

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

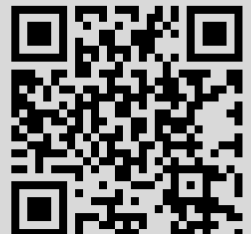
Й. Чен, Б. Хан, Линейная корреляция изотермической плотности жидких смесей в околоскритической области, *ТВТ*, 2010, том 48, выпуск 2, 312–314

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением  
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.91

14 января 2025 г., 14:00:14



# ЛИНЕЙНАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2010 г. Чен Йавей<sup>1,2</sup>, Хан Буксинг<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Китайский университет геологических наук, Главная государственная лаборатория геологических процессов и минеральных ресурсов, г. Пекин

<sup>2</sup>Китайский университет геологических наук, Школа наук о Земле и ресурсах, г. Пекин

<sup>3</sup>Китайская академия наук, Институт химии, Центр молекулярных наук, г. Пекин

Поступило в редакцию 26.11.2008 г.

## ВВЕДЕНИЕ

Сверхкритические флюиды (СКФ) находят широкое применение, например, в экстракции и фракционировании [1–3], химических процессах [4–6] и обработке материалов [2, 7, 8]. Большинство объектов подобного применения – смеси, поэтому их свойства в различных фазовых состояниях весьма важны [9, 10].

Фазовые превращения чистых свойств и смесей являются предметом многочисленных исследований вплоть до настоящего времени. Недавно были исследованы свойства смесей в окологкритической области, представляющие важность как для развития науки о СКФ, так и для различных технических приложений. Наши предыдущие работы показали, что для смесей CO<sub>2</sub> и органических веществ изохорная теплоемкость  $C_V$  [11] и изотермическая сжимаемость [12, 13] в окологкритической области весьма чувствительны к давлению. Резкое изменение свойств смесей сказывается на энтальпии растворения [14, 15], термодинамических [16] и кинетических [17] параметрах химических реакций в смесях.

Критические явления исследуются весьма интенсивно [18, 19]. В критической области плотность смесей  $\rho$  наиболее чувствительна к давлению  $P$ , и соответствующий график сильно отклоняется от прямой линии [12, 13]. Однако экспериментальные данные желательнее аппроксимировать линейной зависимостью, и в данной работе представлено именно такое описание связи между плотностью и давлением после простого преобразования  $\rho$  и  $P$ . Помимо научного, в подобном подходе есть и практический интерес: сведения о плотности смесей при высоких давлениях зачастую требуются в различных технических приложениях, однако экспериментальные данные достаточно сложны для осмысления. С помощью линейной зависимости можно получить искомые данные при использовании всего двух параметров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Предлагаемая модель.** Будем рассматривать линейное уравнение для связи  $\rho$  и  $P$  при заданной температуре в виде

$$\frac{P^*}{\rho^*} = A + BP^*, \quad (1)$$

где

$$P^* = P/P_0 - 1, \quad (2)$$

$$\rho^* = \rho/\rho_0 - 1. \quad (3)$$

Здесь  $A$  и  $B$  – константы, получаемые с помощью экспериментальных данных,  $P_0$  и  $\rho_0$  – значения давления и плотности в точке разделения фаз (критическая точка, точка росы или возникновения паровых пузырей, что далее обозначено индексами  $c$ ,  $d$  и  $b$  соответственно).

**Сравнение с экспериментом.** Используем нашу модель для описания плотности смесей постоянного состава при постоянной температуре в однофазной области. Исходными данными являются параметры  $P_0$  и  $\rho_0$ . Ранее уже исследовались фазовые переходы в некоторых смесях при различных давлениях и температурах [12, 13]; все эти данные будут использоваться в качестве тестовых для нашей модели. Из (1)–(3) следует, что в точке разделения фаз  $P^*$  и  $\rho^*$  равны нулю и модель неприменима, поэтому будем рассматривать эти уравнения только при  $P^*$ , больших некоторого порогового значения  $a \sim 0.01$ . Среднее абсолютное отклонение результатов расчета  $\rho_{cal}$  от экспериментальных значений  $\rho_{exp}$  (в процентах)  $S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \right| \times 100\%$

представлено в таблице вместе со значениями констант  $A$  и  $B$ , коэффициента корреляции  $R$  и использованного количества экспериментальных точек  $N$ , для которых  $P^* > a$ .

