

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРОЙНОЙ ЖИДКОЙ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОСНОВЕ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Голубева Н.В., Хасаншин Т.С.

Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Беларусь

Исследование термодинамических свойств смесей при различных температурах и давлениях, является актуальным при проектировании, эксплуатации, управлении и оптимизации различных технологических процессов. Экспериментальные свойства смесей позволяют получить ценную информацию о поведении жидкости различных составов и могут помочь в разработке моделей и корреляций. Прогнозирование термодинамических свойств необходимо, из-за нецелесообразности измерения свойств смесей для всех составов, особенно в случае многокомпонентных смесей.

В данной работе выполнено прогнозирование отклонений скоростей звука от идеальности в тройной жидкой смеси циклогексан + *n*-октан + *n*-гексадекан по составу на основе свойств бинарных смесей в интервале температур 298–348 К и давлений до 100 МПа. Выбор объектов исследования (циклогексан, *n*-октан и *n*-гексадекан) основывался на хорошей степени изученности термодинамических свойств чистых углеводородов и их бинарных смесей. Также стоит отметить, что циклические и парафиновые углеводороды являются типичными составляющими нефти.

Отклонения скоростей звука от идеальности в тройной смеси определялись по уравнению

$$W_{123}^D = W_{123} - \left[(\varphi_1 \rho_1 + \varphi_2 \rho_2 + \varphi_3 \rho_3) (\varphi_1 \beta_{T,1} + \varphi_2 \beta_{T,2} + \varphi_3 \beta_{T,3}) - \right. \\ \left. - \left(T \frac{(\varphi_1 \alpha_{p_1} + \varphi_2 \alpha_{p_2} + \varphi_3 \alpha_{p_3})^2 (x_1 M_1 / \rho_1 + x_2 M_2 / \rho_2 + x_3 M_3 / \rho_3)}{x_1 M_1 c_{p_1} + x_2 M_2 c_{p_2} + x_3 M_3 c_{p_3}} \right) \right]^{-1/2}, \quad (1)$$

где W_{123} – скорость звука в тройной смеси; T – температура; ρ_i , $\beta_{T,i}$, α_{p_i} , M_i , c_{p_i} – соответственно плотность, изотермическая сжимаемость, изобарный коэффициент расширения, молярная масса и массовая изобарная теплоемкость i -ого компонента; φ_i и x_i – соответственно объемная и молярная концентрация i -ого компонента тройной смеси; нижний индекс 1, 2, 3 – номер компонента в тройной смеси.

Проведенный литературный обзор показал, что методы прогнозирования термодинамических свойств тройных смесей подразделяются на асимметричные и симметричные, в зависимости от вклада компонентов исследуемой смеси. Исследованная тройная смесь *c*-C₆+*n*-C₈+*n*-C₁₆ является асимметричной, так как вклад циклогексана отличается от вкладов *n*-алканов входящих в смесь. Об этом свидетельствует тот факт, что бинарная смесь *n*-C₈+*n*-C₁₆ близка к идеальной и отклонения скоростей звука от идеальности носят положительный характер, а в бинарных смесях *c*-C₆+*n*-C₈ и *c*-C₆+*n*-C₁₆ происходит разрушение ориентационного порядка в молекулах *n*-алканов молекулой циклогексана, что приводит к отрицательным отклонениям скоростей звука от идеальности. В качестве асимметричной выбрана вершина, соответствующая циклогексану. В этом случае молярные концентрации компонентов, используемые для описания отклонений скоростей звука в бинарных смесях, рассчитываются следующим образом: *c*-C₆+*n*-C₈ и

$c\text{-C}_6+n\text{-C}_{16} - x_1^0 = x_1, x_2^0 = 1 - x_1^0; n\text{-C}_8+n\text{-C}_{16} - x_1^0 = x_2/(x_2 + x_3), x_2^0 = x_3/(x_2 + x_3), x_1^0$ и x_2^0 – мольные концентрации первого и второго компонентов, используемые для описания отклонений скоростей звука от идеальности в бинарных составляющих исследованной тройной смеси.

Общий вид уравнений основных асимметричных методов записывается в виде:

$$W_{123}^D = \frac{x_2}{1-x_1} W_{12}^D + \frac{x_3}{1-x_1} W_{13}^D + (1-x_1)^n W_{23}^D, \quad (2)$$

где n – показатель степени, который в зависимости от метода прогнозирования принимает значения от 0 до 2.

Отклонения скоростей звука от идеальности в бинарных смесях было описано уравнением Redlich-Kister [1]

$$W_{ij}^D = x_1^0 x_2^0 \sum_{i=1}^n w_k (x_1^0 - x_2^0)^k, \quad (3)$$

где w_k – функции температуры и давления.

Для оценки W_{123}^D исследуемой тройной смеси с использованием данных о бинарных смесях был рассмотрен ряд полуэмпирических уравнений. Сравнительный анализ показал, что лучшей прогнозирующей способностью в данном случае обладает метод Tsao-Smith [2].

$$W_{123}^D = \frac{x_2}{1-x_1} W_{12}^D + \frac{x_3}{1-x_1} W_{13}^D + (1-x_1) W_{23}^D. \quad (4)$$

Сравнение значений рассчитанных по (4) с данными полученными по (1) показало, что максимальное абсолютное отклонение спрогнозированных величин от данных рассчитанных по (1) составило 4.3 м/с.

Величины отклонений скоростей звука от идеальности легко позволяют рассчитать и само значение скорости звука в тройной смеси.

$$W_{123} = W_1 x_1 + W_2 x_2 + W_3 x_3 + W_{123}^D. \quad (5)$$

где W_1, W_2 и W_3 – скорость звука в чистом циклогексане, n -октане и n -гексадекане соответственно.

Метод Tsao-Smith [2] позволяет рассчитать скорость звука в тройной жидкой смеси $c\text{-C}_6+n\text{-C}_8+n\text{-C}_{16}$ с максимальным относительным отклонением 0.3% в интервале температур 298–348 К и давлений до 100 МПа. Максимальное относительное отклонение наблюдается для смеси состава 0.25 циклогексан + 0.25 n -октан + 0.50 n -гексадекан при $p=0.1$ МПа и $T=348.15$ К.

Таким образом, метод Tsao-Smith [2] можно рекомендовать для прогнозирования отклонений скоростей звука в тройной жидкой смеси $c\text{-C}_6+n\text{-C}_8+n\text{-C}_{16}$, и самой скорости звука во всей области мольных концентраций в исследованном интервале температур 298–348 К и давлений 0.1–100 МПа с погрешностью не превышающей 0.3 % только на основании данных о скорости звука в чистых компонентах и в бинарных составляющих тройной смеси циклогексана с алканами.

Литература

1. Redlich, O. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions/ O. Redlich, A.T. Kister // Ind. Eng. Chem. – 1948. – Vol.40, is.2. – P. 345–348.
2. Tsao, C.C. Heat of mixing of liquids / C.C. Tsao, J.M. Smith // Chem. Eng. Prog., Symp.Ser. – 1953. – Vol. 49, is. 7. – P. 107–117.