,8478	155
364,16	194,5	4,1823	199
369,19	220	5,3392	225
379,26	282	7,6553	290
389,27	356,5	9,9576	366
399,3	448,5	12,2645	461
409,22	569,5	14,5461	584
419,25	690	16,853	707
429,3	837,5	19,1645	857
439,28	1004	21,4599	1025
444,28	1099	22,6099	1122
454,3	1308,5	24,9145	1333
464,28	1542	27,2099	1569
474,23	1810,5	29,4984	1840

Taulukossa 4. on tarkasteltu mitatun höyrynpaineen ja lasketun höyrynpaineen erotuksia. Mittauksen epävarmuuden U laskemisessa on käytetty Beamex mittauslaitteen ilmoittamaa epävarmuutta, GE-paineanturin epävarmuutta ja Omron signaalinkäsittelylaitteen epävarmuutta, jotka oli ilmoitettu osiossa "Kalibroinnin tulosten tarkastelu". Esimerkkinä taulukon 4. mittauksen epävarmuus -sarakkeen ensimmäinen arvo:

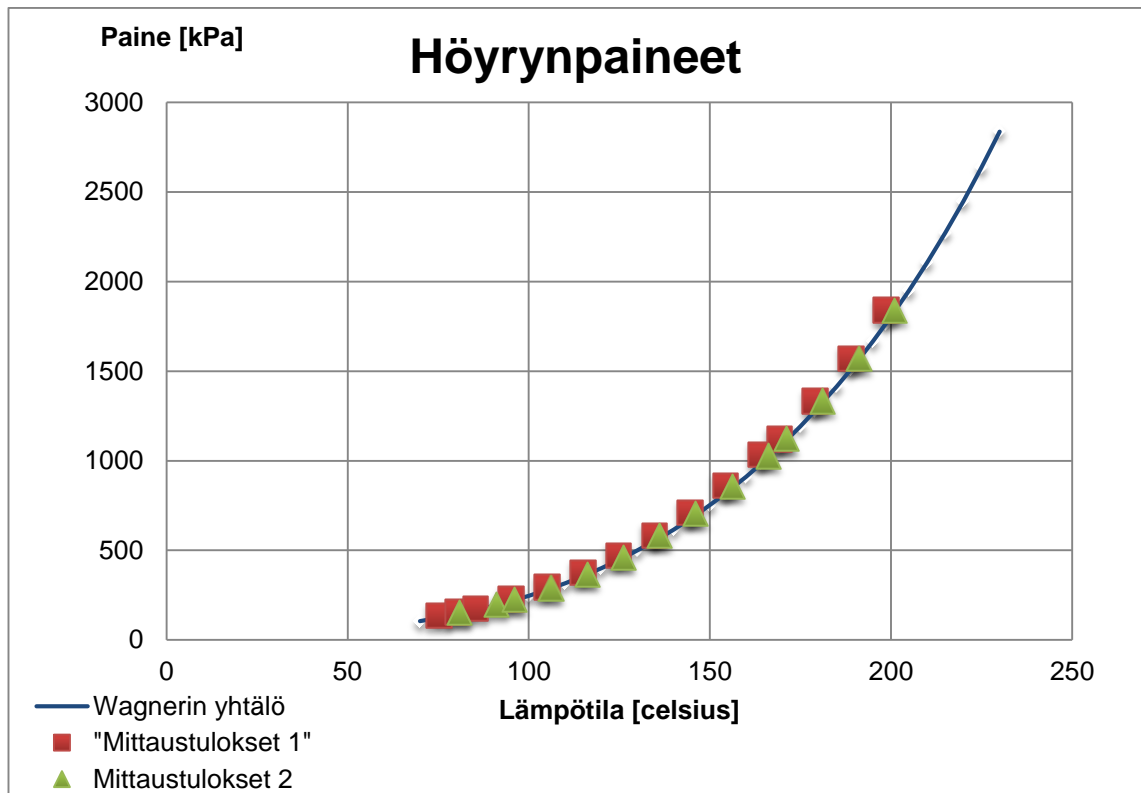
$$U_{tot} = \sqrt{U_{Beamex}^2 + U_{Omron}^2 + U_{GE}^2} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} U_{tot} &= \sqrt{U_{Beamex}^2 + U_{Omron}^2 + U_{GE}^2} \\ &= \sqrt{(0,00018 \text{ kPa})^2 + (0,004 * 135,57 \text{ kPa})^2 + (0,0004 * 135,57 \text{ kPa})^2} \\ &= 0,54 \text{ kPa} \end{aligned}$$

Taulukko 4. N-heksaanin Wagnerin yhtälöllä lasketun höyrypaineen ja mitatun höyrypaineen tarkastelua.

höyrypaine [kpa]	laskettu höyrynpaine	mitattu - laskettu [kPa]	ero prosenttia mitatusta	mittauksen epävarmuus [± kPa]
135,57	123,92	11,65	8,59 %	0,54
155,22	143,78	11,45	7,37 %	0,62
175,87	165,83	10,04	5,71 %	0,71
229,14	217,02	12,12	5,29 %	0,92
295,42	279,89	15,53	5,26 %	1,19
376,19	355,50	20,69	5,50 %	1,51
469,95	445,27	24,69	5,25 %	1,89
582,22	551,50	30,73	5,28 %	2,34
710,48	675,04	35,44	4,99 %	2,86
860,75	818,56	42,18	4,90 %	3,46
1035,02	984,34	50,68	4,90 %	4,16
1121,17	1077,90	43,27	3,86 %	4,51
1331,93	1279,65	52,28	3,93 %	5,35
1570,71	1510,90	59,81	3,81 %	6,31
1840,43	1765,98	74,45	4,05 %	7,40
154,85	146,05	8,80	5,68 %	0,62
198,68	194,13	4,55	2,29 %	0,80
225,34	222,06	3,28	1,46 %	0,91
289,66	287,14	2,52	0,87 %	1,16
366,46	365,30	1,16	0,32 %	1,47
460,76	458,80	1,96	0,43 %	1,85
584,05	567,98	16,07	2,75 %	2,35
706,85	697,12	9,73	1,38 %	2,84
856,66	847,43	9,24	1,08 %	3,44
1025,46	1019,49	5,97	0,58 %	4,12
1121,61	1114,93	6,68	0,60 %	4,51
1333,41	1326,25	7,17	0,54 %	5,36
1569,21	1565,51	3,70	0,24 %	6,31
1840,00	1835,57	4,42	0,24 %	7,40

Piirrettiin kuvaaja, jossa vertailtiin mitattuja tuloksia Wagnerin yhtälöllä laskettuihin. Tulokset esitetty kuvassa 21.



Kuva 21. Höyrynpainemittausten arvojen vertailuja Wagnerin yhtälöllä laskettuihin.

Ensimmäiset 15 mittausta taulukossa 4. suoritettiin samalla suorituskerralla ja loput toisella suorituskerralla. Toisella suorituskerralla n-heksaanihöyryä päästettiin huomattavasti runsaammin kennosta ja tämä saattoi vaikuttaa siihen, että viimeisimmät tulokset ovat lähempänä Wagnerin yhtälön avulla laskettuja arvoja. Ensimmäisistä mittauskerroista kertynyt rutiini saattoi myös vaikuttaa tuloksiin, sillä eri työvaiheisiin ei kulunut niin paljon aikaa ja mittaukset sujuivat jouhevammin. Kyseinen mittaustapa sopi hyvin höyrynpaineiden mittaukseen mittauslaitteiden resoluution puitteissa. Liitteestä 3. löytyvät loput mittaustulokset ja liitteessä 4. on arvoja painearvojen korjaustermien laskemiseen. Liitteessä 5. on esitettyä Wagnerin yhtälöllä laskettuja arvoja vertailua varten ja liitteessä 6. on käsiteltyjä tuloksia höyrynpainemittauksille.

7.3 Kameran kalibrointi kennon tilavuudenmittausta varten

Tieto kennon tilavuudesta eri tilanteissa oli hyvin merkittävä ja tarpeellinen tieto kennolla jatkossa tehtävien mittausten kannalta. N-heksaanin avulla määritettiin standardisuora, jonka avulla kennosta otettuja valokuvia kuvia käsittelemällä saatiin tietää kennon tilavuus kuvanottohetkellä. Kennossa olevan n-heksaanin tiheyden ja massan avulla voitiin luoda verranto kennossa olleen n-heksaanin määrän ja kennon männän asennon (ja sitä kautta kennon tilavuuden) välille. Tämän kalibroinnin jälkeen voitiin valokuvien käsittelyn perusteella laskea männän asennon perusteella kennon tilavuus.

7.3.1 Kameran kalibroinnin suoritus

Laitteisto:

- Canon Eos 5D kamera
- Mettler Toledo XP2004S Comparator vaaka
- sekoittimen Invertteri Invertek Drives IP 66/Nema 4X
- sekoittimen moottori Bevi ja Varvel liitin
- uunina käytetty 5890 Series II Plus Gas Chromatograph
- F200 Tempcontrol Precision Thermometer Automatic Systems Laboratories ja anturina Pt100
- paineanturi GE Unik 5000 Pressure Sensor PMP 50G6-TD-A3-CA-HO-PA
- paineanturin signaalin käsittelyssä Omron K3GN-PDC-FLK DC24V 60W
- kemikaali: Sigma-Aldrich, Hexane, ReagentPlus ≥ 99 %

Kenno puhdistettiin ja tyhjennettiin hydraulikkaöljystä, ja paineanturin putki tulpattiin ylimääräisen standardoimista hankaloittavan tilavuuden minimoimiseksi. Kuvassa 22 näkyy kennon paineanturille mennyt liitos tulpattuna.



Kuva 22. Kennon tulpattu paineanturin liitos.

Kennoon lisättiin n-heksaania ja kennon mäntää puristettiin, kunnes kennon tyhjennykseen ja täyttöön tarkoitetusta putkesta tuli hieman n-heksaania uunin päälle asetettuun dekanterilasiin (kuva 23). Tulpattuun painemittarin putkeen oletettiin jäävän ilmaa ja kaiken n-heksaanin oletettiin olevan kennon läpinäkyvässä osassa. Tämä menettelytapa aiheuttaa hieman virhettä, mutta insinööriyön osuudessa priorisoitiin kennon käyttöön-ottoa sekä tutkia kennon toimivuutta. Tähän tarkoitukseen kyseinen paineanturi oli riittävä. Kennoon tilattiin jatkoa ajatellen uusi paineanturi, joka kiinnitettiin lähelle kennon kantta. Tällöin ns. kuollut tilavuus kennon safiiriputken ulkopuolella minimoituu. Tulpatuun putkeen jäänyt tilavuus arvioitiin putken sisähalkaisijan perusteella olevan 0,04 ml.



Kuva 23. Kennolta lähtevään täyttöputkeen kytketty liitäntä, jota käytettiin kun kennosta puristettiin n-heksaania pois dekanterilasiin.

Kun kennosta tulevasta putkesta tuli hieman n-heksaania, venttiili suljettiin. Jos kenno irrotettaisiin ja punnittaisiin tämän jälkeen, olisi suljetun venttiilin jälkeen kennolta lähtevään putkeen jäänyt n-heksaania. Tarkoituksena oli, että kaikki n-heksaani olisi safiiriputken osassa. Tästä syystä kennolta lähtevä putki vakumoitiin ja putkea lämmitettiin hieman hiustenkuivaajalla. Tämä toimenpide saattoi lämmittää kennoa ja tästä syystä ylimääräisen n-heksaanin poiston jälkeen odotettiin, että kennon lämpötila laski huoneenlämpötilan tasolle.

Kennosta otettiin valokuvat kun voitiin olettaa, että kaikki n-heksaani oli kennon sisällä safiiriputkessa ja että safiiriputkessa oli pelkkää n-heksaania. Valokuvien oton jälkeen kenno punnittiin ja painoa verrattiin kennon painoon tyhjänä.

Punnituksen jälkeen kennosta poistettiin hieman n-heksaania ja työvaiheet toistettiin pienemmällä n-heksaanimäärällä ja toistoja tehtiin, kunnes oltiin suoritettu toimenpiteet viidellä eri tilavuudella.

7.3.2 Kameran kalibroinnin ja tilavuuden standardisuoran määrittäminen ja tulosten tarkastelu

Laskettiin n-heksaanin tiheys huoneenlämmössä 20,7 ° (293,85 K) kaavalla 12 [13].

$$\rho = \frac{A}{B^{(1+(1-\frac{T}{C})^D)}} \quad (12)$$

Missä A, B, C ja D ovat n-heksaanille taulukossa ilmoitettuja vakioita, jotka näkyvät liitteessä 7. ja T on lämpötila Kelvineinä.

$$\rho = \frac{0,70824}{0,26411^{(1+(1-\frac{293,85}{507,6})^{0,27537})}} = 7,657 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow m = n * M = 7,657 \text{ kmol} * 86,17536 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} = 659,86 \text{ kg}$$

$$\rightarrow \rho = 7,657 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} = 659,86 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \left(\text{tai } \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \right)$$

Kennossa olevan n-heksaanin tilavuus laskettiin punnitun massan ja lasketun tiheyden avulla. Tulokset on ilmoitettu taulukossa 5. Laskuesimerkkinä on taulukon 5. ensimmäinen mitta.

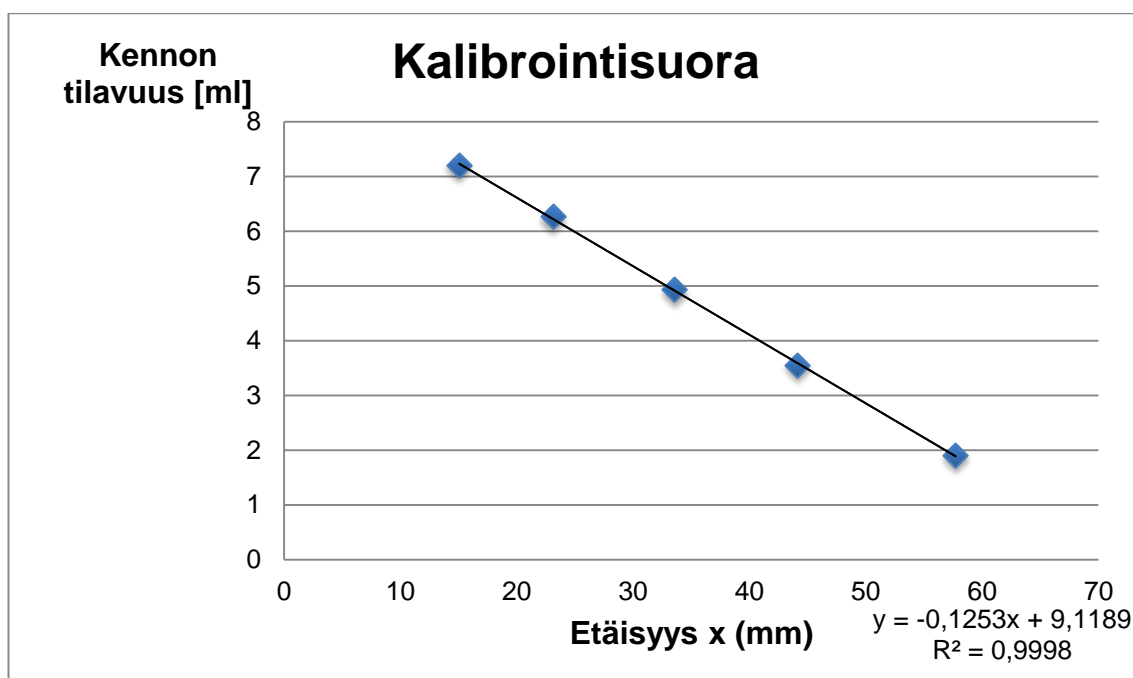
$$\rho = \frac{m}{V} \quad (13)$$

$$\rightarrow V = \frac{m}{\rho} = \frac{4,7528 \text{ g}}{659,86 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}} = 7,2027 * 10^{-3} \text{ dm}^3 = 7,2027 \text{ ml}$$

Taulukko 5. N-heksaanin tilavuuksia ja männän etäisyyksiä alemmasta referenssipisteestä.

mittaus nro	massa [g]	tilavuus [cm ³ tai ml]	männän etäisyys [mm]
1	4,7528	7,2030	15,055
2	4,1319	6,2617	23,128
3	3,2529	4,9270	33,551
4	2,3438	3,5519	44,154
5	1,2525	1,8981	57,711

