



DOI 10.36074/grail-of-science.04.06.2021.022

ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ ТЕРМІЧНО НЕСТАБІЛЬНИХ АЛКАНІВ ЗА НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИМИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИМИ ДАНИМИ

Заїка Світлана Олександрівна 

старший викладач кафедри комп'ютерних
та інформаційних технологій і систем

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»,
Україна

Лобурець Анатолій Тимофійович 

канд. фіз.-мат. наук, доцент, доцент кафедри фізики і хімії

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»,
Україна

Анотація. Запропоновано метод оцінки критичних параметрів важких алканів шляхом екстраполяції експериментальних даних, що відображають залежність густини-температура в області між температурами плавлення і кипіння до критичної температури включно. Одержано аналітичний вираз для апроксимації рідинної вітки бінодалі. Знайдено значення критичних параметрів $C_{13}H_{28}$, $C_{15}H_{30}$, $C_{18}H_{38}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{25}H_{52}$, $C_{30}H_{62}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{36}H_{74}$ та проведено аналіз і порівняння зі значеннями, взятими з літературних джерел. На прикладі взятих з літератури результатів прецизійних досліджень пропану виконана оцінка можливих погрешностей.

Ключові слова: нестабільні алкани, критична температура, бінодаль, математична модель, фаза, рівняння стану.

Дефіцит термофізичних 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 n-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. Відмітимо, що вже у 1895 році точність вимірювання критичної температури етанолу була дуже близькою до сучасних значень [1, 2]. Але з ростом довжини аліфатичного ланцюга ця точність починає швидко знижуватися [3, 4]. Наприклад, для нонадекану ($N = 19$) $\Delta T_c = \pm$

8 К, а гексатріаконтану ($N = 36$) це вже буде ± 15 К. Інформація про критичну густину (об'єм) для алканів після октадекану ($N = 18$) відсутня [2]. Для ряду нормальних алканів тільки перші десять речовин (від метану до декану) є термостабільними. Складнощі у визначенні критичних констант важких алканів пояснюються тим, що при температурах, значно нижчих від критичної, починається їхнє термічне розкладання і критична точка таких речовин стає недосяжною у квазістатичному процесі. Однак в умовах швидкого нагріву ступінь дисоціації вихідної речовини до моменту досягнення критичної точки може залишатися досить незначним. На практиці миттєве нагрівання зразка термічно нестабільної речовини до критичної температури є неможливим. Автори [5] виконали уточнення термодинамічних властивостей пропану, опираючись на результати експериментальних досліджень цієї речовини, що були одержані різними авторами протягом 115 років до публікації [5] 2009 року. За результатами досліджень вибраних авторів вони обґрунтовано рекомендували значення критичних тиску, температури та густини пропану. Всі використані 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 $\pm 0,063$ К. У більш пізній публікації [2] першим називають Хайнлена (1894 рік). Але в нього точність визначення температури була нижчою ($\pm 1,4$ К). Найцікавіший висновок полягає у тому, що майже всі результати різних авторів по пропану є дуже близькими до рекомендованих у [1, 2, 5]. Ще один висновок є парадоксальним. На виконаному нами рис. 1 ми демонструємо, як змінювалася точність вимірювання критичної температури пропану з часом протягом останніх 130 років відносно рекомендованих зараз значень критичної температури.