**Обсуждение.** Хорошо известно, что построение теоретических моделей в критической области весьма затруднено из-за сложности описания

Параметры теоретической модели (уравнение (1)) и ее отклонение от экспериментальных данных в околкритической области

Содержание CO <sub>2</sub> (смесь)	Температура, К	A	B	R	S, %	N	a
X <sub>1</sub> = 0.870 (1)	323.15 <sup>b</sup>	1.321	2.707	0.995	3.0	19	0.010
X <sub>1</sub> = 0.901 (1)	318.15 <sup>b</sup>	1.166	2.561	0.998	1.6	37	0.019
	323.15 <sup>b</sup>	0.490	1.961	0.998	3.2	42	0.010
	326.15 <sup>c</sup>	0.310	1.515	0.998	3.1	38	0.011
	328.15 <sup>d</sup>	0.298	1.247	0.999	1.2	41	0.010
X <sub>1</sub> = 0.916 (1)	323.15 <sup>c</sup>	0.250	1.442	0.998	3.4	22	0.013
X <sub>1</sub> = 0.939 (1)	323.15 <sup>d</sup>	0.233	0.540	0.953	4.6	22	0.053
X <sub>1</sub> = 0.947 (1)	315.55 <sup>c</sup>	0.195	1.466	0.997	3.6	20	0.011
X <sub>1</sub> = 0.960 (1)	312.35 <sup>c</sup>	0.149	1.626	0.995	4.0	15	0.012
	318.15 <sup>b</sup>	3.032	3.403	0.988	2.7	28	0.023
	323.15 <sup>b</sup>	1.892	3.223	0.981	4.1	29	0.012
	328.15 <sup>b</sup>	1.169	2.777	0.996	2.4	27	0.012
X <sub>1</sub> = 0.902 (2)	333.15 <sup>b</sup>	0.782	2.063	0.998	1.5	34	0.013
	336.35 <sup>c</sup>	0.457	1.938	0.996	3.1	38	0.014
	338.15 <sup>d</sup>	0.489	1.594	0.999	1.1	45	0.012
X <sub>1</sub> = 0.909 (2)	335.15 <sup>c</sup>	0.470	1.897	0.998	2.0	30	0.011
X <sub>1</sub> = 0.933 (2)	323.15 <sup>b</sup>	0.577	2.333	0.995	4.0	25	0.016
	326.65 <sup>c</sup>	0.357	1.832	0.998	2.6	34	0.010
X <sub>1</sub> = 0.948 (2)	323.15 <sup>c</sup>	0.384	1.778	0.998	2.5	17	0.013
X <sub>1</sub> = 0.952 (2)	323.15 <sup>d</sup>	0.309	1.422	0.999	2.4	28	0.020
X <sub>1</sub> = 0.896 (3)	323.15 <sup>b</sup>	1.714	3.092	0.987	3.4	28	0.014
	334.85 <sup>c</sup>	0.470	1.770	0.998	1.9	50	0.011
X <sub>1</sub> = 0.914 (3)	330.95 <sup>c</sup>	0.350	1.709	0.997	2.9	18	0.011
X <sub>1</sub> = 0.927 (3)	326.85 <sup>c</sup>	0.338	1.778	0.997	3.1	23	0.012
X <sub>1</sub> = 0.941 (3)	318.15 <sup>b</sup>	0.813	2.689	0.996	2.5	17	0.018
	323.15 <sup>c</sup>	0.282	1.699	0.997	4.5	27	0.010
	328.15 <sup>d</sup>	0.285	0.996	0.998	2.7	18	0.054
X <sub>1</sub> = 0.959 (3)	316.95 <sup>c</sup>	0.240	1.596	0.997	4.7	19	0.011
X <sub>1</sub> = 0.960 (3)	323.15 <sup>d</sup>	0.254	0.506	0.875	4.8	19	0.032
	318.15 <sup>b</sup>	1.946	2.821	0.992	2.2	30	0.015
	323.15 <sup>b</sup>	0.986	2.489	0.997	2.3	32	0.014
X <sub>1</sub> = 0.902 (4)	328.15 <sup>b</sup>	0.457	1.877	0.998	2.1	61	0.010
	329.75 <sup>c</sup>	0.384	1.585	0.999	2.1	49	0.010
	333.15 <sup>d</sup>	0.367	1.090	0.992	4.3	56	0.011
X <sub>1</sub> = 0.927 (4)	325.15 <sup>c</sup>	0.305	1.394	0.998	2.6	22	0.013
X <sub>1</sub> = 0.930 (4)	323.15 <sup>c</sup>	0.337	1.725	0.997	3.8	33	0.014
X <sub>1</sub> = 0.938 (4)	323.15 <sup>d</sup>	0.256	1.110	0.982	4.7	23	0.012
X <sub>1</sub> = 0.949 (4)	318.15 <sup>c</sup>	0.226	1.489	0.998	4.4	24	0.011
	313.15 <sup>b</sup>	1.827	2.925	0.996	2.2	23	0.017
X <sub>1</sub> = 0.924 (5)	318.15 <sup>b</sup>	0.758	2.269	0.996	3.3	31	0.014
	323.15 <sup>c</sup>	0.307	1.449	0.998	3.2	46	0.012
	328.15 <sup>d</sup>	0.283	0.855	0.990	4.6	61	0.010
X <sub>1</sub> = 0.946 (5)	317.65 <sup>c</sup>	0.239	1.385	0.998	3.7	32	0.013
X <sub>1</sub> = 0.967 (5)	311.95 <sup>c</sup>	0.147	1.512	0.999	3.3	21	0.010