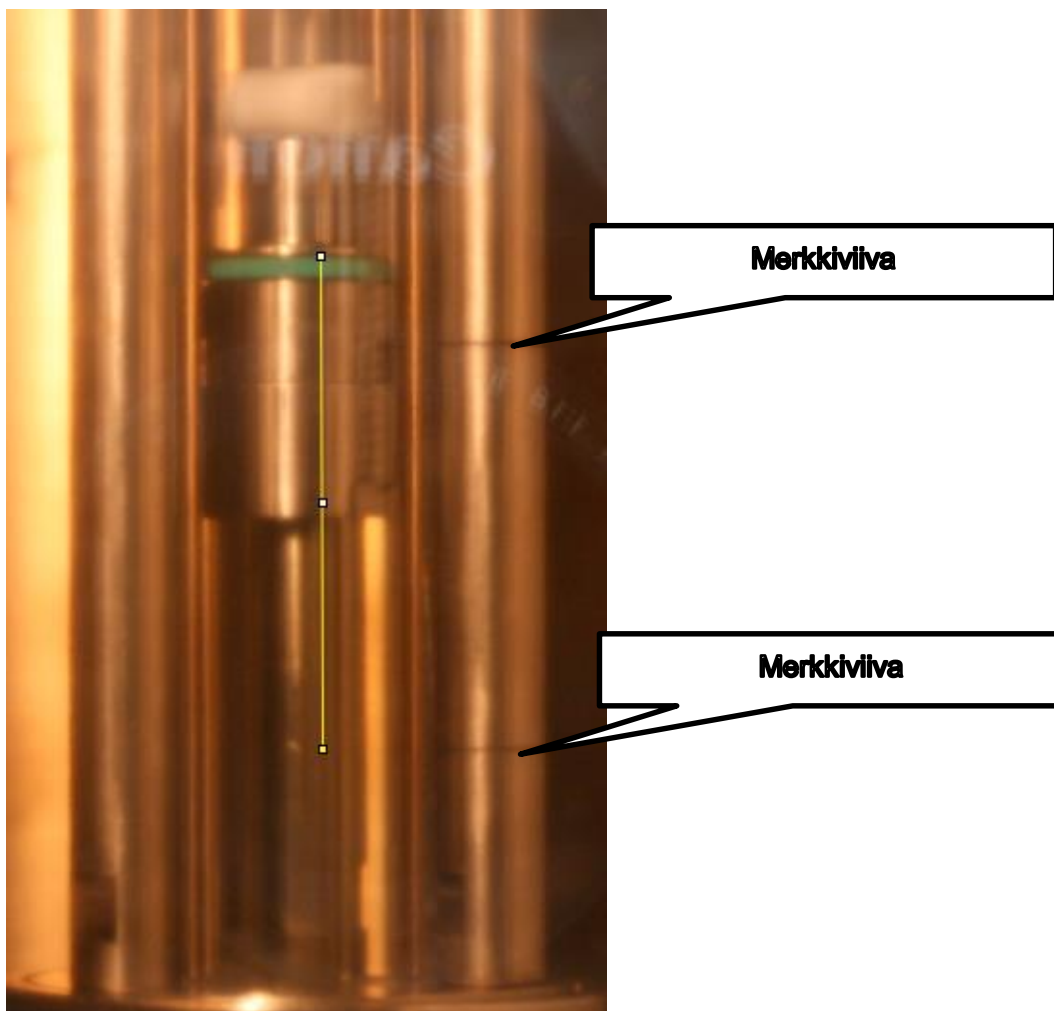
Piirrettiin kalibrointisuora, jossa kennon tilavuus esitettiin männän etäisyyden funktiona (Kuva 24).



Kuva 24. Kalibrointisuora kennon tilavuudelle männän etäisyyden funktiona.

Männän etäisyys määritettiin avoimen lähdekoodin ohjelmalla imagej, joka löytyy ilmaiseksi internetistä. Valokuvien käsittelyä varten kennoon oli laitettu merkkiviivat, joiden välimatka oli mitattu digitaalisella työntömitalla ja joiden etäisyydeksi saatiin 36,04 mm. Kuvankäsittelyohjelma laskee ilmoitetun tunnetun pituuden ja valokuvassa olevien pik-

salien avulla männän etäisyyden. Kuvassa 25 näkyvä keltainen viiva on piirretty ohjelmalla muutaman apuviivan avulla ja ”measure” komennolla ohjelma ilmoitti janan pituuden ja tätä kautta tiedettiin männän etäisyys mittauksessa ja tunnetun etäisyyden määrittämisessä käytetystä alemmasta merkkiviivasta.



Kuva 25. Kuvakaappaus imagej ohjelmasta. Kuvassa olevan keltaisen janan avulla määritettiin männän etäisyys alemmasta merkkipisteestä.

Punnituksessa käytetyn vaa'an epävarmuudeksi ilmoitettiin $\pm 0,001$ g. Referenssipisteiden mittauksen epävarmuudeksi Δx arvioitiin $\pm 0,01$ cm ja tiheyden laskukaavan virheeksi oli ilmoitettu < 1 %. Laskettiin tilavuuksille virhe kaavalla 13. Esimerkkinä on ensimmäisellä massalla lasketun tilavuuden virhe. Muiden massojen lasketut virheet ovat taulukossa 2.

$$\Delta F = \sqrt{\left(\frac{\partial F(x)}{\partial x_1} * \Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial F(x)}{\partial x_2} * \Delta x_2\right)^2} \quad (14)$$

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \Delta V &= \sqrt{\left(\frac{\partial F(x)}{\partial x_1} * \Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial F(x)}{\partial x_2} * \Delta x_2\right)^2} \rightarrow \Delta V = \sqrt{\left(\frac{1}{\rho} * \Delta m\right)^2 + \left(\frac{-m}{\rho^2} * \Delta \rho\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{1}{0,6599 \frac{g}{ml}} * 0,001 g\right)^2 + \left(\frac{-4,7528 g}{\left(0,6599 \frac{g}{ml}\right)^2} * 0,6599 \frac{g}{ml} * 0,01\right)^2} \\ &= 0,006703 ml \end{aligned}$$

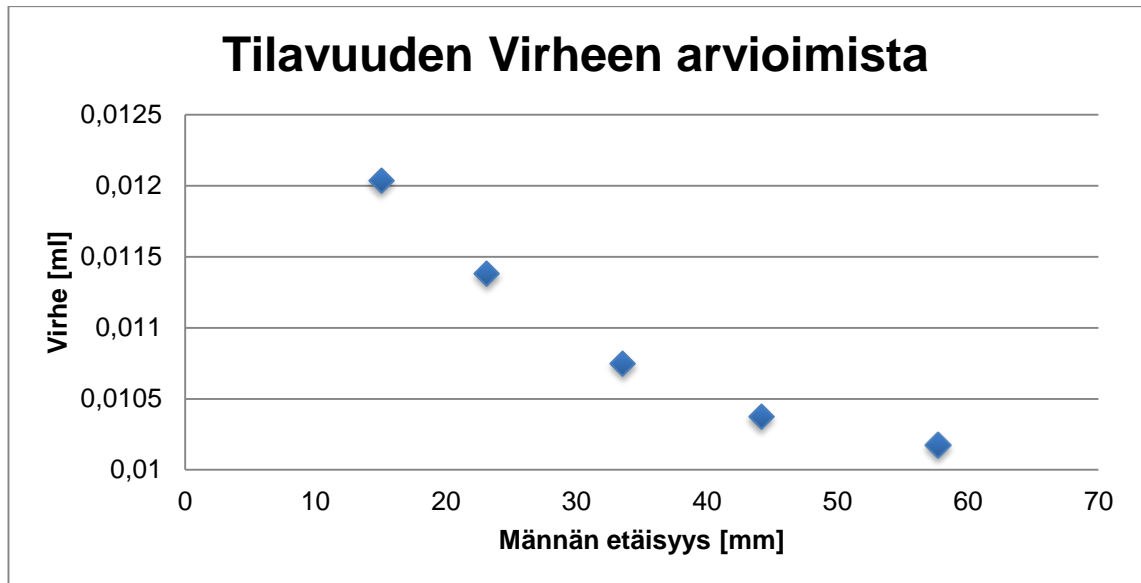
$$\Delta V_{tot} = \sqrt{\Delta V^2 + \Delta x^2} \quad (16)$$

$$\Delta V_{tot} = \sqrt{\Delta V^2 + \Delta x^2} = \text{sqrt}((0,006703^2 + 0,01^2)) = 0,012$$

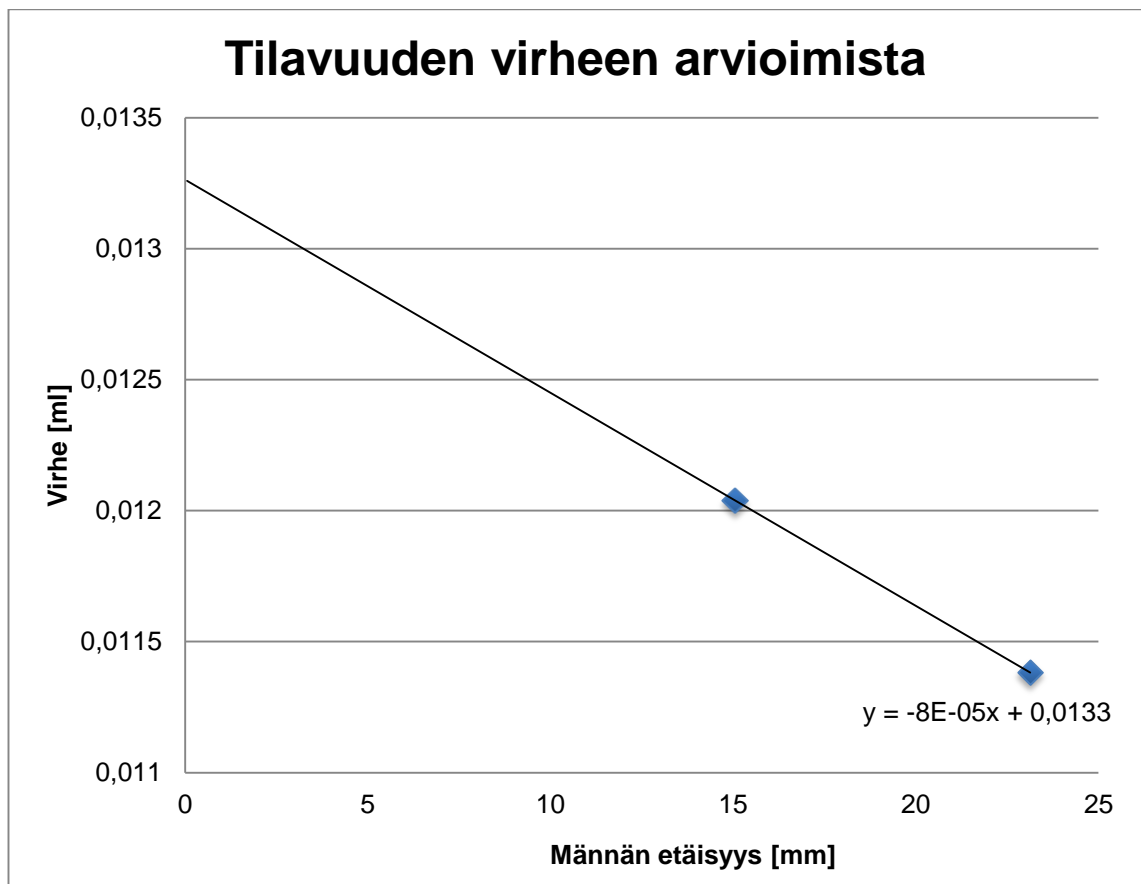
Taulukko 6. Mittausten epävarmuuksia

mittaus nro	Tilavuuden virhe (osittais-derivaattakaavalla)	Tilavuuden virhe (Osittaisderivaatta + mittausvirhe referenssipisteille)
1	0,0067	0,0120
2	0,0054	0,0114
3	0,0039	0,0108
4	0,0028	0,0104
5	0,0019	0,0102

Kun sylinterin tilavuus $V \rightarrow$ maksimia ja männän etäisyys vertailupisteestä $\rightarrow 0$, niin referenssipisteiden mittauksen epämääräisyys muodostuu merkittävimmäksi tekijäksi. Tämä huomataan myös kuvista 26 ja 27. Tarkasteluun valittiin vain pisteet 1 ja 2 ja asetettiin näiden kautta kulkemaan suora. Tilavuuden mittauksiin valittiin epävarmuuden maksimiarvo, joka otettiin suoran yhtälön y-akselin leikkauspisteestä, sillä tällöin tilavuus V lähestyy kennon maksimitilavuutta. Täten tilavuuden mittauksen virherajoiksi tuli $\pm 0,0133$ ml.



Kuva 26. Tilavuuden virheen arvioimista.



Kuva 27. Tilavuuden virheen arvioimista. Valittiin y-akselin ylityskohta maksimivirheelle tilavuuden laskemisessa.

Ensimmäisen tilavuuden kalibrointisuoran määrittäminen onnistui tarkan vaa'an vuoksi tarkasti ja hyvin. Paineanturin kytkentä saattoi aiheuttaa hieman virhettä tilavuuden mittaukseen. Aiemmin oli oletettu, että tulpatussa putkessa on vain ilmaa, mutta n-heksaani on saattanut korvata tulpatussa putkessa olevan ilman. Tulpatun osuuden tilavuuden osuus suurimmasta mittauksissa käytetystä kennon tilavuudesta on laskettu kaavalla 17:

$$\frac{\textit{tulpatun putken tilavuus}}{\textit{suurin mittauksissa esiintynyt kennon tilavuus}} = \frac{0,044 \textit{ ml}}{8,9 \textit{ ml}} = 0,005 \rightarrow 5 \%$$

Kennoon tilattu insinööriyön jälkeen asennettava paineanturi poistaa tätä kuolleesta tilavuudesta aiheutuvaa virhettä. Tällöin kalibrointisuoran määrittäminen kennon tilavuudelle tulee suorittaa uudelleen. Tärkeä johtopäätös tämän työn kannalta kuitenkin on, että edellä mainittu menetelmä sopii tilavuuden määrittämiseen hyvin. Liitteessä 7. esitetty standardisuora kennon tilavuuden mittaukselle.

7.4 Kuplapistemittaukset

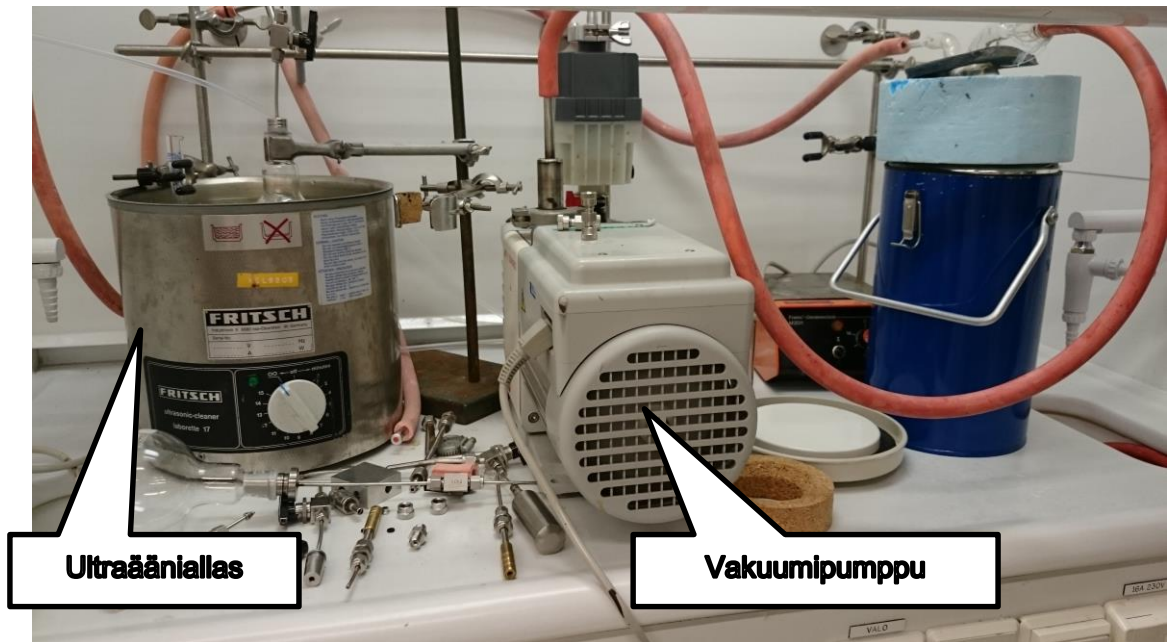
Kuplapistemittausten suorituksissa tärkeimpänä asiana oli ottaa kennon asentoa kuvaava kamera ja kuvankäsittely mukaan mittauksiin. Lisäksi vakumoituun kennoon tulisi jatkossa pystyä lisäämään nestettä vakumoidusta astiasta. Menetelmä ja kytkennät luotiin kyseistä tilannetta ajatellen.

