

УДК 536.71 : 536.423

*Лобурець А.Т., доцент, кандидат фізико-математичних наук
orcid.org/0000-0002-3114-810X, anatollob@gmail.com*

Зайка С.О., старший викладач

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

ТЕРМОДИНАМІЧНА ІДЕНТИЧНІСТЬ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРОРІДІННОЇ РІВНОВАГИ, ОДЕРЖАНИХ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ

Анотація. З метою оцінки якості критичних характеристик алканів, одержаних різними авторами, у якості критерію запропоновано використання принципу термодинамічної подібності, який при застосуванні до даної речовини стає вимогою термодинамічної ідентичності характеристик. Для здійснення кількісного аналізу пропонується універсальна математична структура, використання якої дозволяє з високою точністю за експериментальними даними відтворювати обидві гілки бінодалі та здійснювати екстраполяцію у ті області співіснування фаз, які є важкодоступними для експериментального вивчення, що важливо для роботи з термічно нестабільними алканами. Перевагою над застосуванням фундаментальних рівнянь стану є універсальність цієї структури.

Ключові слова: термодинамічна подібність, алкани, критичні параметри, бінодаль.

UDC 536.71 : 536.423

Loburets A.T., PhD, assistant professor,

orcid.org/0000-0002-3114-810X, anatollob@gmail.com

Zayika S.O., senior lecturer

National University "Yuri Kondratyuk Poltava Polytechnic"

THERMODYNAMIC IDENTITY OF THE STUDY RESULTS OF VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM OBTAINED BY DIFFERENT METHODS

Abstract. In order to assess the quality of critical characteristics of alkanes obtained by different authors, the usage of the principle of thermodynamic similarity is offered as a criterion, which becomes a requirement of thermodynamic identity of characteristics when applied to this substance. To perform quantitative analysis, a universal mathematical structure is proposed, the applying of which allows to reproduce both branches of the binodal with high accuracy according to experimental data and to extrapolate to those areas of phase coexistence that are difficult to study experimentally, which is important for thermally unstable alkanes. The advantage over the application of the fundamental equations of state is the universality of this structure.

Key words: thermodynamic similarity, alkanes, critical parameters, binodal.

Дефіцит термодинамічних даних про комерційно використовувані важкі алкани в області високих температур і тисків перешкоджає розвитку технологій та проведенню необхідних досліджень у цьому діапазоні температур. Широке застосування н-алканів у промисловості вимагає наявності достовірних даних про їхні термодинамічні властивості. Для аналізу стану проблеми ми використали інформацію, взяту із публікацій [1, 2] та порівняли значення критичних параметрів алканів, одержані в окремих роботах з рекомендованими у згаданих вище роботах. Цікаво, що вже у 1895 році точність вимірювання критичної температури метану в деяких роботах сягала 0.44%, а етану – 0.04%! Але з ростом довжини аліфатичного ланцюга ця точність сильно знижується. Наприклад, для нонадекану (N = 19) $\Delta T_c = \pm 8$ K, а

гексатріаконтану ($N = 36$) це вже буде ± 15 К [3, 4]. Для оцінки якості експериментальних даних ми застосували відбір робіт на основі критичного аналізу. Для цього було використано спеціальний програмний комплекс VLEPC – 2, розроблений на кафедрі комп'ютерних та інформаційних технологій і систем [5 - 8]. В його основу було покладено принцип відповідних станів (термодинамічної подібності) [9]. Це дало можливість кількісно порівнювати експериментальні результати різних авторів, які стосуються однієї і тієї ж речовини. На рис. 1 показано рідинні вітки бінодалей від п'яти авторів у приведених (безрозмірних) координатах. Приведена температура визначається як $\tilde{T} = \frac{T}{T_c}$, а приведена густина – $\tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho_c}$, де T_c та ρ_c відповідно критична температура і критична густина.

