Аппроксимация температурной зависимости давления насыщенного пара органических веществ в широком диапазоне температур на примере алканов и алифатических спиртов.

Назмутдинов А.Г., Веревкин С.П., Комиссарова А.А.

*Самарский государственный технический университет, г. Самара.aljanus@yandex.ru*

Знание о фазовом равновесии жидкость-пар является одним из необходимых условий развития уравнений состояния. Сведения о давлении насыщенных паров органических веществ необходимы для многих прикладных задач химической технологии и промышленной экологии.

Для исследования паро-жидкостного равновесия индивидуальных веществ используют различные методы, однако ни один из них не применим для всего температурного диапазона сосуществования равновесных фаз. Каждый из методов имеет ограничения по диапазону и точности измерения. Для диапазона средних («атмосферный») и повышенных давлений используются прямые методы (статический и эбулиометрический), а для низких давлений - косвенные методы (транспирации, эффузионный, хроматографический). Ни один из методов в отдельности не позволяет достаточно надежно прогнозировать давление пара за пределами диапазона эксперимента. Совместная обработка всех имеющихся серий измерений может повысить достоверность корреляционного уравнения. При этом возникает вопрос проверки согласуемости данных, полученных разными способами и разными исследователями. Сравнение в масштабе абсолютных значений давлений или в логарифмической шкале от обратной температуры может указать на несоответствие серий экспериментов лишь при грубых измерениях. Более чувствительным способом является рассмотрение зависимости отклонений логарифма давления пара от прямой, проведенной через минимальные и максимальные точки диапазона исследования. Такой графический метод позволяет увидеть нарушение непрерывности зависимости, вызываемый систематическими погрешностями. Метод ранее применилялся к процессу плавления некоторых галогенбензолов в работе [1] и был назван методом «арки» (arc metododolody) [2].

В качестве примера приведены графики Р-Т зависимости н-нонана.

Из представленных ниже рисунков видно, что только на рис. 3 точки, полученные статическим методом, не согласуются с зависимостью, полученной эбулиометрическим методом. Эти отклонения вызваны не случайными погрешностями и корреляционная линия при этом будет смешена от истинной зависимости.

Если отклонения данных, полученных разными методами в пределах оценок погрешностей эксперимента, то они должны быть использованы в совместной обработке.

Рис. 1. Экспериментальная Р-Т зависимость н-нонана:

1,2 - эбулиометрический метод [3,4], 3- статический метод [5].

Рис.2. ln P = f (1/T) н-нонана:

1,2 - эбулиометрический метод [3,4],

3- статический метод [5].

Рис.3 Представление экспериментальных данных методом «Арка» для н-нонана: 1,2 - эбулиометрические методы [3,4], 3- статический метод [5].

) , (1)

где *А и B*  коэффициенты уравнения *ln P = A + 104/T.*

Методика применена нами к массиву экспериментальных данных нормальных алканов (от метана до эйкозана) и линейных алифатических спиртов (метанол-октадеканол).

Выполнен анализ широко используемых аппроксимирующих уравнений, часть из которых принято называть «эмпирические», а другие -«полутеоретические». Показано, что качество приближения уравнения к массиву экспериментальных данных зависит не столько от теоретической обоснованности, сколько от гибкости уравнения. Критерием адекватности используемого уравнения являются отклонения экспериментальных значений функции от аппроксимированной линии, это отклонение должно быть соразмерно с экспериментальной погрешностью.

Хорошими интерполяционными и экстраполяционными свойствами обладает уравнение ван-Лаара (2). Это уравнение использовано для аппроксимации Р-Т зависимостей многих классов соединений в работе [6].

*ln Р = А + В/Т +С ln T + DT* (2)

Для расчетов давлений насыщенных паров во всем диапазоне равновесия от тройной точки до критической авторы работы [7] рекомендовали 5-ти параметрическое уравнение (3).

*log Р = А + В/Т +С log T + DT + ET2* (3)

Ниже на примере нонана и декан приведены уровни приближения уравнения (2) к экспериментальным данным в сравнении с литературными.

Уравнение (2) даже при дальней экстраполяции позволяет хорошо оценивать критическое давление.

Таблица 1

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | Сред. откл. , Па | Макс. откл., Па | Сред.отн.  откл., % | бар [8] | ,  бар | уравн | Источник |
| Н-Нонан | 10,7 | 65,5 | 0,05 | 22,9±0,5 | 22,8 | 2 | [6] |
| 204,5 | 493 | 0,60 | 22,5 | 3 | [7] |
| 2 | 6,1 | 0,01 | 22,7 | 2 | Наш расчет |
| Н-Декан | 417 | 12581 | 0,46 | 21,1±0,5 | 20,4 | 2 | [6] |
| 2811 | 32345 | 2,11 | 20,6 | 3 | [7] |
| 141 | 1429 | 0,13 | 20,8 | 2 | Наш расчет |

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Herry A.J. Oonk, Peter R. Van der Linde, Jan Huinik and Jacobus G. Blok, Represantation and asseament of vapour pressure data, a novel approach applied to crystalline 1-bromo-4-chlorobenzene, 1-chloro-4-iodobenzene // *J. Chem. Thermodyn*. 1998, 30, 897-907.
2. Peter R. Van der Linde, Jacobus G. Blok, Herry A.J. Oonk Naphthalene substance for vapour pressure measurements looked upon from am unconventional point of view //*J. Chem. Thermodyn.* 1998, 30, 909-917.
3. Forziati A.F., Norris W.R., Rossini F.D.//*J. Res. Nat. Bur.* 1945. V. 35. P. 555-563.
4. B.D. Smith, R. Stivastava, Thermodynamic data for pure compounds. Part A. Hydrocarbons and ketones. *Physical science data*, v. 25, Elsevier, Amsterdam, 1986.
5. Suhel Ahmad, Ralf Giesen, Klaus Lucas. Vapor-Liquid Equilibrium Studies for Systems Containing n-Butalisocyanate at Temperatures between 323.15 K and 371.15 K//*J. Chem. Eng. Data* 2004, 49, 826-831.
6. Т.Н. Нестерова, И.А. Нестеров Критически температуры и давления органических соединений. Самара, СамНЦ РАН, 2009, 579 с.
7. Carl L. Yaws Chemical Properties Handbook. McGraw-HILL 1999, 779 p.
8. D. Ambpose, C. Tsonopoulus Vapour-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 2. Normal Alkanes // *J. Chem. Eng. Data* 1995, 40, 531-546.

**БЛАГОДАРНОСТИ**

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО «СамГТУ» (код проекта 1708).