7.4.1 Kuplapistemittausten suoritus

Laitteisto:

- Canon Eos 5D kamera
- Precisa XT 620M vaaka (paineanturin tilavuuden arvioimisessa)
- Kern 572 vaaka
- sekoittimen Invertteri Inverttek Drives IP 66/Nema 4X
- sekoittimen moottori Bevi ja Varvel liitin
- uunina käytetty 5890 Series II Plus Gas Chromatograph
- F200 Tempcontrol Precision Thermometer Automatic Systems Laboratories ja anturina Pt100
- paineanturi GE Unik 5000 Pressure Sensor PMP 50G6-TD-A3-CA-HO-PA
- paineanturin signaalin käsittelyssä Omron K3GN-PDC-FLK DC24V 60W
- ultralaite Fritsch Ultrasonic Cleaner Laborette 17
- kemikaali: Sigma-Aldrich, Hexane, ReagentPlus $\geq 99\%$.

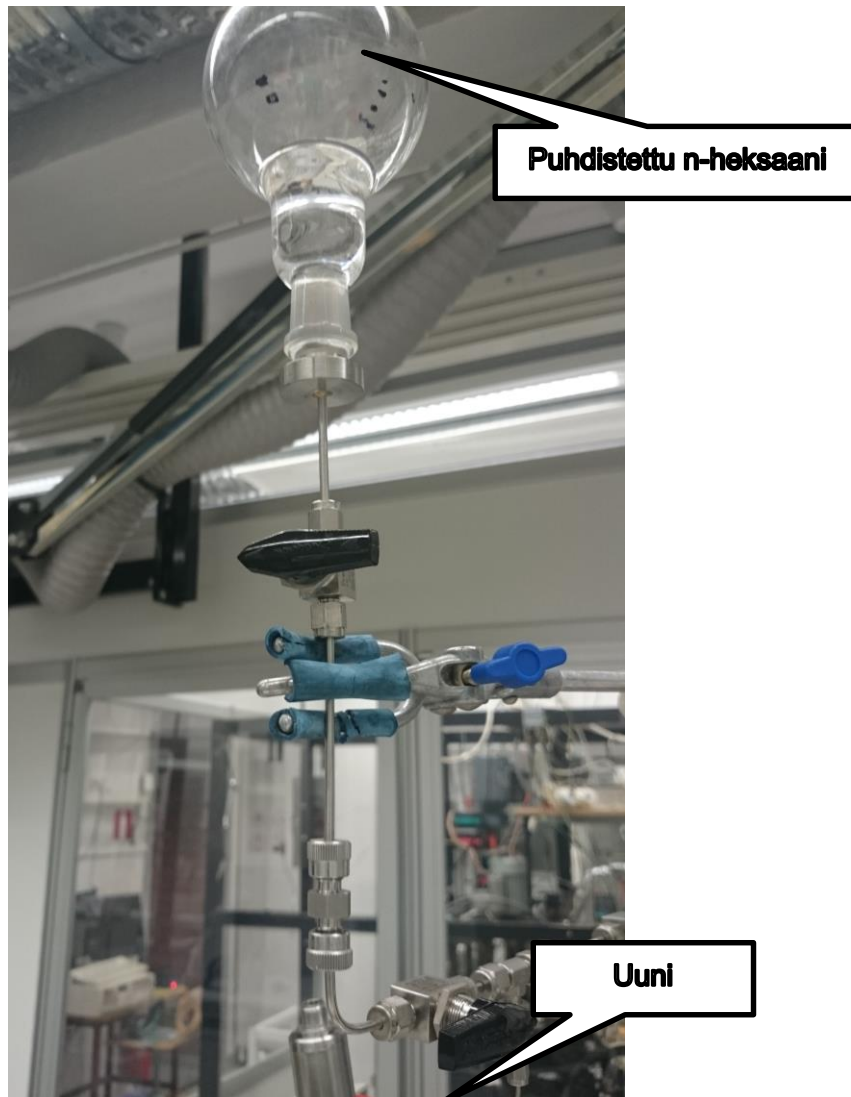
Kuplapistemittauksessa käytetty n-heksaani puhdistettiin vakuumpumpun ja ultraääni-laitteiston avulla n-heksaaniin liuenneista kaasuista. N-heksaani asetettiin astiassa ultraäänikylpyyn ja astiaan kytkettiin vakuumpumppu. N-heksaanin annettiin puhdistua 15 minuuttia ja sen jälkeen korkin venttiili suljettiin, jotta n-heksaani pysyisi vakuumissa. N-heksaanin ei saanut joutua kosketuksiin mittauksissa ilman kanssa. N-heksaanin puhdistukseen käytetty laitteisto on esitetty kuvassa 28.



Kuva 28. N-heksaanin puhdistukseen käytetty vakuumpumpun ja ultraäänialtaan yhdistelmä.

Kenno tuli myös vakumoida. Vakuumpumppu kytkettiin kennoon ja kennon hydrauliosa sekä yläosa vakumoititiin samanaikaisesti. Näin saatiin männänrenkaalla olevan tiivisteeseen kummallekin puolelle sama paine. Tällä toimenpiteellä oli kaksi hyötyä. Ensinnäkin tällä tavalla saatiin hydraulipuolelta imettyä hydraulineestettä, joka haittaisi tulevaa punnitusta. Toiseksi tällä tavalla saatiin männänrenkaan tiivisteeseen kummallekin puolelle sama paine. Tämä pienensi riskiä, jossa kennon yläosaan pääsisi virtaamaan kontaminoivaa ja mahdollisesti turvallisuusriskiä lisäävää ilmaa.

Vakuumpumppu sammutettiin hetkeksi ja puhdistuksesta haettu n-heksaani kytkettiin laitteistoon kuvan 29 mukaisesti. Vakumointi olisi voitu aloittaa vasta, kun puhdistettu n-heksaani olisi kytketty laitteistoon, mutta ajan säästämiseksi kenno valmisteltiin vakumointiin ja vakumointi aloitettiin n-heksaanin puhdistuksen ollessa vielä kesken. Tästä syystä piti huomioida, vaikka kenno oli nyt vakumoitu, jäisi n-heksaaniastian kytkennän jälkeen ilmaa pieneen pätkään putkea. Ilma tulisi vakumoida kennoon menevän putkiton venttiilien kautta ennen n-heksaanin lisäystä kennoon.



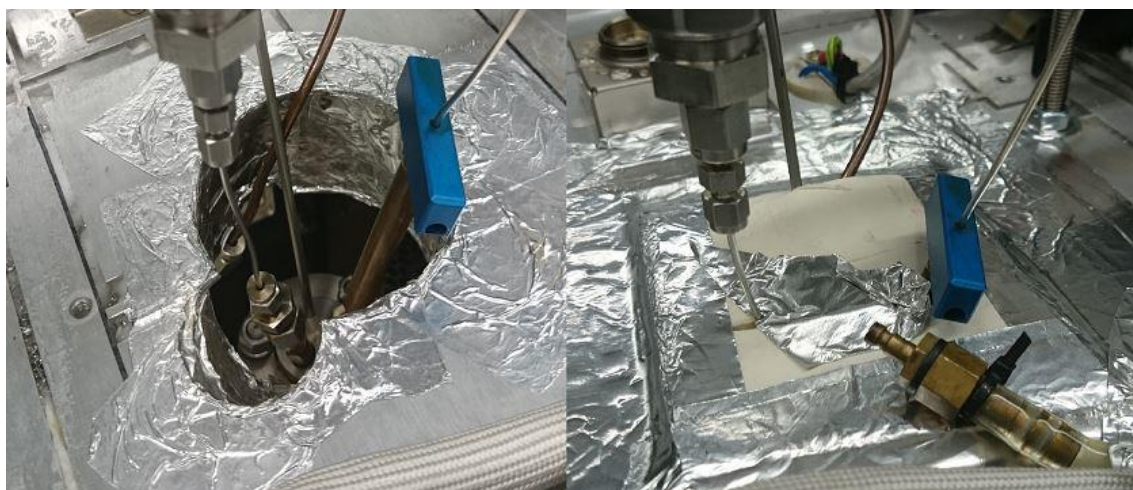
Kuva 29. N-heksaanin kytkentä kennoon. Kuvassa venttiili on suljettuna, jotta kennoille menevä putkisto saataisiin vakuoitua ennen n-heksaanin lisäystä.

Kun kaikki putkistot ja kenno oli vakuoitu, vakuumpumpulta tulevat venttiilit suljettiin ja vakuumpumppu sammutettiin. Venttiilit avattiin siten, että n-heksaani pääsisi kennoon. N-heksaani ei suostunut valumaan kennoon, joten n-heksaaniastiaa lämmitettiin varovasti hiustenkuivaajalla. Tällöin painetta saatiin kasvatettua n-heksaaniastiassa ja samalla kasvatettua paine-eroa n-heksaaniastian ja kennon välillä. Toimenpide sai kennon hiljalleen täyttymään n-heksaanista.

Kun kennossa oli riittävä määrä n-heksaania, kennon yläosan venttiili suljettiin sinisestä säätimestä. Nyt kennolle menevässä putkistossa oli jälleen n-heksaania, joka tulisi poistaa kennon sisältämän n-heksaanin massan punnituksen tarkkuuden lisäämiseksi. Putkisto tyhjennettiin samalla menetelmällä kuin kameran kalibroinnin suorituksessa.

Kun ylimääräinen n-heksaani oli poistettu järjestelmästä, kenno irrotettiin ja punnittiin. Valitettavasti kyseisellä paineanturilla jouduttiin turvautumaan vaakaan jonka tarkkuus ei ollut kovinkaan hyvä. Tarkemman vaa'an käyttö muodostui mahdottomaksi kyseisellä paineanturilla, sillä tarkan vaa'an alusta oli kelluva. Kyseinen paineanturi oli raskas ja nosti kennon painopisteen hyvin korkealle, mikä teki kennon asettamisen tasapainoon kelluvalle alustalle mahdottomaksi. Lisäksi kennon suuri massa rajasi vaakavalikoimaa entisestään. Kennoon tilatulla uudella paineanturilla kennon painopiste saadaan laskemaan ja kennon punnitseminen tarkemmalla vaa'alla tulisi kokemuksen perusteella olemaan mahdollista ja tarkempia mittauksia massan punnituksessa tultaisiin jatkossa käyttämään.

Punnituksen jälkeen kenno asetettiin uuniin. Paineanturille menevä liitäntä, typpiputki, lämpötila-anturi, paineilmapuhallus anturin jäähdytystä varten ja hydraulipuolen putket kytkettiin. Uunin päällä olevat läpiviennit tiivistettiin (kuva 30).



Kuva 30. Uunin yläosan aukko avonaisena ja peitettynä mittausta varten.

Kennon alaosa täytettiin hydraulineesteellä, kun uuni oli tiivistetty. Typpi ja paineilmapuhallus, sekoitus, paine- ja lämpötila-anturit sekä uuni kytkettiin päälle. Uunin lämpötilaa

nostettiin portaittain n-heksaanin kiehumispisteen yläpuolelle. Kun n-heksaanin höyrynpaine saatiin riittävän korkeaksi, voitiin mäntä siirtää ala-asentoon n-heksaanin höyrynpaineella. Hydraulipuolen venttiili avattiin, joka sallii hydraulinesteen vapaan virtauksen hydraulinestesäiliöön. Kun männän alapuolella oli vielä hieman hydraulinestettä, venttiili suljettiin. Männän alapuolelle haluttiin jättää hieman hydraulinestettä, jotta mäntä saatiin kellumaan. Jos hydraulinestettä ei olisi kennossa männän alapuolella ja mäntä lepäisi kennon pohjaa vasten, saattaisi männänrenkaan tiivisteiden eri puolille muodostua suuri paine-ero, joka voisi heikentää tiivisteiden pitävyyttä.

Mittauksia suoritettiin muutamalla eri lämpötilalla. Ennen mittauksia lämpötilan annettiin tasoittua 30 minuuttia lämpötilan asetusarvon viimeisen 10 °C intervallin jälkeen. Mittaukset aloitettiin tilanteesta jolloin mäntä oli ala-asennossa ja kennossa oli höyry- ja nestefaasia. Valokuva ja vastaava painelukema otettiin ylös. Tämän jälkeen kennoa puristettiin kasaan, annettiin tilanteen hetken tasoittua ja otettiin uusi valokuva. Tätä toistettiin kunnes kennossa ei ollut kuin nestefaasia. Jatkettiin puristamista. Nyt paine kasvoi huomattavan nopeasti nesteen pienemmän kokoonpuristuvuuden vuoksi. Otettiin taas valokuva ja painelukema ja toistettiin vielä muutama mittaus. Kun paine kasvoi riittävästi, alkoi männän akselin tiiviste vuotaa hitaasti, mikä huomattiin painemittarin ilmoittaman painearvon hitaana tippumisena. Tästä syystä ei paineen annettu enää toistoilla tasaantua vaan otettiin valokuva ja painelukema ylös ja siirryttiin seuraavaan paineeseen. Kun mittaukset oli kyseisellä lämpötilalla suoritettu, siirryttiin seuraavaan lämpötilaan, annettiin lämpötilan tasaantua ja toistettiin mittaukset.

7.4.2 Kuplapistemittauksen tulokset

120 °C lämpötilan tuloksia on esitetty taulukossa 7. Kennon tilavuus on laskettu aikaisemmin esitetyn kalibrointisuoran avulla männän asennon perusteella. Myös paineanturille johtavan linjan tilavuus on huomioitu. Taulukkoon on tilavuuteen lisätty paineanturille menneen putkiston ja paineanturin sisäosan tilavuudet. Paineanturille menevän putkiston tilavuus laskettiin putken pituuden ja sisähalkaisijan mukaan. Paineanturin sisätilavuus arvioitiin punnitsemalla anturi tyhjänä ja vedellä täytettynä sekä laskettiin massamuutoksesta veden tiheyden avulla anturin sisätilavuus. Paineanturin osuus tilavuudesta oli 0,303 ml. Taulukon kennon tilavuuden sarakkeen ensimmäinen arvo on saatu laske-
malla:

$$V = -0,1253x \frac{ml}{mm} + 9,1189 ml + 0,303 ml \approx 8,98 ml$$

Moolitilavuus laskettiin kennossa olevan n-heksaanin massan avulla. Taulukon esimerkissä n-heksaania oli kennossa 2,2 g. Moolitilavuus laskettiin seuraavasti:

$$V_m = \frac{n}{V} \quad (17)$$

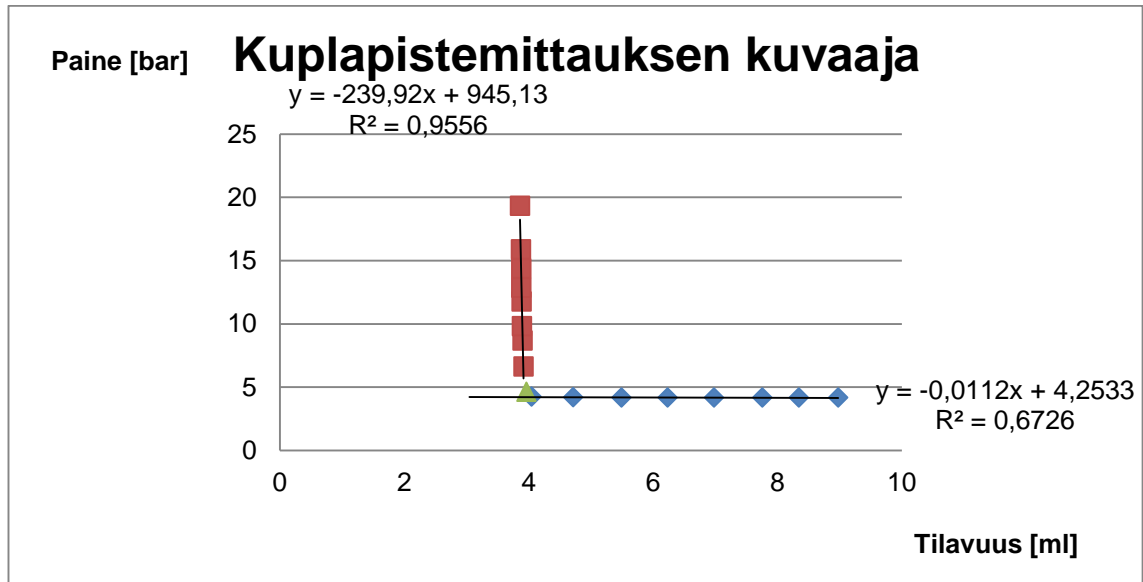
$$V_m = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{V} = \frac{2,2 g * \frac{1}{86,18 g/mol}}{0,008979 l} = 2,8 mol/l$$

Taulukko 7. 120 °C mittaustuloksia kuplapistemittauksista.