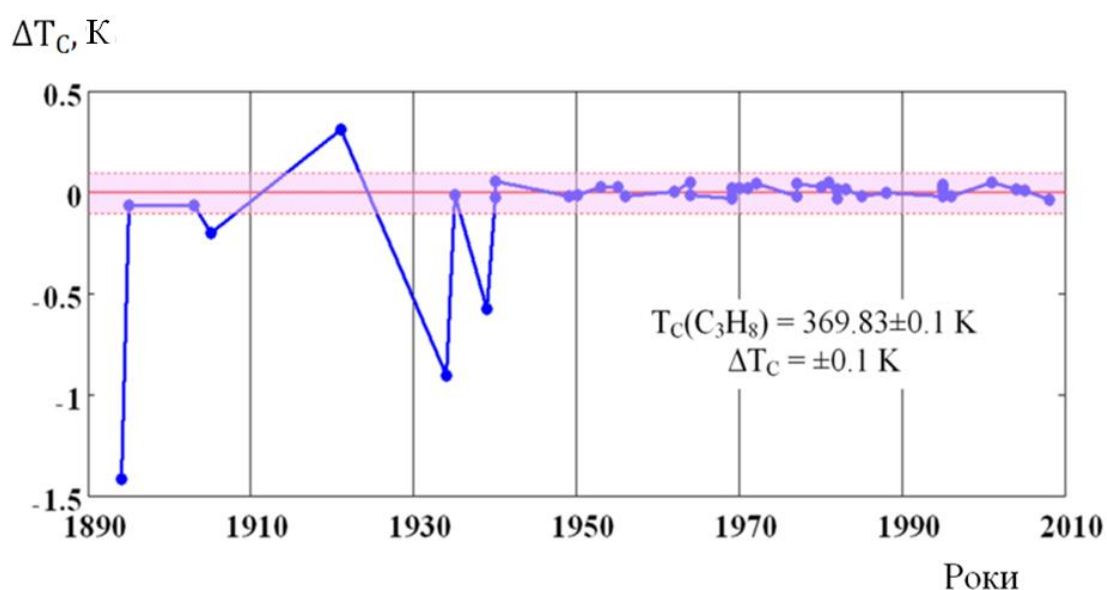


Рис. 1. Величини погрешностей визначення критичної температури пропану відносно рекомендованого значення [1, 5]. Горизонтальна смужка виділяє область погрешностей $\Delta T_c < \pm 0.1$ К

Як видно, незважаючи на постійне удосконалення лабораторного обладнання і методів дослідження протягом більше ніж століття, на точності вимірювання критичної температури це практично не відобразилося. 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 [6]. У застосуванні до однієї і тієї ж речовини це означає, що результати різних авторів мають бути практично ідентичними. І якщо автори [5] для досягнення мети застосували фундаментальне рівняння стану, то ми використали метод, запропонований нами раніше для оцінки критичних параметрів металів [7].

У реальному експерименті спостерігаються критичні явища, що відповідають рівновазі рідина-пара розбавленого розчину продуктів термічного розкладання та вихідної речовини [4, 8]. Все це ускладнюється відсутністю рівноваги в системі за кількома параметрами. Крім того, у розчині відсутня хімічна рівновага, адже безперервно йде хімічна реакція термічного розкладання, швидкість якої зростає з ростом температури. Різними будуть і склади рідкої та газової фаз. Вважається, що в експерименті визначаються дійсні критичні властивості розчину (вихідна речовина та продукти розкладання). Потім результати вимірювань тим або іншим способом екстраполюються з урахуванням процесів розкладання речовини. Таким чином, критичні властивості термічно нестабільної речовини відповідають деякому гіпотетичному критичному стану, який дана речовина мала б за відсутності термічного розкладання [4]. В експериментальній роботі Нікітіна [4] автори вказують точність одержаних нових результатів (C40, C44, C60) як ± 15 K. Вони запропонували новий метод розрахунку поправочних коефіцієнтів в експериментах з нагріванням досліджуваної речовини імпульсом електричного струму і здійснили перегляд своїх попередніх експериментальних результатів, що привело до підвищення нових значень критичної температури.

Нами була застосована універсальна математична структура, використання якої дозволяє з високою точністю за експериментальними даними відтворювати вітки бінодалі та здійснювати екстраполяцію в ті області співіснування фаз, які є важкодоступними для вивчення експериментально. Для цього використано ступінчастий регресивний аналіз [9]. 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.

Ми провели верифікацію застосованої нами методики. Для цього використано результати роботи Леммона зі співробітниками [5], яка, на нашу думку, є дуже корисним узагальненням результатів ряду різних авторів по пропану. Автори здійснили апроксимацію вибраних експериментальних даних, використавши розроблене ними спеціально для пропану фундаментальне багатокоефіцієнтне рівняння стану, одержавши узагальнені координати точок парорідинної рівноваги.