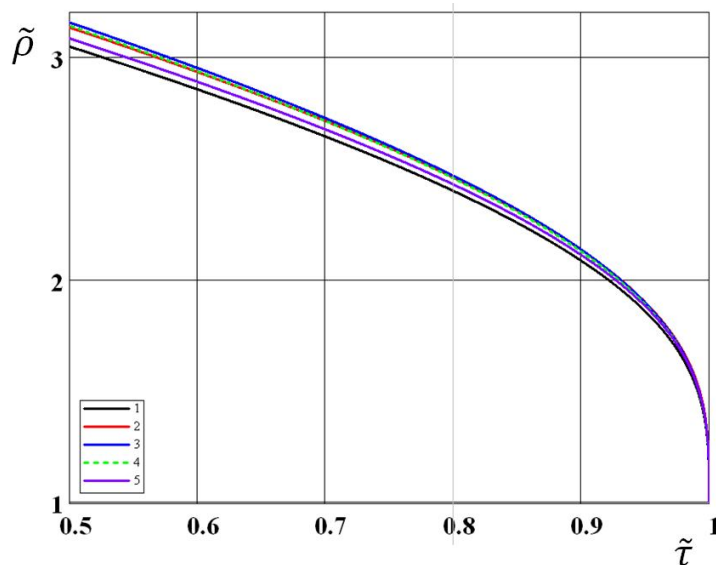


Рисунок 1. З п'яти розрахованих нами рідинних віток бінодалі (лінії кипіння) метану за результатами досліджень паро-рідинної рівноваги різних авторів три роботи дають майже ідентичні результати (лінії 2, 3, 4). Дві нижні лінії (1, 5) відхиляються відповідно на п'ять і чотири відсотки відносно середньоквадратичних значень, визначених за трьома верхніми графіками

Відкидалися ті графіки, які найбільше відрізнялися від середньоквадратичного значення. Залишалися найбільш надійні, взаємоузгоджені між собою дані, придатні для спільного опрацювання. Важливою є також інформація про закономірності зміни критичних властивостей вуглеводнів у межах даного гомологічного ряду [7]. Автори [10] виконали уточнення термодинамічних властивостей пропану, спираючись на результати дослідження цієї речовини, одержані протягом 115 років до їхньої публікації 2009 року. Вони рекомендували значення критичних тиску, температури та густини пропану. Всі опубліковані результати були розділені на три категорії. Застосовувався суб'єктивний підхід, пов'язаний з аналізом якості експериментальної частини робіт без використання кількісних характеристик. За даними роботи [1] вперше критичні температура і тиск пропану були визначені Ольшевським у 1889 році з точністю 0,063%. У більш пізній публікації [2] першим називають Хайнлена (1894 рік). Але в нього точність визначення температури була помітно нижчою (1,415%). Найцікавіший висновок полягає у тому, що майже всі результати різних авторів по пропану, є дуже близькими до рекомендованих у [1, 2, 10]. Ще один висновок є парадоксальним. На виконаному нами рис. 2. ми демонструємо, як змінювалася точність вимірювання критичної температури пропану з часом протягом останніх 130 років відносно рекомендованих зараз значень критичної температури. Як видно, незважаючи на постійне удосконалення лабораторного обладнання протягом більше ніж століття, на точності вимірювання критичної температури це практично не

відобразилося. Погрішність визначення критичної температури ΔT_C ми розраховували за формулою $\Delta T_C = \frac{T_{C(\text{рек.})} - T_{C(\text{вим.})}}{T_{C(\text{рек.})}} \times 100\%$, де $T_{C(\text{рек.})}$ – рекомендоване значення, а $T_{C(\text{вим.})}$ – вимірне. Саме ця обставина і наштовхнула нас на думку ввести відповідну кількісну характеристику оцінки даних. Для цього ми скористалися ідеєю Гугенхейма про термодинамічну подібність критичних параметрів деяких речовин [9]. У застосуванні до однієї і тієї ж речовини це означає, що результати різних авторів мають бути практично ідентичними. І якщо автори [10] для досягнення мети застосували фундаментальне рівняння стану, то ми використали метод, запропонований нами раніше для оцінки критичних параметрів металів [8].

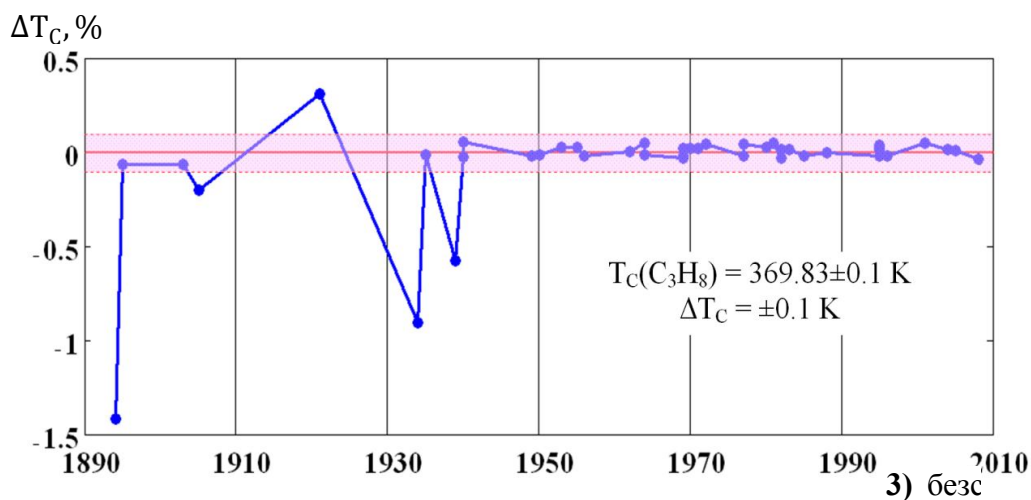


Рисунок 2. Величини погрішностей визначення критичної температури пропану (%) відносно рекомендованого значення. Горизонтальна смужка виділяє область погрішностей $\Delta T_C < \pm 0.1 K$