°C	männän etäisyys		Kennon tilavuus [ml]	moolitilavuus [mol/l]
	paine [bar]	[mm]		
121,07	4,160	3,53	8,979	2,8
121,09	4,165	8,59	8,346	3,1
121,10	4,170	13,29	7,756	3,3
121,10	4,170	19,47	6,982	3,7
121,11	4,175	25,42	6,237	4,1
121,12	4,175	31,35	5,494	4,7
121,12	4,190	37,55	4,717	5,4
121,13	4,235	42,90	4,046	6,3
121,06	4,630	43,56	3,964	6,4
121,05	6,620	43,94	3,916	6,5
121,05	8,680	44,03	3,905	6,5
121,06	9,810	44,12	3,894	6,6
121,06	11,77	44,18	3,885	6,6
121,06	12,85	44,20	3,883	6,6
121,06	14,36	44,22	3,881	6,6
121,06	15,88	44,27	3,874	6,6
121,06	19,33	44,36	3,863	6,6

Painelukemat sijoitettiin koordinaatistoon, jossa kennon paine ilmoitettiin kennon tilavuuden funktiona. Koordinaatistoon sijoitettiin kaksi suoraa. Toinen suora kulki niiden pisteiden kautta, joiden oletettiin edustavan tilannetta, jossa kennossa on tasapainossa kaksi faasia. Toinen suora kulkee pisteiden kautta, jossa kennossa on pelkkä nestefaasi. Pisteet, jotka eivät sopineet suorille, jätettiin huomiotta. Näiden kahden suoran leikkauspis-

teessä on viimeinen piste, jossa kaasufaasi on läsnä kennossa. Täten kyseisessä tilanteessa vallitsee kylläisen nesteen höyrynpaine kyseisessä lämpötilassa. Taulukon 7 mitauspisteet ja niille sijoitetut suorat on esitetty kuvassa 31.



Kuva 31. 120 °C mittaukset sijoitettuna koordinaatistoon. Nestefaasille sovitetun ja kahden faasin osuudelle sovitetun suoran leikkauspisteestä voidaan määrittää puhtaan aineen höyrynpaine.

Höyrynpaine saatiin määrittämällä suorien leikkauspiste. Suorien leikkauspiste saadaan ratkaistua esimerkiksi muodostamalla suoran yhtälöistä yhtälöpari tai matriisilaskennan avulla. Muodostettiin yhtälöistä 2x2 matriisi A ja vakioista vektori b. Matriisien laskusääntöjen mukaan muuttuja x saadaan ratkaistua kertomalla vektori b matriisin A käänteismatriisilla A^{-1} . Käänteismatriisi ja yhtälönratkaisu suoritettiin taulukkolaskentaohjelman avulla.

$$Ax = b \rightarrow x = A^{-1}b \quad (18)$$

[14]

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 239,92 \\ 1 & 0,0112 \end{pmatrix}, b = \begin{pmatrix} 945,13 \\ 4,2533 \end{pmatrix}, x = \begin{pmatrix} \text{paine} \\ \text{tilavuus} \end{pmatrix}, A^{-1} = \begin{pmatrix} -4,668 \cdot 10^{-5} & 1,00004668 \\ 0,00416825 & -0,0041683 \end{pmatrix}$$

$$x = A^{-1}b = \begin{pmatrix} -4,668 \cdot 10^{-5} & 1,00004668 \\ 0,00416825 & -0,0041683 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} 945,13 \\ 4,2533 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4,209 \\ 3,922 \end{pmatrix}$$

Kyseisen mittauksen höyrynpaineeksi saatiin 4,209 bar eli 429 kPa. Kyseinen menetelmä on vaihtoehtoinen menetelmä höyrynpaineiden määrittämiselle, ja vertailtiin kuplapistemittauksissa saatuja höyrynpaineita Wagnerin yhtälöllä laskettuihin. Kyseisen pisteen lämpötilaksi valittiin pisteen mittausten lämpötilojen keskiarvo. Tulokset on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Vertailua kuplapistemittauksissa saaduille n-heksaanin puhtaan aineen höyrynpaineille.

°C	Höyrynpaine [bar]	Höyrynpaine [kPa]	Wagnerin yhtälöllä laskettu höyrynpaine [kPa]	Korrelaatio mitattu - laskettu [kPa]
90,99	2,0856	208,56	194,05	14,51
121,08	4,2094	420,94	409,53	11,41
151,18	7,7862	778,62	770,34	8,28
90,95	2,2513	225,13	193,79	31,34
121,03	4,1050	410,50	409,03	1,47
90,96	2,0668	206,68	193,86	12,82
121,02	4,2577	425,77	408,95	16,82
151,20	7,7878	778,78	770,70	8,08
110,84	3,3314	333,14	322,30	10,84
140,95	6,4071	640,71	628,36	12,35

Mittaustulokset kaksifaasialueella saattavat olla luotettavampia kuin nestefaasialueella saadut tulokset. Nestefaasialueella männän akselin tiivisteiden vuotaminen aiheutti sen, ettei mittauksia voitu suorittaa korkeammassa paineissa eikä tasapainon voitu antaa tasoitua. Myös paineanturin kytkentä ja kuollut tilavuus saattoivat aiheuttaa mittauksiin pientä virhettä. Paineanturille johtavassa linjassa on osuus, joka sijaitsee lämmitetyn kennon ulkopuolella. Siellä saattaa tapahtua kaasun kondensoitumista nesteeksi, mikä vaikuttaa tuloksiin. Menetelmällä määritetyt puhtaan aineen höyrynpaine arvot ei ole yhtä lähellä Wagnerin yhtälöllä laskettuja arvoja kuin aikaisemmin esitelty. Lisämittauksia tarvittaisiin parempien tiivisteiden ja uuden paineanturin asennuksen jälkeen. Liitteessä 8. on kuplapistemittauksen tuloksia ja liitteessä 9. on tällä menetelmällä saadut höyrynpaineet.

7.5 N-heksaanin kriittisen pisteen määrittäminen

N-heksaanin kriittisen pisteen määrittämiseen vaadittiin korkeampaa lämpötilaa kestäviä tiivisteitä. Tiivisteiden saapumisen jälkeen testattiin kennoa ensimmäisen kerran lämpötiloissa, jotka ovat suurempia kuin 200 °C. Kennossa oleva n-heksaani asetettiin olosuhteisiin, jossa saatiin näkyviin faasimuutos kriittiseksi fluidiksi. Tästä tilasta otettiin valokuvia ja kirjattiin paine- ja lämpötilalukemia ylös.

7.5.1 N-heksaanin kriittisen pisteen tarkastelun suoritus

Laitteisto:

- Canon Eos 5D kamera
- sekoittimen Invertteri Invertek Drives IP 66/Nema 4X
- sekoittimen moottori Bevi ja Varvel liitin
- uunina käytetty 5890 Series II Plus Gas Chromatograph
- F200 Tempcontrol Precision Thermometer Automatic Systems Laboratories ja anturina Pt100
- paineanturi GE Unik 5000 Pressure Sensor PMP 50G6-TD-A3-CA-HO-PA
- paineanturin signaalin käsittelyssä Omron K3GN-PDC-FLK DC24V 60W
- ultralaite Fritsch Ultrasonic Cleaner Laborette 17
- kemikaali: VWR international, n-hexane, purity $\geq 99\%$.

N-heksaani puhdistettiin aiemmin kuvatulla menetelmällä, jossa käytettiin avuksi ultraääntä ja vakuumpumppua. Vakumoituun kennoon lisättiin n-heksaani ja uunin yläosa tiivistettiin. Paine- ja lämpötilamittaus, uunin tyyppi, paineilmavirtaus paineanturille ja kennon sekoitus kytkettiin päälle.

Uunin lämpötilaa nostettiin hitaasti 10 °C intervallein kohti n-heksaanin kriittiseksi lämpötilaksi ilmoitettua pistettä $507,5 \pm 0,1$ K ($234,35$ °C) [15]. Kun päästiin uunin asetuslämpötilaan 230 °C, annettiin uunin lämpötilan tasaantua. Tasaantumisen jälkeen uunin lämpötila-asetusta nostettiin varovasti ja tarkkailtiin uunin tapahtumia, otettiin valokuvia ja kirjattiin paineen ja lämpötilan lukemia. Kun fluidi oli käynyt läpi faasimuutoksen kriittiseksi fluidiksi, uuni sammutettiin katkaisijasta ja fluidin annettiin vaihtaa faasia uunin jäähtyessä. Uunia ei saanut jäähdyttää asettamalla matalampaa asetuslämpötilaa. Uuni avaisi tällöin ilmaluukut ja jäähdyttäisi uunia huoneilmalla, mikä aiheuttaa turvallisuusrisikin. Lämmitys kriittiseksi fluidiksi ja jäähdytys takaisin suoritettiin muutamaan otteeseen.

7.5.2 N-heksaanin kriittisen pisteen tarkastelun tulokset

N-heksaanin höyry ja nestefaasin rajapinta alkoi himmentyä mittauspisteessä, jonka lämpötila oli $236,02 \pm 0,01$ °C (laitevalmistajan ilmoittama epävarmuus) ja paine $30,63 \pm 0,2$ bar (kuvan 32 vasemmanpuoleinen kenno). Faasienvälinen rajapinta muodostui yhä epäselvemmäksi ja hävisi lopulta kun paine oli $31,52 \pm 0,2$ bar ja lämpötila $236,89 \pm 0,01$ °C (kuva 32 oikeanpuoleinen kenno). Toiseen kertaan lämmitettäessä sama ilmiö toistui olosuhteissa jossa paine oli $31,68 \pm 0,2$ bar ja lämpötila $238,39 \pm 0,01$ °C.



Kuva 32. Faasirajapinnan häviäminen n-heksaania lämmitettäessä kriittiseksi fluidiksi.

Jäähdytettäessä ylikriittistä fluidia faasimuunnos oli visuaalisesti hyvin erilainen. Aluksi kennoon muodostui haalea valkoinen sumea alue. Valkoinen alue voimistui, ja voimistumisen jälkeen hävisi. Tämän jälkeen kennoon näytti muodostuvan sumua ja lopulta himmeä neste- ja kaasufaasin välinen rajapinta (kuva 34).



Kuva 33. Ylikriittisen n-heksaanin jäähdytystä. Kuvat kuvaavat ilmiöiden tapahtumajärjestystä vasemmalta oikealle. Oikeanpuolimmaisessa kuvassa on nähtävissä jo haalea nesteen rajapinta valkoisen magneettisekoittimen kohdalla.

Painemittausten epävarmuudet taulukossa 8 laskettiin kaavalla 11 ja korjaustermit painanturin kalibrointisuoralla.

Taulukko 9.

Lämpötila °C	Mitattu paine [bar]	Korjaus- termi [bar]	Korjattu paine [bar]	Korjattu paine [kPa]	Paineen epävarmuus [kPa]
236,02 ±0,01	30,25	0,375	30,625	3062,53	12,31
236,89 ±0,01	31,14	0,377	31,517	3151,73	12,67

Mittauksissa päästiin suhteellisen lähelle kirjallisuuden ilmoittamia arvoja kriittisestä pisteestä ($T_c = 507,5 \pm 0,1$ K, $234,35 \pm 0,1$ °C, $P_c = 30,3 \pm 0,1$ bar) [15]. Mittausalue oli kuitenkin paineanturin suositellun lämpötila-alueen ulkopuolella, mikä saattoi aiheuttaa virhettä paineen mittaukseen. Lisäksi paineanturin kalibroinnissa oletettu lämpötilariippuvuuden lineaarisuus ei välttämättä pidä paikkaansa, kun mittauspisteet siirtyvät kauemmaksi kalibrointialueesta. Paineanturille kondensoitui nestettä, mikä häiritsi tasapainoa. Lämpötilan mittaukselle saattoi aiheuttaa virhettä se, että lämpötila mitattiin välillisesti kennon titaanisen kannen kautta. Uunin asetuksilla oli vaikeaa stabiloida lämpötila juuri faasimuutoksen kohdalle, jolloin voitaisiin odottaa lämpötilan tasaantumista ja tällöin voitaisiin olettaa kennossa olevan fluidin olevan samassa lämpötilassa kuin kennon kannesta mitattu lämpötila.

8 Johtopäätökset

Insinööriyön laajuuden ja ajan puitteissa saatiin kehitettyä mittauslaitteisto siihen pisteeseen, että seuraava laitteiston käyttäjä pystyi aloittamaan sillä tutkimustyönsä. Työn edistymiseen vaikutti myös suureksi osaksi insinööriyön tekijästä riippumattomat muutujat, kuten kennon korjaustyöt pajalla, sekä vaihdettavien kennon osien toimitusajat.

Kennolla pystytään jatkamaan tutkimuksia, mutta ensin tulisi kuitenkin huomioida käyttöönnotossa ja testauksessa ilmi tulleet asiat, joista tärkein on jo mainittu paineanturin vaihto. Kennoa käytettäessä tulisi myös huomioida, että lämpötilamittaus tapahtuu kennon metallirungon kautta. Tarkan lämpötila-arvon saamiseksi pitää lämpötilan antaa tasoittua riittävän kauan, jotta lämpötila-anturi on samassa lämpötilassa kuin kennossa oleva tutkittava aine. Riittävä stabilointiaika tutkittavan aineen lämpenemiseksi haluttuun lämpötilaan tulisi myös huomioida. Käyttöönnotossa yksi suurimmista haasteista oli kennon tiiveyden varmistaminen ja tähän asiaan tulisi myös jatkossa kennoa käytettäessä kiinnittää huomiota.

Lähteet

- 1 Atkins, Peter & de Paula, Julio. 2009. Elements of Physical Chemistry 5th Edition. Oxford. University of Oxford.
- 2 Atkins, P.W. 1998. Physical Chemistry Atkins 6th Edition. Oxford. University of Oxford.
- 3 Cengel, Yunus A. & Boles Michael A. 2011. Thermodynamics, an Engineering Approach, Seventh Edition in SI Units. New York, United States of America. McGraw - Hill.
- 4 Engel, Thomas & Reid Philip. 2006. Physical Chemistry. San Francisco, United States of America. Benjamin Cummings, Pearson.
- 5 Laidler, Keith J. & Meiser, John H. 1982. Physical Chemistry. United States of America. The Benjamin/Cummings Publishing Company.
- 6 Poling, Bruce E. & Prausnitz, John M. & O'Connell John P. 2001. The Properties of Gases and Liquids, 5th Edition. United States of America. The McGraw-Hill Companies.
- 7 Ambrose D. & Walton J. 1989. Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols. Pure and Applied Chemistry, Vol. 61, No.8, pp. 1395–1403. Great Britain. IUPAC
- 8 Ewing, Michael B. & Sanchez Ochoa, Jesus C. 2005. Vapour pressures of n-hexane determined by comparative ebulliometry. Teoksessa J. Chem. Thermodynamics 38 (2006) 283–288.
- 9 Czaikoski, Karina & Mesomo, Michele C. & Kruger, Roberta L. & Queiroga, Carmen Lucia & Corazza, Marcos L. 2015. Extraction of Campomanesia xanthocarpa fruit using supercritical CO₂ and bioactivity assessments. Teoksessa Journal of Supercritical Fluids 98 (2015) 79–85.
- 10 Lin, Chih-Hsiung & Lin, Hsin-Wei & Wu, Jau-Yann & Houg, Jer-Yiing & Wan, Hou-Peng & Yang, Tzu-Yueh & Liang, Ming-Tsai. 2014. Extraction of lignans from the seed of Schisandra chinensis by supercritical fluid extraction and subsequent separation by supercritical fluid simulated moving bed. Teoksessa Journal of Supercritical Fluids 98 (2015) 17–24.
- 11 Banuti, D.T. 2014. Crossing the Widom-line – Supercritical pseudo.boiling. Teoksessa Journal of Supercritical Fluids 98 (2015) 12–16.
- 12 Riskianalyysit. VTT. http://www2.vtt.fi/proj/riskianalyysit/riskianalyysit_poikkeamataarkastelu_hazop_mk.jsp Luettu 30.1.2015.