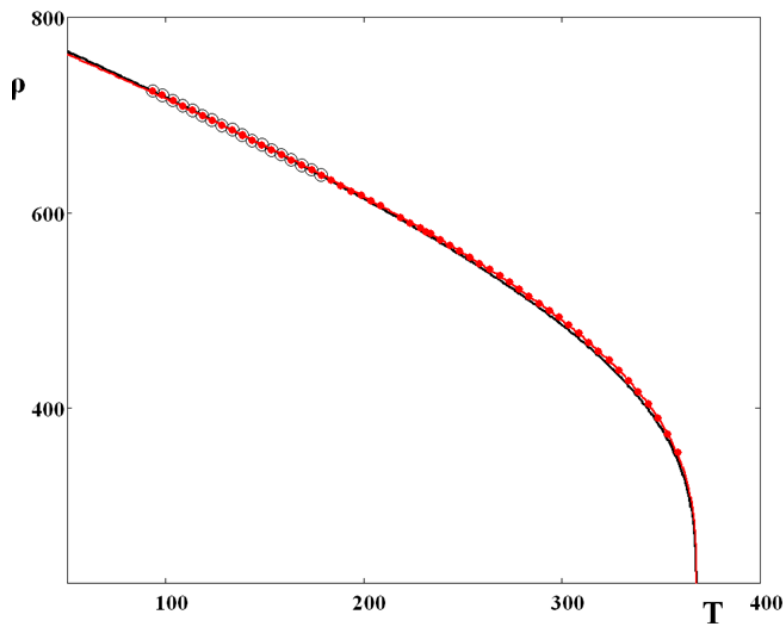


Рис. 2. Розрахунок критичної температури пропану за даними роботи [5]. Червона лінія одержана за всіма точками (малі червоні диски), а чорна – лише за виділеними чорними кружечками. Обидві лінії є майже однаковими

Ми здійснили апроксимацію цих координат, використавши методу [7] (червона лінія на рис. 2). Далі було відкинуто 50 точок, починаючи від критичної, і повторено попередню процедуру. В обох випадках результати виявилися практично однаковими (рис. 2, чорна лінія). Зрозуміло, що результати екстраполяції будуть сильно залежати від точності первинних даних. Окрім того, досліджувана речовина може містити дуже невелику кількість домішок, які теж впливатимуть на результат. Як приклад, наводимо результати для перфторгексану [10] (рис. 3).

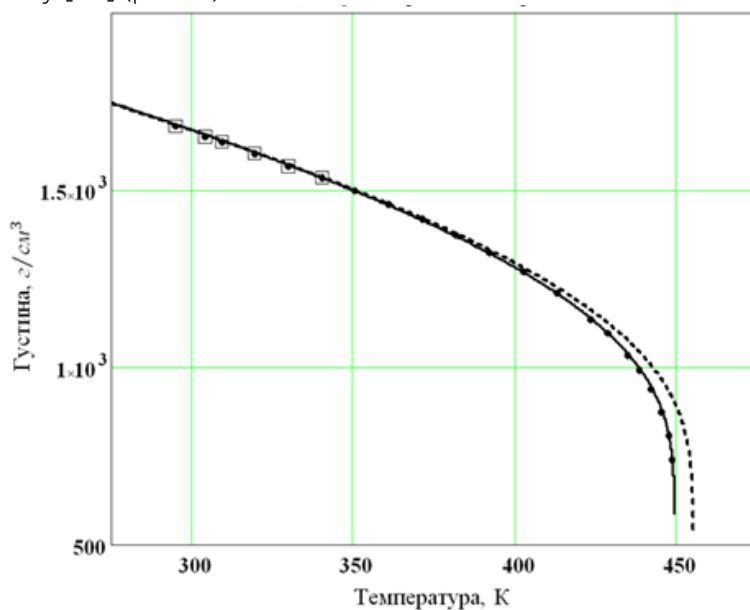


Рис. 3. Рідинна вітка бінодалі перфторгексану. Координати експериментальних точок взято з [10]. Суцільна лінія є результатом апроксимації по всіх експериментальних точках, а пунктирна - по перших шести. Розходження становить менше 2%

Переконавшись у ефективності методу, ми розрахували критичні температури важких алканів, використавши значення координат експериментальних точок на лініях кипіння за матеріалами робіт [11, 12]. Результати порівняння наших оцінок критичної температури з літературними даними показано на рис. 4. Вони добре узгоджуються між собою за умови, що $n < 20$ (показано на вставці до рисунка). Далі з ростом числа атомів карбону n розбіжності в результатах нарастають, як і слід було очікувати.