Смеси: 1 – CO<sub>2</sub> + пентан; 2 – CO<sub>2</sub> + ацетон; 3 – CO<sub>2</sub> + пентан + ацетон (X<sub>n</sub> : X<sub>a</sub> = 1 : 3); 4 – CO<sub>2</sub> + пентан + ацетон (X<sub>n</sub> : X<sub>a</sub> = 1 : 1); 5 – CO<sub>2</sub> + пентан + ацетон (X<sub>n</sub> : X<sub>a</sub> = 3 : 1).

самой критической точки [20, 21]. На рис. 1 показаны зависимости плотности от давления для бинарной смеси CO<sub>2</sub> + пентан различного состава [12]. Разумеется, функция ρ(P) нелинейна, одна-

ко P\*/ρ\* ~ P\*. Подобные закономерности имеют место и для других смесей. Для всех смесей значение S менее 5%, для большинства из них – менее 3%. Учитывая простоту модели, такую ошибку

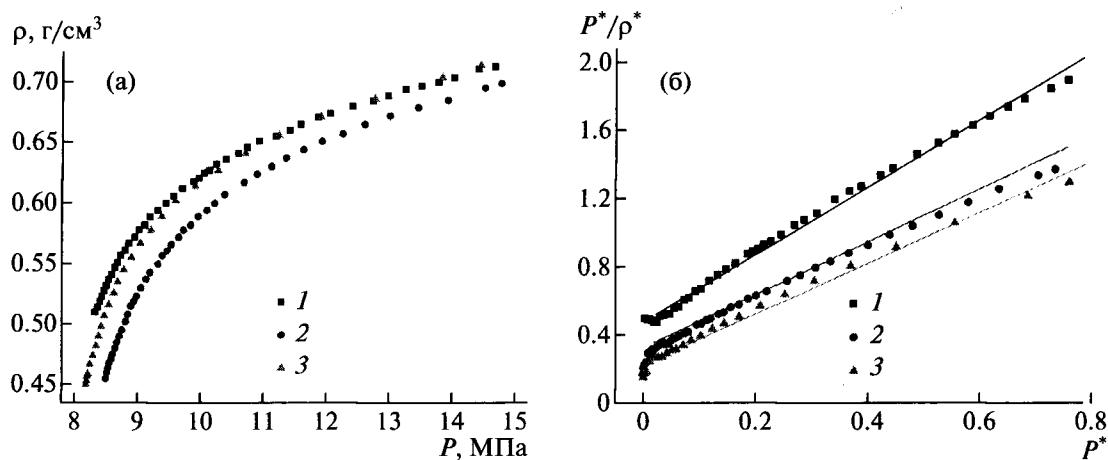


Рис. 1. (а) – зависимость плотности смесей  $\text{CO}_2$ +пентан ( $X_1$  – содержание  $\text{CO}_2$ ) от давления; (б) – линейная зависимость  $P^*/\rho^*$  от  $\rho^*$ . 1 –  $X_1 = 0.901$ ,  $T_b = 323.15$  К; 2 –  $X_1 = 0.901$ ,  $T_c = 326.15$  К; 3 –  $X_1 = 0.916$ ,  $T_c = 323.15$  К.