- 13 Knovel tietokanta
http://app.knovel.com/web/view/html/show.v/rcid:kpDIPPRPF7/cid:kt00B1IS91/viewerType:html/root_slug:dippr-project-801-full/url_slug:alphabetic-n-hexane?q=DIPPR%20n-hexane%20density&b-q=DIPPR%20n-hexane%20density&sort_on=default&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&page=1&b-sort-on=default Luettu 12.2.2015
- 14 http://www.cs.helsinki.fi/u/jhasa/kurssit/y100_s06/materiaali_7.pdf Luettu 16.3.2015
- 15 Haynes, W. M. 2014–2015. Handbook Of Chemistry & Physics, 95th Edition. CRC Press, Taylor & Francis Group.

HAZOP-riskinarviointi

HAZOP faasitasapainokennon käyttöönotolle.

Muuttujiksi valittiin paine, lämpötila ja tyypen virtaus. Avainsanoina ei, enemmän, vähemmän, osaksi, päinvastoin. Todennäköisyydelle: suuri, keskimääräinen, pieni ja ei ollenkaan todennäköistä. Vakavuudella: erittäin vakava, vakava, mahdollisesti vakava, ei vakava.

Paine hydraulikkapuolella:

Avainsana	Mahdollinen syy	Seuraukset	Todennäköisyys	Vakavuus	Ehkäisy
Ei painetta	-Vuoto hydraulikkapuolella	-sylinteriin ei saada painetta ja kuumaa hydraulikkaneustetta saattaa roiskua jos painetta lisätään	-keskimääräinen	-mahdollisesti vakava	-suojaudutaan suojarusteilla, painetta nostetaan hitaasti asteittain, tarkistetaan ettei liitokset ole kostuneet nesteestä
Enemmän painetta	-käsitellyssä piste korkeassa paineessa -painetta lisätty liikaa	-laitteisto saattaa pettaa ja kuumaa hydraulikkaneustetta saattaa roiskua	-keskimääräinen	-vakava	-suojavaatetus, varoventtiili, painelukeman seuranta
Vähemmän painetta	-Vuoto hydraulikkapuolella, nesteessä ilmaa seassa	-sylinteriin ei saada painetta ja kuumaa hydraulikkaneustetta saattaa roiskua jos painetta lisätään	-keskimääräinen	-mahdollisesti vakava	-suojaudutaan suojarusteilla, painetta nostetaan hitaasti asteittain, tarkistetaan ettei liitokset ole kostuneet nesteestä, laitteiston ilmaus
Osaksi painetta	-	-	-	-	-
Päinvastoin	-	-	-	-	-

Paine sylinterin puolella:

Avainsana	Mahdollinen syy	Seuraukset	Todennäköisyys	Vakavuus	Ehkäisy
Ei painetta	-Vuoto, sylinterin rikkoutuminen	-tulipalo, altistuminen kaasuille, räjähdys	-keskimääräinen	-vakava	-koeajo vaarattomalla aineella, uusin tyytyksestä huolehtiminen, hyvä ilmanvaihto
Enemmän painetta	-lämpötilan nousu, hydrauliliikan varomaton käyttö,	-laitteiston rikkoutuminen, tulipalo, altistuminen kaasuille, räjähdys	-keskimääräinen	-vakava	-koeajo vaarattomalla aineella, tyytyksestä huolehtiminen, hyvä ilmanvaihto
Vähemmän painetta	- Vuoto, sylinterin rikkoutuminen	- tulipalo, altistuminen kaasuille, räjähdys	-keskimääräinen	-vakava	- koeajo vaarattomalla aineella, tyytyksestä huolehtiminen, hyvä ilmanvaihto
Osaksi painetta	-	-	-	-	-
Päinvastoin	-	-	-	-	-

Lämpötila:

Avainsana	Mahdollinen syy	Seuraukset	Todennäköisyys	Vakavuus	Ehkäisy
Ei lämmitystä	-Uuni rikki	-Ei vaarallisia seurauksia	-	-ei vakava	-
Enemmän lämmitystä	- Uuni rikki, väärä uunin setpoint, kaasun voimakas lämpöinen puristuksessa - Uuni rikki	-voimakas lämpöinen nostaa painetta sylinterissä - Ei vaarallisia seurauksia	-pieni	-mahdollisesti vakava	-Lämpötilan seuraaminen
Vähemmän lämmitystä			-	-ei vakava	-
Osaksi lämmitystä	-	-	-	-	-
Päinvastoin	-	-	-	-	-

Typen virtaus:

Avainsana	Mahdollinen syy	Seuraukset	Todennäköisyys	Vakavuus	Ehkäisy
Ei virtausta	-kaasu loppu, hana kiinni, kaasuvuoto	-tulipalo, räjähdys (jos sylinteri vuotaa tai hajooa)	-keskimääräinen	-vakava	-painemittareiden seuranta, virtauksen testaus ennen uunin käynnistämistä
Enemmän virtausta	-kaasuhana liian auki	-ei suoranaisia vaarallisia seurauksia, jos ilmanvaihto on riittävä	-pieni	-ei vakava	-
Vähemmän virtausta	- kaasu loppu, hana ei ole tarpeeksi auki, kaasuvuoto	- tulipalo, räjähdys (jos sylinteri vuotaa tai hajooa)	- keskimääräinen	- vakava	- painemittareiden seuranta, virtauksen testaus ennen uunin käynnistämistä
Osaksi virtausta	-	-	-	-	-
Päinvastoin	-	-	-	-	-

GE-painemittarin kalibroinnin mittaustuloksia.

Uudella painemittarilla ensimmäisellä asennuksella				
	Huoneenlämpötilassa			
	Beamex kalibrointilaite	Kennon painemittari		
	p [bar]	p [bar]	Δp (Kenno - Beamex)	
1	1,03	1,30	0,27	
2	2,82	2,98	0,16	
3	4,08	4,23	0,16	<- uusi kaasupullo
4	5,16	5,32	0,16	
5	6,49	6,63	0,14	
6	8,35	8,50	0,15	
7	12,24	12,38	0,14	
8	12,33	12,48	0,16	<- jatkettiin puristamalla kaasua kasaan
9	17,24	17,34	0,10	
10	26,56	26,66	0,10	
11	30,37	30,43	0,06	<- uusi paineenalennin (100 bar asti)
12	35,07	35,15	0,08	
13	40,00	40,05	0,05	
14	44,78	44,81	0,03	
15	52,60	52,63	0,03	
		keskihajonta Δp	0,063649113	
		keskiarvo Δp	0,118066667	

Uudella painemittarilla ensimmäisellä asennuksella				
noin 150 °C				
Beamex kalibrointilaite	Kennon painemittari			
p [bar]	p [bar]	Δp (Kenno - Beamex)		
55,20	52,36	-2,84		
35,87	33,05	-2,82		
46,00	43,17	-2,83		
40,78	37,95	-2,83		
35,73	32,91	-2,82		
30,97	28,15	-2,82		
28,26	25,44	-2,82		
25,65	22,84	-2,81		
23,40	20,63	-2,77		
20,02	17,26	-2,76	Δp average	-2,48
18,17	15,42	-2,75		
15,07	12,40	-2,67		
12,39	9,78	-2,61		
9,84	7,29	-2,55		
7,79	5,99	-1,80		
5,93	4,18	-1,75		
3,36	1,70	-1,66		
2,13	0,50	-1,63		
1,15	-0,46	-1,61		

150 Astetta jatkolla (paksu) paineanturille (valkoinen vahto rullalla välissä)			
	noin 150 °C		
	Beamex kalibrointilaite	Kennon painemittari	
	p [bar]	p [bar]	Δp (Kenno - Beamex)
	50,62	49,80	-0,82
	47,81	46,95	-0,86
	44,62	43,72	-0,90
	40,72	39,83	-0,89
	34,93	34,02	-0,91
	33,46	32,54	-0,92
	29,41	28,46	-0,95
	27,90	26,69	-1,21
	26,74	25,80	-0,94
	21,38	20,42	-0,96
	20,27	19,29	-0,98
	18,65	17,66	-0,99
	16,42	15,41	-1,01
	15,45	14,43	-1,02
	13,57	12,54	-1,03
	11,32	10,27	-1,05
	8,75	7,70	-1,05
	7,20	6,14	-1,06
	6,52	5,45	-1,07
	5,90	4,82	-1,08
	4,93	3,84	-1,09
	3,91	2,80	-1,11
	2,84	1,74	-1,10
	2,28	1,16	-1,12
	1,00	-0,13	-1,13
			Δp average
			-1,01

150 astetta uudella ohuemmallalla 1/16 putkella paineanturille. Ilman paineilmapuhallusta			
noin 150 °C			
Beamex kalibrintilaite	Kennon painemittari		
p [bar]	p [bar]		Δp (Kenno - Beamex)
56,92	56,89		-0,02
51,65	51,64		-0,01
46,12	46,11		-0,01
41,91	41,90		-0,01
35,18	35,17		-0,01
31,19	31,19		0,00
27,00	26,99		-0,01
22,24	22,24		0,00
16,49	16,49		0,00
13,87	13,87		0,00
12,32	12,30		-0,02
11,02	10,99		-0,03
9,61	9,57		-0,04
8,68	8,64		-0,04
7,64	7,61		-0,03
6,77	6,73		-0,04
5,40	5,37		-0,03
4,59	4,55		-0,04
3,67	3,63		-0,04
2,84	2,80		-0,04
1,88	1,84		-0,04
		Δp average	-0,023

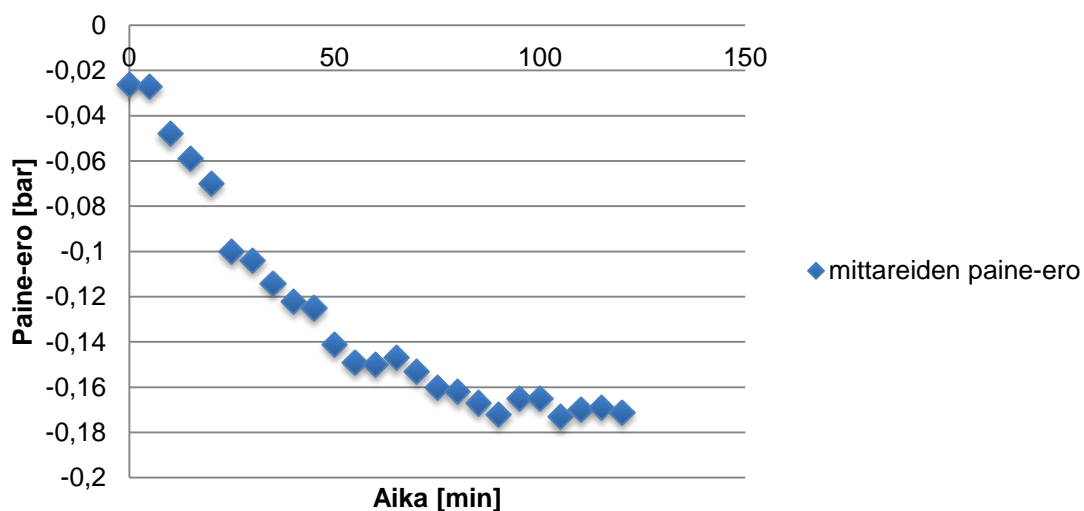
150 astetta uudella ohuemmallalla 1/16 putkella paineanturille paineilmapuhalluksella.			
SUORAAN EDELLISEN MITTAUKSEN PERÄÄN: SAATTAA AIHEUTTAA VIRHETTÄ LÄMMÖN JOHTUMISEN VUOKSI.			
noin 150 °C			
Beamex kalibrintilaite	Kennon painemittari		
p [bar]	p [bar]		Δp (Kenno - Beamex)
52,03	51,79		-0,24
46,35	46,10		-0,25
41,68	41,44		-0,24
36,11	35,87		-0,24
30,70	30,46		-0,24
27,44	27,20		-0,24
25,36	25,13		-0,23
22,87	22,63		-0,24
17,99	17,74		-0,25
13,49	13,25		-0,24
10,52	10,27		-0,25
9,19	8,94		-0,25
8,13	7,88		-0,25
7,39	7,14		-0,25
5,90	5,64		-0,26
4,07	3,82		-0,25
3,74	3,48		-0,26
2,93	2,67		-0,26
2,40	2,14		-0,26
1,77	1,51		-0,26
		Δp average	-0,248

Mitattiin 150 asteessa painemittarin lukeman muutoksia ajan funktiona,

että tiedettäisiin kuinka paljon mittausajan pidentyminen vaikuttaa anturin painelukemaan.

t [min]	Beamex kalibrointilaite p [bar]	Kennon painemittari p [bar]	Δp (Kenno - Beamex)
0	29,25	29,22	-0,03
5	29,36	29,33	-0,03
10	29,40	29,35	-0,05
15	29,41	29,35	-0,06
20	29,41	29,34	-0,07
25	29,41	29,31	-0,10
30	29,39	29,29	-0,10
35	27,10	26,99	-0,11
40	27,09	26,97	-0,12
45	27,08	26,96	-0,13
50	27,07	26,93	-0,14
55	27,06	26,92	-0,15
60	27,04	26,89	-0,15
65	24,87	24,73	-0,15
70	24,87	24,72	-0,15
75	24,86	24,70	-0,16
80	24,84	24,68	-0,16
85	24,83	24,67	-0,17
90	24,82	24,65	-0,17
95	20,46	20,29	-0,16
100	20,45	20,28	-0,16
105	20,44	20,27	-0,17
110	20,43	20,26	-0,17
115	20,42	20,25	-0,17
120	20,42	20,25	-0,17

mittareiden paine-ero ajan funktiona



N-Heksaanin höyrynpainemittaustuloksia.

n-heksaanin höyrynpaineita							
	75 astetta	(setpoint 73->75)					
		t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa
		1	74,89	348,04	1,31	130500	130,50
		2	75,03	348,18	1,32	131500	131,50
		3	75,11	348,26	1,33	132500	132,50
		4	75,16	348,31	1,33	133000	133,00
		5	75,21	348,36	1,34	134000	134,00
		6	75,24	348,39	1,34	134000	134,00
		7	75,26	348,41	1,34	134000	134,00
		8	75,27	348,42	1,35	135000	135,00
		9	75,27	348,42	1,35	135000	135,00
		10	75,29	348,44	1,35	135000	135,00
	80 astetta	(setpoint 75->80)					
		t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa
		1	79,38	352,53	1,39	139000	139,00
		2	79,71	352,86	1,42	142000	142,00
		3	79,92	353,07	1,45	144500	144,50
		4	80,04	353,19	1,47	146500	146,50
		5	80,17	353,32	1,48	148000	148,00
		6	80,19	353,34	1,49	148500	148,50
		7	80,22	353,37	1,50	150000	150,00
		8	80,25	353,40	1,52	151500	151,50
		9	80,28	353,43	1,52	152000	152,00
		10	80,30	353,45	1,53	152500	152,50
		11	80,30	353,45	1,53	152500	152,50
		12	80,33	353,48	1,53	152500	152,50
		13	80,30	353,45	1,54	153500	153,50
		14	80,31	353,46	1,54	153500	153,50
		15	80,32	353,47	1,54	153500	153,50
		16	80,32	353,47	1,54	153500	153,50
		17	80,33	353,48	1,54	153500	153,50
		18	80,33	353,48	1,54	153500	153,50
		19	80,34	353,49	1,54	153500	153,50
		20	80,34	353,49	1,54	153500	153,50
		21	80,32	353,47	1,54	153500	153,50

85 astetta	(setpoint 80->85)						
	t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa	
	3	84,73	357,88	1,62	162000	162,00	
	4	84,93	358,08	1,64	164000	164,00	
	6	85,15	358,30	1,69	168500	168,50	
	8	85,24	358,39	1,70	170000	170,00	
	10	85,26	358,41	1,71	171000	171,00	
	15	85,29	358,44	1,73	173000	173,00	
	20	85,31	358,46	1,73	173000	173,00	
95 astetta	(setpoint 85->95)						
	t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa	
	1	93,38	366,53	1,86	186000	186,00	
	2	93,96	367,11	1,92	192000	192,00	
	3	94,34	367,49	1,99	198500	198,50	
	4	94,62	367,77	2,03	203000	203,00	
	6	94,92	368,07	2,12	212000	212,00	
	8	95,05	368,20	2,17	216500	216,50	
	10	95,11	368,26	2,20	220000	220,00	
	15	95,12	368,27	2,23	223000	223,00	
	20	95,17	368,32	2,24	224000	224,00	
105 astetta	(setpoint 95->105)						
	t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa	
	1	103,21	376,36	2,39	239000	239,00	
	2	103,85	377,00	2,48	248000	248,00	
	4,5	104,62	377,77	2,64	263500	263,50	
	6	104,83	377,98	2,72	271500	271,50	
	8	104,93	378,08	2,77	277000	277,00	
	10	105,01	378,16	2,82	282000	282,00	
	15	105,03	378,18	2,86	286000	286,00	
	20	105,08	378,23	2,88	288000	288,00	