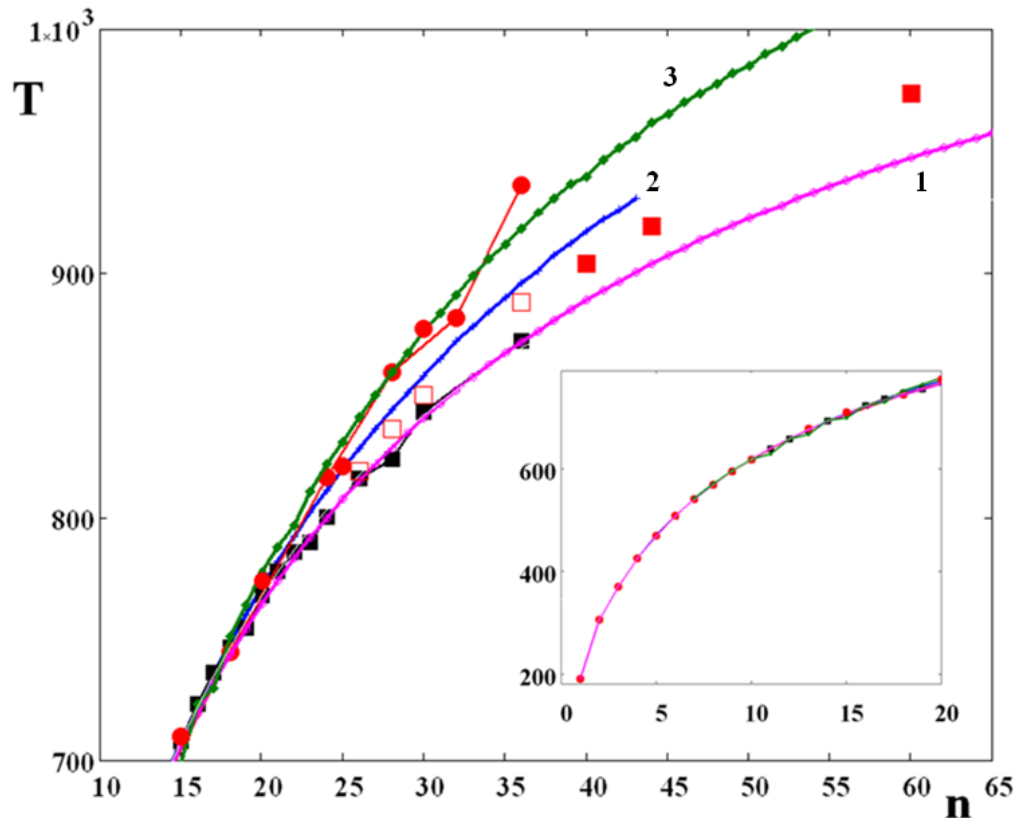


Рис. 4. На графіках червоні диски відображають результати розрахунків критичної температури, виконаних нами на основі інформації про координати точок на лінії кипіння, почерпнутої з робіт [11, 12]. Чорними квадратами показано результати, одержані Нікітіним зі співробітниками у 1997 році [13]. Великими червоними заповненими квадратами відмічено результати його досліджень речовин C40, C44 та C60, отримані з використанням нової методики обробки результатів експерименту [4]. Порожні квадрати позначають перераховані за цією методикою результати роботи [13]. Лінії 1, 2 і 3 є кореляціями, запропонованими відповідно авторами робіт [14], [8] та [11]

Результати наших розрахунків добре вписуються в емпіричну лінію кореляцій, запропоновану Кумаром і Окуно у 2012 році [14]. Зауважимо, є два основних підходи при створенні кореляцій. При першому на базі існуючих експериментальних даних знаходиться аналітичний вираз, що дозволяє здійснювати екстраполяцію в область невідомих значень. У другому випадку використовують результати теоретичних досліджень залежностей критичних характеристик від кількості атомів карбону в молекулі вибраного гомологічного ряду.