В ряду нормальних алканів тільки перші десять речовин (від метану до декану) є термостабільними, а, наприклад, в ряду етиленгліколів немає жодної термічно стабільної речовини [4, 11]. Зі збільшенням молекулярної маси гомолога його критична температура зростає. Ми застосували універсальну математичну структуру, використання якої дозволяє з високою точністю за експериментальними даними відтворювати обидві вітки бінодалі та здійснювати екстраполяцію в ті області співіснування фаз, які є важкодоступними для вивчення експериментально. Для цього використано ступінчастий регресивний аналіз [8]. У якості критерію оцінки відхилення розрахованої точки від експериментального значення у програмі використовується сума найменших квадратів. Математичний алгоритм покрокового регресивного аналізу спочатку включає вибраний доданок, який найбільш ефективно зменшує суму найменших квадратів, будучи включеним у відповідне рівняння.

Література

1. Ambrose D. Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds / D. Ambrose, C. Tsonopoulos // Normal Alkanes J. Chem. Eng. Data. – 1996. – Vol. 40, No. 3. – P. 531–546.
2. Ambrose D. Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. Review of Recent Data for Hydrocarbons and Non-hydrocarbons / D. Ambrose, C. Tsonopoulos, E. Nikitin, D. Morton, K. Marsh // J. Chem. Eng. Data. – 2015. – Vol. 60, № 12. – P. 3444–3482.
3. Lemmon E.W. Critical Properties and Vapor Pressure Equation for Alkanes C_nH_{2n+2} : Normal Alkanes with $n \leq 36$ and Isomers for $n=4$ Through $n=9$ / E.W. Lemmon, A.R.H. Goodwin // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2000. – Vol. 29, No.1. – P. 1–39.
4. Nikitin E. Critical temperatures and pressures of C40, C44, and C60 normal alkanes measured by the pulse-heating technique / E. Nikitin, A. Popov // Fluid Phase Equilibria. – 2014. – Vol. 379. – P. 191–195.

5. Zayika S.O. Application of statistical methods for modeling of «liquid-gas» thermodynamic systems of real substances / S.O. Zayika, A.T. Loburets // Математичне та імітаційне моделювання систем. МОДС 2018 : міжнар. наук.-практ. конф., 25 - 29 черв. 2018 р. : тези доп. – Чернігів, 2018. – Р. 106–108.
6. С.О. Заїка, А.Т. Лобурець, Н.С. Ульченко. Термодинамічна подібність основних компонентів вуглеводневої сировини. Тези 71-ої наукової конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів університету. (Полтава, квітень – травень 2019 р.) – Полтава: ПолтНТУ, 2019. – 3 с.
7. Лобурець А.Т. Вивчення критичних характеристик важких алканів за результатами низькотемпературних досліджень паро-рідинної рівноваги / А.Т. Лобурець, С.О. Заїка, Н.С. Ульченко // Академічна й університетська наука: результати та перспективи : зб. наук. пр. XII Міжнар. наук.-практ. конф., 6 груд. 2019 р. – Полтава : Нац. ун-т імені Юрія Кондратюка, 2019. – С. 111-116.
8. Лобурець А.Т. Заїка С.О. Визначення критичних параметрів тугоплавких речовин за даними низькотемпературної області рідкої фази Збірник наукових праць за матеріалами X Міжнародної науково-практичної конференції / Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки 6-8 грудня 2017 року, Полтава, ПолтНТУ, 2017.
9. Guggenheim E. A. The Principle of Corresponding States / E. A. Guggenheim // Journal of Chemical Physics. – 1945. – Vol. 13, № 7. – P. 253–261.
10. Lemmon E. Thermodynamic Properties of Propane. III. A Reference Equation of State for Temperatures from the Melting Line to 650 K and Pressures up to 1000 MPa / E. Lemmon, M. McLinden, W. Wagner // J. Chem. Eng. Data. – 2009. – Vol. 54. – P. 3141–3180
11. Wilson L. DIPPR Project 851 – Thirty Years of Vapor–Liquid Critical Point Measurements and Experimental Technique Development / L. Wilson, L. Jaspersen, D. VonNiederhausern, N. Giles, C. Ihmels // J. Chem. Eng. Data. – 2018. – Vol. 63, № 9. – P. 3408–3417.