115 astetta (setpoint 105->115)							
	t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa	
	1	112,91	386,06	3,06	306000	306,00	
	2	113,58	386,73	3,16	315500	315,50	
	3	114,01	387,16	3,24	324000	324,00	
	5	114,52	387,67	3,39	339000	339,00	
	6	114,63	387,78	3,44	344000	344,00	
	8	114,80	387,95	3,52	352000	352,00	
	10	114,86	388,01	3,56	356000	356,00	
	15	114,91	388,06	3,63	363000	363,00	
	20	114,93	388,08	3,65	365000	365,00	
	25	114,96	388,11	3,67	366500	366,50	
125 astetta (setpoint 115->125)							
	t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa	
	1	122,88	396,03	3,90	390000	390,00	
	2	123,52	396,67	4,01	400500	400,50	
	3	123,93	397,08	4,11	410500	410,50	
	4	124,19	397,34	4,20	420000	420,00	
	6	124,51	397,66	4,33	432500	432,50	
	8	124,65	397,80	4,42	441500	441,50	
	10	124,71	397,86	4,47	447000	447,00	
	15	124,77	397,92	4,55	454500	454,50	
	20	124,83	397,98	4,57	456500	456,50	
	25	124,80	397,95	4,58	458000	458,00	
135 astetta (setpoint 125->135)							
	t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa	
	1	133,08	406,23	4,92	491500	491,50	
	2	133,68	406,83	5,07	507000	507,00	
	3	133,90	407,05	5,16	515500	515,50	
	4	134,17	407,32	5,25	525000	525,00	
	6	134,42	407,57	5,40	539500	539,50	
	8	134,56	407,71	5,49	548500	548,50	
	10	134,57	407,72	5,55	555000	555,00	
	15	134,66	407,81	5,63	562500	562,50	
	20	134,66	407,81	5,67	567000	567,00	
	25	134,67	407,82	5,68	568000	568,00	

145 astetta (setpoint 135->145)							
t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa		
1	142,28	415,43	5,93	592500	592,50		
2	142,91	416,06	6,09	608500	608,50		
3	143,52	416,67	6,25	625000	625,00		
4	143,77	416,92	6,38	637500	637,50		
6	144,13	417,28	6,56	656000	656,00		
8	144,32	417,47	6,70	669500	669,50		
10	144,38	417,53	6,78	677500	677,50		
15	144,44	417,59	6,88	688000	688,00		
20	144,46	417,61	6,93	693000	693,00		
25	144,49	417,64	6,94	694000	694,00		
155 astetta (setpoint 145->155)							
t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa		
1	152,10	425,25	7,24	724000	724,00		
2	152,77	425,92	7,42	742000	742,00		
3	153,23	426,38	7,60	760000	760,00		
4	153,62	426,77	7,75	775000	775,00		
6	153,97	427,12	7,96	796000	796,00		
8	154,17	427,32	8,11	811000	811,00		
10	154,24	427,39	8,23	822500	822,50		
15	154,29	427,44	8,35	835000	835,00		
20	154,36	427,51	8,40	840000	840,00		
25	154,33	427,48	8,42	842000	842,00		
165 astetta (setpoint 155->165)							
t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa		
1	161,84	434,99	8,76	876000	876,00		
2	162,58	435,73	8,98	898000	898,00		
3	163,12	436,27	9,17	917000	917,00		
4	163,40	436,55	9,34	934000	934,00		
6	163,80	436,95	9,61	961000	961,00		
8	163,90	437,05	9,77	977000	977,00		
10	164,05	437,20	9,88	988000	988,00		
15	164,10	437,25	10,04	1004000	1004,00		
20	164,11	437,26	10,11	1010500	1010,50		
25	164,17	437,32	10,13	1013000	1013,00		
27	164,20	437,35	10,14	1014000	1014,00		

25.2 mittaukset						
170 astetta	(setpoint 160->170)					
	t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa
	1	167,01	440,16	9,53	953000	953,00
	2	167,66	440,81	9,75	975000	975,00
	3	168,18	441,33	9,96	996000	996,00
	4	168,50	441,65	10,14	1014000	1014,00
	6	168,88	442,03	10,42	1042000	1042,00
	8	169,05	442,20	10,61	1061000	1061,00
	10	169,16	442,31	10,73	1073000	1073,00
	15	169,20	442,35	10,88	1088000	1088,00
	20	169,23	442,38	10,95	1095000	1095,00
	25	169,26	442,41	10,98	1098000	1098,00
	30	169,23	442,38	10,99	1099000	1099,00
180 astetta	(setpoint 170->180)					
	t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa
	1	176,92	450,07	11,42	1142000	1142,00
	2	177,56	450,71	11,63	1163000	1163,00
	3	178,06	451,21	11,88	1188000	1188,00
	4	178,37	451,52	12,10	1210000	1210,00
	6	178,73	451,88	12,39	1239000	1239,00
	8	178,93	452,08	12,61	1261000	1261,00
	10	178,98	452,13	12,76	1276000	1276,00
	15	179,04	452,19	12,95	1294500	1294,50
	20	179,09	452,24	13,03	1302500	1302,50
	25	179,07	452,22	13,06	1306000	1306,00
	30	179,05	452,20	13,08	1307500	1307,50
190 astetta	(setpoint 180->190)					
	t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa
	1	186,63	459,78	13,47	1347000	1347,00
	2	187,47	460,62	13,88	1388000	1388,00
	3	187,81	460,96	14,02	1402000	1402,00
	4	188,15	461,30	14,26	1426000	1426,00
	6	188,52	461,67	14,63	1463000	1463,00
	8	188,75	461,90	14,89	1489000	1489,00
	10	188,77	461,92	15,05	1504500	1504,50
	15	188,85	462,00	15,30	1530000	1530,00
	20	188,88	462,03	15,40	1539500	1539,50
	25	188,86	462,01	15,43	1543000	1543,00
	30	188,95	462,10	15,45	1545000	1545,00

200 astetta		(setpoint 190->200)					
	t [min]	setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa
	1		196,34	469,49	15,90	1590000	1590,00
	2		197,11	470,26	16,25	1624500	1624,50
	3		197,57	470,72	16,52	1651500	1651,50
	4		197,90	471,05	16,78	1678000	1678,00
	6		198,32	471,47	17,20	1720000	1720,00
	8		198,45	471,60	17,49	1749000	1749,00
	10		198,53	471,68	17,68	1768000	1768,00
	15		198,61	471,76	17,95	1795000	1795,00
	20		198,66	471,81	18,05	1805000	1805,00
	25		198,65	471,80	18,10	1810000	1810,00
	30		198,63	471,78	18,15	1815000	1815,00
26. helmi		Pohjatiiviste oli rikki 80-125 asteen mittauksissa.					Heksaania tislattiin runsaammin pois syl
	80 astetta						
	t [min]	setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa
	1		80,55	353,70	1,50	150000	150,00
	2		80,61	353,76	1,52	152000	152,00
	3		80,67	353,82	1,53	152500	152,50
	4		80,71	353,86	1,53	153000	153,00
	6		80,79	353,94	1,54	153500	153,50
	8		80,83	353,98	1,53	153000	153,00
	10		80,86	354,01	1,53	153000	153,00
	90 astetta	(setpoint 80->90)					
	t [min]	setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa
	2		86,45	359,60	1,68	168000	168,00
	4		88,95	362,10	1,78	178000	178,00
	6		89,92	363,07	1,85	185000	185,00
	8		90,44	363,59	1,91	191000	191,00
	10		90,68	363,83	1,92	192000	192,00
	15		90,92	364,07	1,94	194000	194,00
	20		90,98	364,13	1,95	194500	194,50
	25		91,01	364,16	1,95	194500	194,50
	95 astetta	(setpoint 90->95)					
	t [min]	setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa
	3		94,59	367,74	2,07	207000	207,00
	4		95,01	368,16	2,10	209500	209,50
	6		95,53	368,68	2,14	213500	213,50
	8		95,77	368,92	2,16	215500	215,50
	10		95,89	369,04	2,17	216500	216,50
	15		95,99	369,14	2,18	218000	218,00
	20		96,02	369,17	2,19	219000	219,00
	25		96,04	369,19	2,20	220000	220,00

105 astetta	(setpoint 95->105)						
	t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa	
	2	101,75	374,90	2,43	243000	243,00	
	4	104,08	377,23	2,56	255500	255,50	
	6	105,06	378,21	2,65	265000	265,00	
	8	105,56	378,71	2,71	271000	271,00	
	10	105,82	378,97	2,76	275500	275,50	
	16	106,04	379,19	2,80	279500	279,50	
	20	106,08	379,23	2,80	280000	280,00	
	27	106,11	379,26	2,82	282000	282,00	
115 astetta	(setpoint 105->115)						
	t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa	
	2	111,56	384,71	3,08	308000	308,00	
	4	113,93	387,08	3,24	324000	324,00	
	6	115,07	388,22	3,36	336000	336,00	
	8	115,57	388,72	3,44	344000	344,00	
	10	115,82	388,97	3,48	348000	348,00	
	15	116,04	389,19	3,55	354500	354,50	
	20	116,10	389,25	3,56	356000	356,00	
	25	116,12	389,27	3,57	356500	356,50	
125 astetta	(setpoint 115->125)						
	t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa	
	2	121,39	394,54	3,87	387000	387,00	
	4	123,90	397,05	4,08	408000	408,00	
	6	125,04	398,19	4,23	422500	422,50	
	8	125,56	398,71	4,32	431500	431,50	
	10	125,83	398,98	4,38	437500	437,50	
	15	126,06	399,21	4,45	445000	445,00	
	20	126,11	399,26	4,47	447000	447,00	
	25	126,14	399,29	4,49	448500	448,50	
	30	126,15	399,30	4,49	448500	448,50	

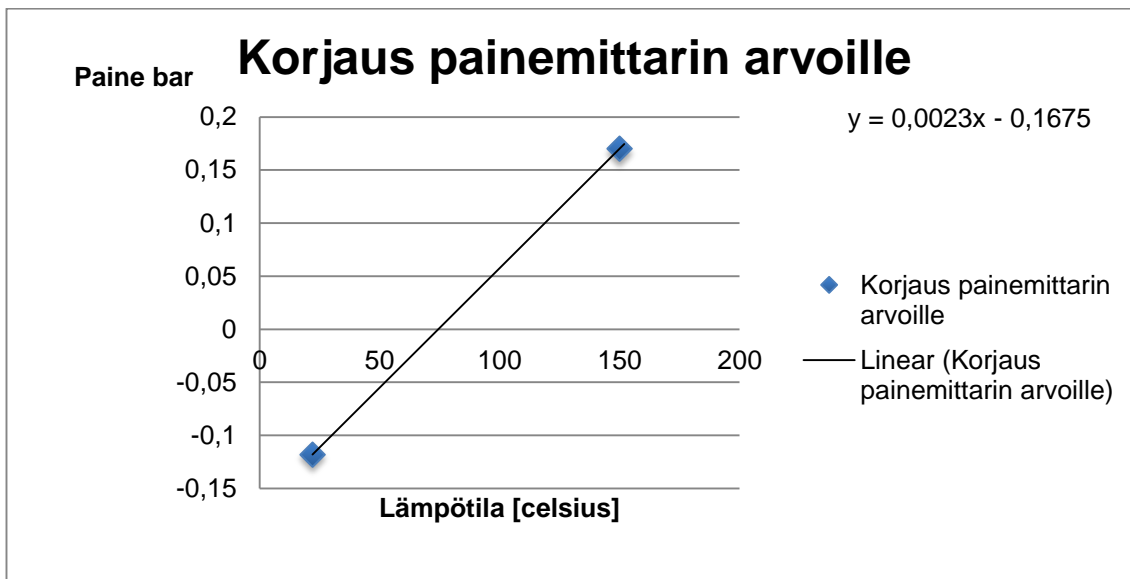
27.2.2015		Sylinteriin vaihdettu uudet tiivisteet (ei vielä calrex)							
	135 astetta	(setpoint 125->135)							
		t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa		
		2	130,82	403,97	4,78	478000	478,00		
		4	133,46	406,61	5,09	509000	509,00		
		6	134,66	407,81	5,30	530000	530,00		
		8	135,25	408,40	5,44	544000	544,00		
		10	135,58	408,73	5,53	553000	553,00		
		15	135,90	409,05	5,64	564000	564,00		
		20	136,00	409,15	5,69	568500	568,50		
		25	136,07	409,22	5,70	569500	569,50		
	145 astetta	(setpoint 135->145)							
		t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa		
		2	141,24	414,39	6,10	610000	610,00		
		4	143,78	416,93	6,39	639000	639,00		
		6	144,93	418,08	6,57	656500	656,50		
		8	145,44	418,59	6,69	668500	668,50		
		10	145,73	418,88	6,77	677000	677,00		
		15	145,97	419,12	6,86	685500	685,50		
		20	146,06	419,21	6,89	688500	688,50		
		25	146,10	419,25	6,90	690000	690,00		
	155 astetta	(setpoint 145->155)							
		t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa		
		2	151,28	424,43	7,39	739000	739,00		
		4	153,73	426,88	7,70	770000	770,00		
		6	154,91	428,06	7,93	793000	793,00		
		8	155,46	428,61	8,08	808000	808,00		
		10	155,76	428,91	8,18	818000	818,00		
		15	156,01	429,16	8,30	830000	830,00		
		20	156,10	429,25	8,35	834500	834,50		
		25	156,14	429,29	8,36	836000	836,00		
		30	156,15	429,30	8,38	837500	837,50		

165 astetta	(setpoint 155->165)						
	t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa	
	2	161,27	434,42	8,93	893000	893,00	
	4	163,71	436,86	9,32	932000	932,00	
	6	164,89	438,04	9,56	955500	955,50	
	8	165,45	438,60	9,73	973000	973,00	
	10	165,75	438,90	9,84	984000	984,00	
	15	166,00	439,15	9,96	995500	995,50	
	20	166,10	439,25	10,02	1002000	1002,00	
	25	166,13	439,28	10,04	1004000	1004,00	
165 astetta	(setpoint 165->170)						
	t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa	
	2	168,87	442,02	10,39	1039000	1039,00	
	4	169,99	443,14	10,60	1060000	1060,00	
	6	170,53	443,68	10,72	1072000	1072,00	
	8	170,79	443,94	10,82	1082000	1082,00	
	10	170,93	444,08	10,88	1087500	1087,50	
	15	171,07	444,22	10,96	1096000	1096,00	
	20	171,12	444,27	10,99	1099000	1099,00	
	25	171,13	444,28	10,99	1099000	1099,00	
180 astetta	(setpoint 170->180)						
	t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa	
	2	176,78	449,93	11,76	1176000	1176,00	
	4	178,94	452,09	12,17	1217000	1217,00	
	6	180,03	453,18	12,50	1250000	1250,00	
	8	180,50	453,65	12,69	1269000	1269,00	
	10	180,76	453,91	12,81	1281000	1281,00	
	15	181,01	454,16	12,98	1298000	1298,00	
	20	181,10	454,25	13,05	1305000	1305,00	
	25	181,13	454,28	13,09	1308500	1308,50	
	30	181,15	454,30	13,09	1308500	1308,50	

190 astetta (setpoint 180->190)							
t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa		
2	186,10	459,25	13,82	1382000	1382,00		
4	188,59	461,74	14,34	1434000	1434,00		
6	189,80	462,95	14,70	1470000	1470,00		
8	190,37	463,52	14,95	1495000	1495,00		
10	190,68	463,83	15,12	1512000	1512,00		
17	191,01	464,16	15,35	1535000	1535,00		
21	191,07	464,22	15,40	1540000	1540,00		
25	191,12	464,27	15,41	1541000	1541,00		
30	191,13	464,28	15,42	1542000	1542,00		
200 astetta (setpoint 190->200)							
t [min] setpointin vaihdosta	°C	K	bar	Pa	kPa		
2	195,80	468,95	16,20	1620000	1620,00		
4	198,40	471,55	16,80	1680000	1680,00		
6	199,70	472,85	17,23	1723000	1723,00		
8	200,28	473,43	17,51	1751000	1751,00		
10	200,58	473,73	17,70	1770000	1770,00		
15	200,91	474,06	17,95	1795000	1795,00		
20	201,02	474,17	18,05	1804500	1804,50		
25	201,07	474,22	18,09	1809000	1809,00		
30	201,08	474,23	18,11	1810500	1810,50		