можно считать вполне приемлемой для большинства технических приложений.

**Ограничения модели.** Рис. 2 показывает связь между  $S$  и  $P^*$  для смеси  $\text{CO}_2$  + пентан. Видно, что  $S$  сильно растет с приближением  $P^*$  к нулю, т.е. модель неудовлетворительно согласуется с экспериментальными данными при приближении к точке разделения фаз. Кроме того, параметры модели  $A$  и  $B$  зависят от температуры и состава смеси. В этом и заключается недостаток предлагаемого описания: в простых закономерностях (1)–(3) не учитывается состав смеси и температура. Тем не менее примечательно, что с помощью подобных простых уравнений можно неплохо описать экспериментальные изотермы  $\rho(P)$ . Полагая, представленную модель можно еще улучшить.

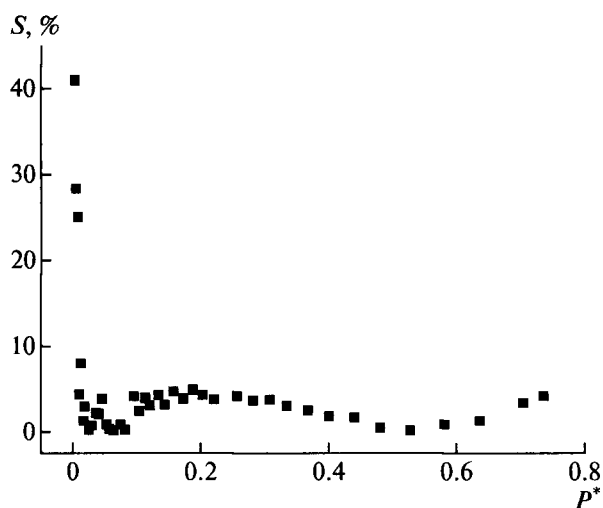


Рис. 2. Зависимость среднего отклонения  $S$  от давления для смесей  $\text{CO}_2$ +пентан (содержание  $\text{CO}_2$   $X_1 = 0.901$ ) при температуре 326.15 К.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После несложного преобразования изотермы зависимости плотности от давления в околокритической области могут быть описаны простым линейным уравнением, что показано для смесей  $\text{CO}_2$  + пентан,  $\text{CO}_2$  + ацетон,  $\text{CO}_2$  + пентан + ацетон различного состава. Представленная модель проста, но полезна для практических приложений: с ее помощью возможно вычисление плотности для различных давлений (при постоянной температуре) при использовании всего двух параметров.

Авторы благодарны программе “Университетские таланты нового века” (NCET-07-0769) и Национальному фонду естественных наук Китая (NSTC-40503008).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McHugh M.A., Krukonis V.J.* Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994.
2. *Eckert C.A., Knutson B.L., Debenedetti P.G.* Supercritical Fluids as Solvents for Chemical and Materials Processing // *Nature*. 1996. V. 383. P. 313.
3. *Heldebrant D.J., Jessop P.G.* Liquid Poly(ethylene glycol) and Supercritical Carbon Dioxide: A Benign Biphasic Solvent System for Use and Recycling of Homogeneous Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 19. P. 5600.
4. *Cooper A.I.* Polymer Synthesis and Processing using Supercritical Carbon Dioxide // *J. Mater. Chem.* 2000. V. 10. P. 207.
5. *Ohde H., Wai C.M., Kim H. et al.* Hydrogenation of Olefins in Supercritical  $\text{CO}_2$  Catalyzed by Palladium Nanoparticles in a Water-in- $\text{CO}_2$  Microemulsion // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 17. P. 4540.
6. *Qian J., Timko M.T., Allen A.J. et al.* Solvophobic Acceleration of Diels-Alder Reactions in Supercritical