Висновки. Запропонований нами метод дозволяє з високою точністю екстраполювати дані про паро-рідинну рівновагу речовин, одержані експериментально в низькотемпературній області, до критичної точки включно. За допомогою цього методу одержано значення критичної температури перших десяти алканів (метан - декан), які добре узгоджуються з літературними. Здійснено розрахунок критичних температур важких алканів $C_{13}H_{28}$, $C_{15}H_{30}$, $C_{18}H_{38}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{25}H_{52}$, $C_{30}H_{62}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{36}H_{74}$. Показано, що всі експерименти по визначенню критичних характеристик, які виконані в сильно нерівноважних умовах із застосуванням імпульсних методів, дають занижені результати. Відмітимо, що це стосується й експериментів по визначенню критичних параметрів перехідних металів не залежно від того, чи це був метод левітації чи імпульсного нагрівання [7].

Список використаних джерел:

- [1] Ambrose, D., Tsonopoulos, C. (1996). Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. *Normal Alkanes J. Chem. Eng. Data*, (40, 3), 531–546.
- [2] 2. Ambrose, D., Tsonopoulos, C., Nikitin, E., Morton, D. & Marsh, K. (2015) Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. Review of Recent Data for Hydrocarbons and Non-hydrocarbons Ambrose. *J. Chem. Eng. Data*, (60, 12), 3444–3482.
- [3] Lemmon, E.W., Goodwin, A.R.H. (2000). Critical Properties and Vapor Pressure Equation for Alkanes C_nH_{2n+2} : Normal Alkanes with $n \leq 36$ and Isomers for $n=4$ Through $n=9$. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, (29, 1), 1–39.
- [4] Nikitin, E., Popov, A. (2014). Critical temperatures and pressures of C40, C44, and C60 normal alkanes measured by the pulse-heating technique. *Fluid Phase Equilibria*, (379), 191–195.
- [5] Lemmon, E., McLinden, M. & Wagner, W. (2009). 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. *J. Chem. Eng. Data*, (54), 3141–3180.
- [6] Guggenheim, E. A. (1945). The Principle of Corresponding States. *Journal of Chemical Physics*, (13, 7), 253–261.
- [7] 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»* (с. 165-168). 6-8 грудня, 2017, Полтава, Україна: ПолтНТУ.
- [8] Wilson, L., Jasperson, L., Von Niederhausern, D., Giles, N. & Ihmels, C. (2018). DIPPR Project 851 – Thirty Years of Vapor-Liquid Critical Point Measurements and Experimental Technique Development. *J. Chem. Eng. Data*, (63, 9), 3408–3417.
- [9] Zayika, S.O. & Loburets, A.T. Application of statistical methods for modeling of «liquid-gas» thermodynamic systems of real substances. *Математичне та імітаційне моделювання систем. МОДС 2018 : міжнар. наук.-практ. конф.* (с. 106 –108). 25 - 29 червня, 2018, Чернігів, Україна.
- [10] Станкус, С.В., Хайрулин, Р.А., Мартынец, В.Г. & Молородов, Ю.И. (2013). Плотность перфторгексана в окрестности критической точки испарения. *Вестник НГУ*, (8, 1), 73–77.
- [11] McCabe, C. & Jacksonb, G. (1999). SAFT-VR modeling of the phase equilibrium of long-chain-alkane. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, (1), 2057–2064.
- [12] Papaioannou, V. A. (2012). *Molecular-based group contribution equation of state for the description of fluid phase behaviour and thermodynamic derivative properties of mixtures*

(SAFT- γ). London: Department of Chemical Engineering Imperial College.

- [13] Nikitin, E.D., Pavlov, P.A. & Popov, A.P. (1997). Vapour-Liquid Critical Temperatures and Pressures of Normal Alkanes with from 19 to 36 Carbon Atoms, Naphtalene and m-Terphenyl Determined by the Pulse-Heating Technique. *Fluid Phase Equilib*, (141), 155–164.
- [14] Kumar, A. & Okuno, R. (2012). Critical parameters optimized for accurate phase behavior modeling for heave n-alkanes up to C100 using the Peng–Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, (335), 46–59.