Korjaustermit paineen arvoille.

delta p 22 astetta	22	-0,118 bar	
delta p 150 astetta	150	0,17 bar	
TEE KUVAAJA ARVIOLLE PAINEMITTARIN VIRHEELLE, OHJEET MUISTIINPANOISSA SIVULLA 22			
		a	0,0023
		b	-0,1675
Lämpötila missä höyrynpaine mitattiin	Arvioitu mittarin virhe		
75,29	0,006		
80,32	0,017		
85,31	0,029		
95,17	0,051		
105,08	0,074		
114,96	0,097		
124,80	0,120		
134,67	0,142		
144,49	0,165		
154,33	0,187		
164,20	0,210		
169,23	0,222		
179,05	0,244		
188,96	0,267		
198,63	0,289		
80,86	0,018		
91,01	0,042		
96,04	0,053		
106,11	0,077		
116,12	0,100		
126,15	0,123		
136,07	0,145		
146,10	0,169		
156,15	0,192		
166,13	0,215		
171,13	0,226		
181,15	0,249		
191,13	0,272		
201,08	0,295		
90,99	0,042		
121,08	0,111		
151,18	0,180		
90,95	0,042		
121,03	0,111		
90,96	0,042		
121,02	0,111		
151,20	0,180		
110,84	0,087		
140,95	0,157		



Wagnerin yhtälöllä laskettuja arvoja kuvaajiin.

			c1	-7,626568	
			c1,5	2,593064	
Wagnerin yhtälö		vakiot	c2	-2,476631	
			c3	0,801539	
			c4	-4,13298	
			pc	3025000	Pa
			Tc	507,49	K
T [Celsius]	T[Kelvin]	1-T/Tc	laskettu ln(p)	laskettu p	p [kpa]
70,00	343,15	0,324	11,566	105406	105,41
75,00	348,15	0,314	11,719	122841	122,84
75,29	348,44	0,313	11,727	123917	123,92
80,00	353,15	0,304	11,867	142444	142,44
80,32	353,47	0,303	11,876	143776	143,78
80,86	354,01	0,302	11,892	146047	146,05
85,00	358,15	0,294	12,010	164390	164,39
85,31	358,46	0,294	12,019	165832	165,83
90,00	363,15	0,284	12,149	188863	188,86
91,01	364,16	0,282	12,176	194129	194,13
95,00	368,15	0,275	12,283	216047	216,05
95,17	368,32	0,274	12,288	217021	217,02
96,04	369,19	0,273	12,311	222060	222,06
100,00	373,15	0,265	12,414	246136	246,14
105,00	378,15	0,255	12,540	279328	279,33
105,08	378,23	0,255	12,542	279886	279,89
106,11	379,26	0,253	12,568	287138	287,14
110,00	383,15	0,245	12,663	315825	315,83
114,96	388,11	0,235	12,781	355501	355,50
115,00	388,15	0,235	12,782	355836	355,84
116,12	389,27	0,233	12,808	365301	365,30
120,00	393,15	0,225	12,898	399572	399,57
124,80	397,95	0,216	13,006	445268	445,27
125,00	398,15	0,215	13,011	447253	447,25
126,15	399,3	0,213	13,036	458801	458,80
130,00	403,15	0,206	13,121	499103	499,10
134,67	407,82	0,196	13,220	551497	551,50
135,00	408,15	0,196	13,227	555349	555,35
136,07	409,22	0,194	13,250	567980	567,98
140,00	413,15	0,186	13,331	616228	616,23
144,49	417,64	0,177	13,423	675043	675,04
145,00	418,15	0,176	13,433	681980	681,98
146,10	419,25	0,174	13,455	697124	697,12
150,00	423,15	0,166	13,532	752853	752,85

Liite 5
2 (2)

			c1		-7,626568	
			c1,5		2,593064	
Wagnerin yhtälö		vakiot	c2		-2,476631	
			c3		0,801539	
			c4		-4,13298	
			pc		3025000 Pa	
			Tc		507,49 K	
T [Celsius]	T[Kelvin]	1-T/Tc	laskettu ln(p)	laskettu p		p [kpa]
154,33	427,48	0,158	13,615	818564		818,56
155,00	428,15	0,156	13,628	829103		829,10
156,15	429,30	0,154	13,650	847428		847,43
160,00	433,15	0,146	13,722	910993		910,99
164,20	437,35	0,138	13,800	984338		984,34
165,00	438,15	0,137	13,814	998795		998,80
166,13	439,28	0,134	13,835	1019487		1019,49
169,23	442,38	0,128	13,891	1077903		1077,90
170,00	443,15	0,127	13,904	1092794		1092,79
171,13	444,28	0,125	13,924	1114926		1114,93
175,00	448,15	0,117	13,992	1193284		1193,28
179,05	452,20	0,109	14,062	1279651		1279,65
180,00	453,15	0,107	14,078	1300575		1300,57
181,15	454,30	0,105	14,098	1326248		1326,25
185,00	458,15	0,097	14,163	1414994		1414,99
188,96	462,11	0,089	14,228	1510902		1510,90
190,00	463,15	0,087	14,245	1536890		1536,89
191,13	464,28	0,085	14,264	1565512		1565,51
195,00	468,15	0,078	14,326	1666636		1666,64
198,63	471,78	0,070	14,384	1765980		1765,98
200,00	473,15	0,068	14,406	1804639		1804,64
201,08	474,23	0,066	14,423	1835575		1835,57
205,00	478,15	0,058	14,484	1951349		1951,35
210,00	483,15	0,048	14,561	2107277		2107,28
215,00	488,15	0,038	14,637	2273016		2273,02
220,00	493,15	0,028	14,711	2449291		2449,29
225,00	498,15	0,018	14,785	2637057		2637,06
230,00	503,15	0,009	14,859	2837755		2837,75
90,99	364,14	0,282	12,176	194048		194,05
121,08	394,23	0,223	12,923	409530		409,53
151,18	424,33	0,164	13,555	770342		770,34
90,95	364,10	0,283	12,175	193789		193,79
121,03	394,18	0,223	12,922	409026		409,03
90,96	364,11	0,283	12,175	193862		193,86
121,02	394,17	0,223	12,921	408949		408,95
151,20	424,35	0,164	13,555	770703		770,70
110,84	383,99	0,243	12,683	322303		322,30
140,95	414,10	0,184	13,351	628364		628,36

Käsiteltyjä tuloksia höyrynpainemittauksille.

T [Celsius]	T [Kelvin]	höyrynpaine [bar]	mitattu höyrynpaine [kPa]	mittarin virhe [bar]	mittarin virhe [kPa]	höyrynpaine [kPa]	laskettu höyrynpaine	mitattu - laskettu [kPa]	ero prosenttia mitatusta
75,29	348,44	1,35	135,00	0,01	0,57	135,57	123,92	11,65	8,59 %
80,32	353,47	1,54	153,50	0,02	1,72	155,22	143,78	11,45	7,37 %
85,31	358,46	1,73	173,00	0,03	2,87	175,87	165,83	10,04	5,71 %
95,17	368,32	2,24	224,00	0,05	5,14	229,14	217,02	12,12	5,29 %
105,08	378,23	2,88	288,00	0,07	7,42	295,42	279,89	15,53	5,26 %
114,96	388,11	3,67	366,50	0,10	9,69	376,19	355,50	20,69	5,50 %
124,80	397,95	4,58	458,00	0,12	11,95	469,95	445,27	24,69	5,25 %
134,67	407,82	5,68	568,00	0,14	14,22	582,22	551,50	30,73	5,28 %
144,49	417,64	6,94	694,00	0,16	16,48	710,48	675,04	35,44	4,99 %
154,33	427,48	8,42	842,00	0,19	18,75	860,75	818,56	42,18	4,90 %
164,20	437,35	10,14	1014,00	0,21	21,02	1035,02	984,34	50,68	4,90 %
169,23	442,38	10,99	1099,00	0,22	22,17	1121,17	1077,90	43,27	3,86 %
179,05	452,20	13,08	1307,50	0,24	24,43	1331,93	1279,65	52,28	3,93 %
188,96	462,11	15,44	1544,00	0,27	26,71	1570,71	1510,90	59,81	3,81 %
198,63	471,78	18,12	1811,50	0,29	28,93	1840,43	1765,98	74,45	4,05 %
80,86	354,01	1,53	153,00	0,02	1,85	154,85	146,05	8,80	5,68 %
91,01	364,16	1,95	194,50	0,04	4,18	198,68	194,13	4,55	2,29 %
96,04	369,19	2,20	220,00	0,05	5,34	225,34	222,06	3,28	1,46 %
106,11	379,26	2,82	282,00	0,08	7,66	289,66	287,14	2,52	0,87 %
116,12	389,27	3,57	356,50	0,10	9,96	366,46	365,30	1,16	0,32 %
126,15	399,30	4,49	448,50	0,12	12,26	460,76	458,80	1,96	0,43 %
136,07	409,22	5,70	569,50	0,15	14,55	584,05	567,98	16,07	2,75 %
146,10	419,25	6,90	690,00	0,17	16,85	706,85	697,12	9,73	1,38 %
156,15	429,30	8,38	837,50	0,19	19,16	856,66	847,43	9,24	1,08 %
166,13	439,28	10,04	1004,00	0,21	21,46	1025,46	1019,49	5,97	0,58 %
171,13	444,28	10,99	1099,00	0,23	22,61	1121,61	1114,93	6,68	0,60 %
181,15	454,30	13,09	1308,50	0,25	24,91	1333,41	1326,25	7,17	0,54 %
191,13	464,28	15,42	1542,00	0,27	27,21	1569,21	1565,51	3,70	0,24 %
201,08	474,23	18,11	1810,50	0,29	29,50	1840,00	1835,57	4,42	0,24 %

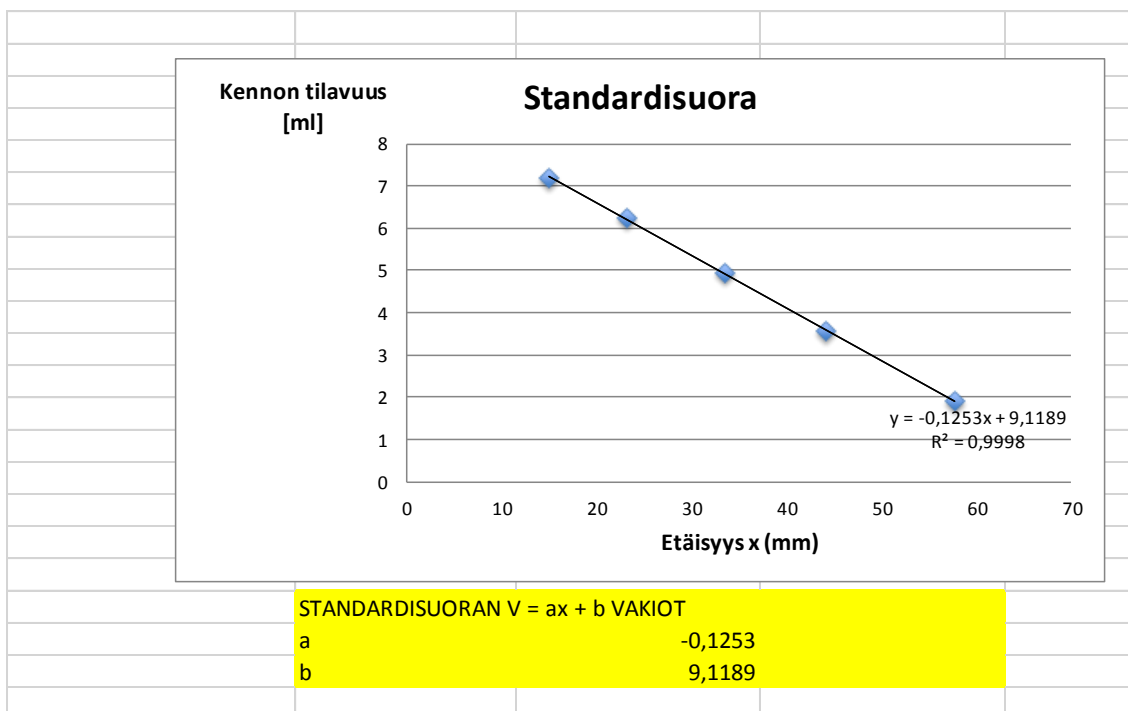
Standardisuora kennon tilavuuden mittaukselle.



13. [Vapor Pressure, Liquid](#)

14. [Vapor Pressure, Solid](#)

Density, Liquid / Coefficient Set: A (Primary Set)	
Eqn. No.	105
	$V^L = \frac{A}{B^L [1 + t - T_C ^D]}$
A.	0.70824
B.	0.26411
C.	507.6
D.	0.27537
Valid T Range (K):	177.83 to 507.6
Value @ T _{min} :	8.74700457380337, kmol/m ³
Value @ T _{max} :	2.68160993525425, kmol/m ³
Max % Deviation:	1.3
T @ Max Deviation:	502 K
Avg % Deviation:	0.2
Type of Data:	Experimental
Error:	< 1%
Note:	
Links to source (raw) data:	Datasets used to obtain coefficients
	Other unevaluated or unaccepted data



RATKAISUT SUORIEN LEIKKAUSPISTEELE (leikkauspisteestä laskettu höyrynpaine)							
matriisimuoto yhtälöparille							
Matriisi A		Vektori B		Käänteismatriisi A		Ratkaisu	
y	x						
1	21,727	86,468	-0,00736	1,00736	y	3,071 bar	
1	0,1588	3,6804	0,04636	-0,04636	x	3,838	

Chart Title

Paine [bar]

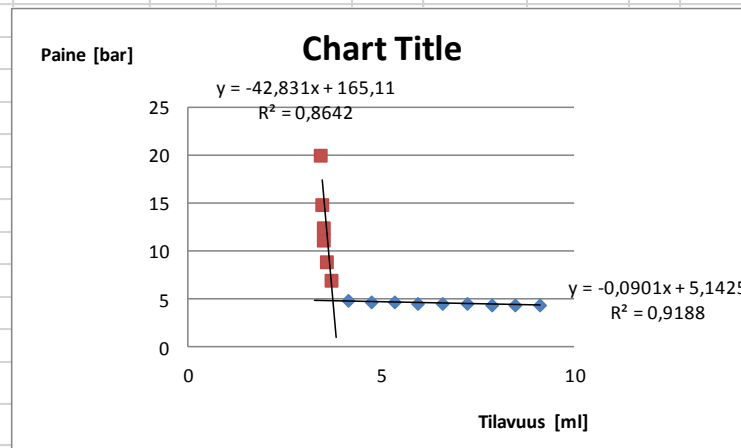
$y = -21,727x + 86,468$
 $R^2 = 0,8356$

Tilavuus [ml]

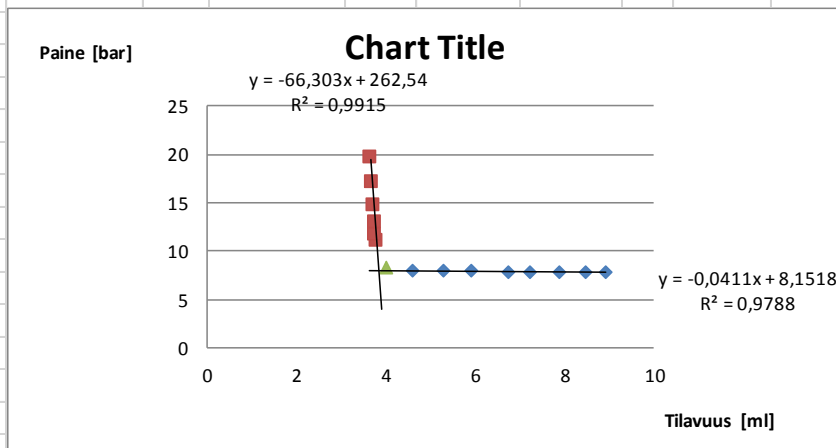
Series1 (red square)
Series2 (blue diamond)
Linear (Series1)
Linear (Series2)

$y = -0,1588x + 3,6804$
 $R^2 = 0,8824$

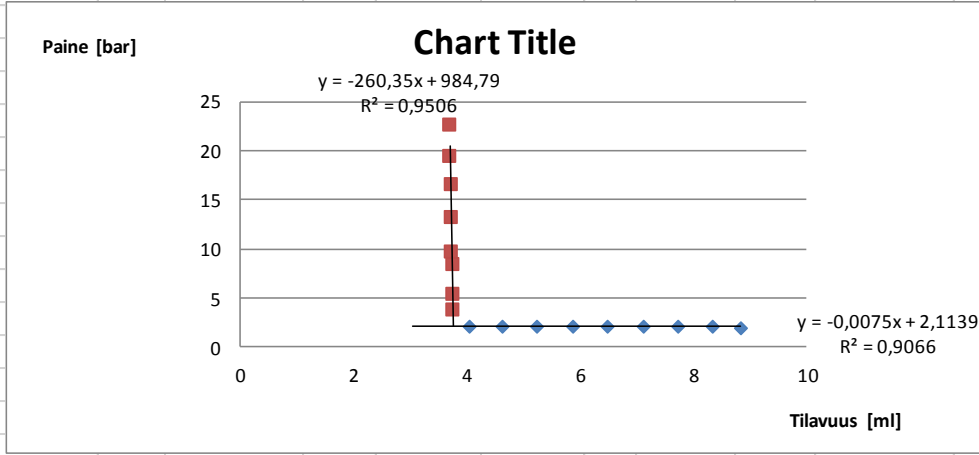
Matriisi A		Vektori B		Käänteismatriisi A		Ratkaisu	
y	x						
1	42,831	165,11	-0,00211	1,00211	y	4,805 bar	
1	0,0901	5,1425	0,0234	-0,0234	x	3,743	



Matriisi A			Vektori B	Käänteismatriisi A		Ratkaisu	
y	x						
1	66,303		262,54	-0,00062	1,00062	y	7,994 bar
1	0,0411		8,1518	0,01509	-0,01509	x	3,839

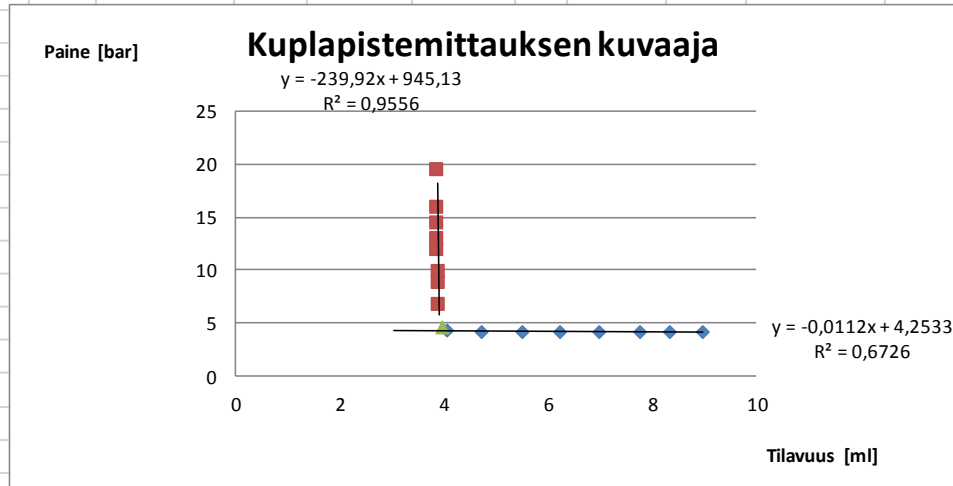


Matriisi A		Vektori B	Käänteismatriisi A		Ratkaisu	
y	x					
1	260	984,8	-2,9E-05	1	y	2,08559087 bar
1	0,01	2,114	0,00384	-0	x	3,77455122



120 °C	delta t [min]	°C	Kuva nro	paine [bar]	männän etäisyys [mm]	Kennon tilavuus [ml]	heksaanin massa [g]	ainemäärä mol	moolitilavuus mol/l	
		1,5	121,07	246	4,16	3,53	8,98	2,2	0,03	2,84
		1,5	121,09	247	4,17	8,59	8,35	2,2	0,03	3,06
		1,5	121,10	248	4,17	13,29	7,76	2,2	0,03	3,29
		1,5	121,10	249	4,17	19,47	6,98	2,2	0,03	3,66
		1,5	121,11	250	4,18	25,42	6,24	2,2	0,03	4,09
		1,5	121,12	251	4,18	31,35	5,49	2,2	0,03	4,65
		1,5	121,12	252	4,19	37,55	4,72	2,2	0,03	5,41
		1,5	121,13	253	4,24	42,90	4,05	2,2	0,03	6,31
		1,5	121,06	254	4,63	43,56	3,96	2,2	0,03	6,44
	Paineet laski ->	1,5	121,05	255	6,62	43,94	3,92	2,2	0,03	6,52
			121,05	256	8,68	44,03	3,90	2,2	0,03	6,54
			121,06	257	9,81	44,12	3,89	2,2	0,03	6,56
			121,06	258	11,77	44,18	3,89	2,2	0,03	6,57
			121,06	259	12,85	44,20	3,88	2,2	0,03	6,57
			121,06	260	14,36	44,22	3,88	2,2	0,03	6,58
			121,06	261	15,88	44,27	3,87	2,2	0,03	6,59
			121,06	262	19,33	44,36	3,86	2,2	0,03	6,61
	ka		121,08							

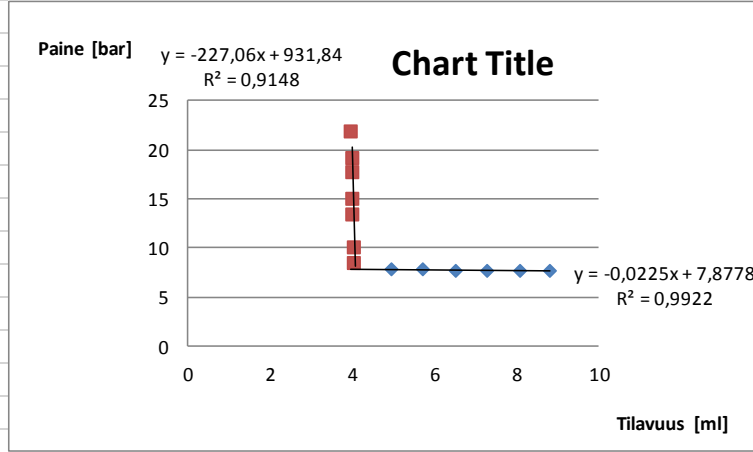
Matriisi A		Vektori B	Käänteismatriisi A		Ratkaisu	
y	x					
1	240	945,1	-4,7E-05	1	y	4,20937573 bar
1	0,01	4,253	0,00417	-0	x	3,92180987



150 °C	delta t [min]	°C	Kuva nro	paine [bar]	männän etäisyys [mm]	Kennon tilavuus [ml]	heksaanin massa [g]	ainemäärä mol	moolitilavuus mol/l
			151,06	263	4,74	8,83	2,2	0,03	2,89
			151,09	264	10,64	8,09	2,2	0,03	3,16
			151,14	265	17,01	7,29	2,2	0,03	3,50
			151,17	266	23,29	6,50	2,2	0,03	3,93
			151,19	267	29,47	5,73	2,2	0,03	4,46
			151,21	268	35,75	4,94	2,2	0,03	5,17
			151,21	269	42,73	4,07	2,2	0,03	6,28
			151,21	270	42,80	4,06	2,2	0,03	6,29
			151,21	271	42,87	4,05	2,2	0,03	6,30
			151,21	272	43,06	4,03	2,2	0,03	6,34
			151,21	273	43,07	4,03	2,2	0,03	6,34
			151,21	274	43,07	4,02	2,2	0,03	6,34
			151,21	275	43,15	4,01	2,2	0,03	6,36
	ka		151,18						

Paine alkoi tippumaan ->

Matriisi A		Vektori B		Käänteismatriisi A		Ratkaisu	
y	x						
1	227	931,8	-9,9E-05	1	y	7,78623297 bar	
1	0,02	7,878	0,0044	-0	x	4,06964576	



Matriisi A			Vektori B	Käänteismatriisi A		Ratkaisu	
y	x						
1	13,4		61,22	-0,00207	1	y	2,25127774 bar
1	0,03		2,373	0,07459	-0	x	4,38929003

Chart Title

Paine [bar]

Tilavuus [ml]

120 °C	delta t [min]	°C	Kuva nro	paine [bar]	männän etäisyys [mm]	Kennon tilavuus [ml]	heksaanin massa [g]	ainemäärä mol	mooltilavuus mol/l	
		2	121,00	9287	4,11	3,43	8,99	2,5	0,03	3,23
		2	121,01	9288	4,11	6,96	8,55	2,5	0,03	3,39
		2	121,02	9289	4,11	12,07	7,91	2,5	0,03	3,67
		2	121,03	9290	4,11	17,10	7,28	2,5	0,03	3,98
		2	121,03	9291	4,11	22,31	6,63	2,5	0,03	4,38
		2	121,04	9292	4,11	28,23	5,88	2,5	0,03	4,93
		2	121,03	9293	4,11	33,55	5,22	2,5	0,03	5,56
		2	121,03	9294	4,11	39,16	4,52	2,5	0,03	6,42
			121,03	9295	6,06	42,55	4,09	2,5	0,03	7,09
			121,03	9296	7,67	42,69	4,07	2,5	0,03	7,12
			121,03	9297	10,37	43,34	3,99	2,5	0,03	7,27
			121,03	9298	13,34	43,86	3,93	2,5	0,03	7,39
			121,03							

alkoi vuotamaan, nopeat kuvat ->

ka

Mittauksia ei jatkettu akselin tiivisteen vuotamisen vuoksi.

Matriisi A			Vektori B	Käänteismatriisi A		Ratkaisu	
y	x						
1	42		178,3	0	1	y	4,105 bar
1	0		4,105	0,0238	-0	x	4,14522387

Chart Title

$y = -42,011x + 178,25$
 $R^2 = 0,9862$

$y = 2E-15x + 4,105$
 $R^2 = \#N/A$

Matriisi A			Vektori B	Käänteismatriisi A		Ratkaisu	
y	x						
1	238		1033	-1,3E-05	1	y	2,06681449 bar
1	0		2,08	0,0042	-0	x	4,32850382

90 astetta

Paine [bar]

$y = -238,15x + 1032,9$
 $R^2 = 0,9796$

$y = -0,003x + 2,0798$
 $R^2 = 0,7813$

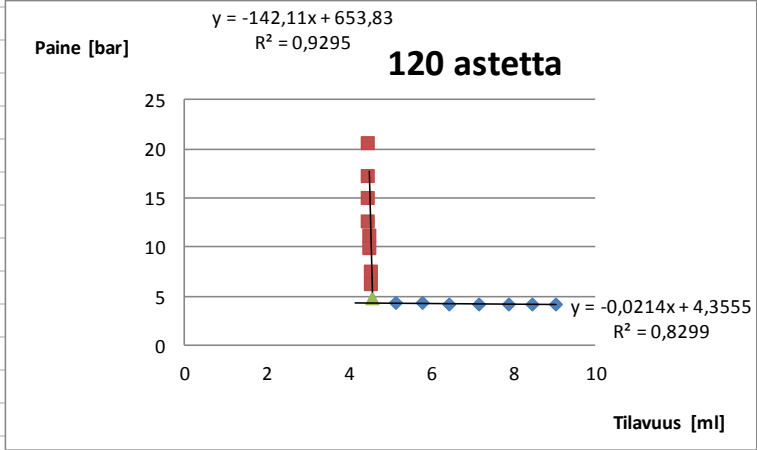
Tilavuus [ml]

120 °C	delta t [min]	°C	Kuva nro	paine [bar]	männän etäisyys [mm]	Kennon tilavuus [ml]	heksaanin massa [g]	ainemäärä mol	moolitiivisyys mol/l
		1,5	9315	4,18	3,20	9,02	2,8	0,03	3,60
		1,5	9316	4,18	7,55	8,48	2,8	0,03	3,83
		1,5	9317	4,18	12,22	7,89	2,8	0,03	4,12
		1,5	9318	4,19	18,08	7,16	2,8	0,03	4,54
		1,5	9319	4,20	23,65	6,46	2,8	0,03	5,03
		1,5	9320	4,25	28,99	5,79	2,8	0,03	5,61
		1,5	9321	4,25	34,10	5,15	2,8	0,03	6,31
		1,5	9322	4,76	38,70	4,57	2,8	0,03	7,11
		1,5	9323	6,07	38,78	4,56	2,8	0,03	7,12
			9324	7,38	38,87	4,55	2,8	0,03	7,14
			9325	9,68	39,04	4,53	2,8	0,03	7,17
			9326	10,97	39,13	4,52	2,8	0,03	7,19
			9327	12,46	39,21	4,51	2,8	0,03	7,21
			9328	14,80	39,40	4,49	2,8	0,03	7,24
			9329	16,98	39,46	4,48	2,8	0,03	7,26
			9330	20,35	39,47	4,48	2,8	0,03	7,26
			121,02						
	ka								

paine tippui, mutta hyvin hitaasti ->

Matriisi A		Vektori B	Käänteismatriisi A		Ratkaisu
y	x				
1	142	653,8	-0,00015	1	y
1	0,02	4,356	0,00704	-0	x

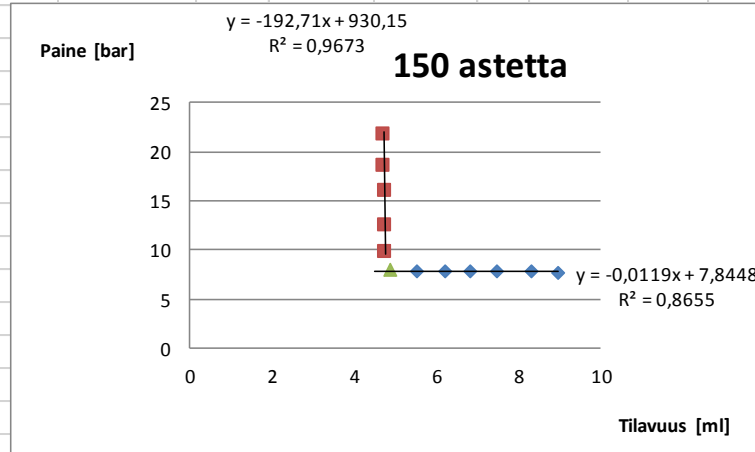
4,25768248 bar
 4,57091209



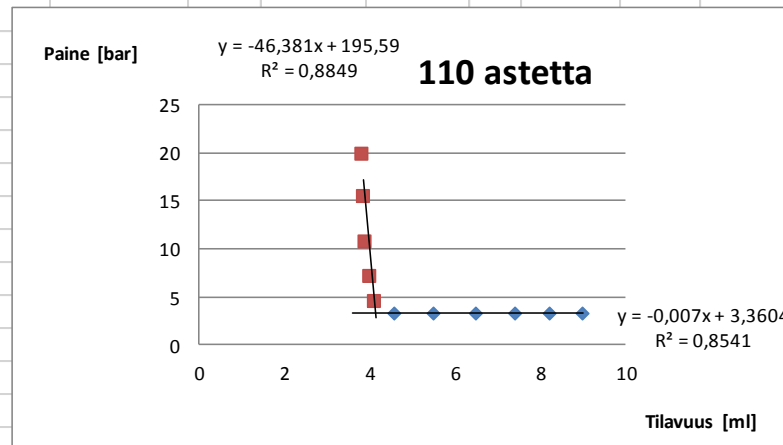
Matriisi A		Vektori B	Käänteismatriisi A		Ratkaisu
y	x				
1	193	930,2	-6,2E-05	1	y
1	0,01	7,845	0,00519	-0	x

7,78784338 bar

4,78627034



Matriisi A		Vektori B	Käänteismatriisi A		Ratkaisu	
y	x					
1	46,4	195,6	-0,00015	1	y	3,33138359 bar
1	0,01	3,36	0,02156	-0	x	4,14520205



Matriisi A		Vektori B	Käänteismatriisi A		Ratkaisu
y	x				
1	123	506,8	-7E-05	1	y
1	0,01	6,442	0,0081	-0	x
					6,40714281 bar
					4,05316207

y = -123,45x + 506,77
R² = 0,9558

140 astetta

Paine [bar]

Tilavuus [ml]

y = -0,0086x + 6,442
R² = 0,9609

Kuplapistemittauksista saadut höyrynpaineet.

Höyrynpaineita kuplapistemittauksista			
°C	Höyrynpaine [bar]	Höyrynpaine [kPa]	
90,95	3,07	307,09	<- Punaisissa kontaminoitunutta heksaania. Jätetään pois tarkastelusta
121,04	4,81	480,53	
151,06	7,99	799,41	
90,99	2,09	208,56	
121,08	4,21	420,94	
151,18	7,79	778,62	
90,95	2,25	225,13	
121,03	4,11	410,50	
90,96	2,07	206,68	
121,02	4,26	425,77	
151,20	7,79	778,78	
110,84	3,33	333,14	
140,95	6,41	640,71	

