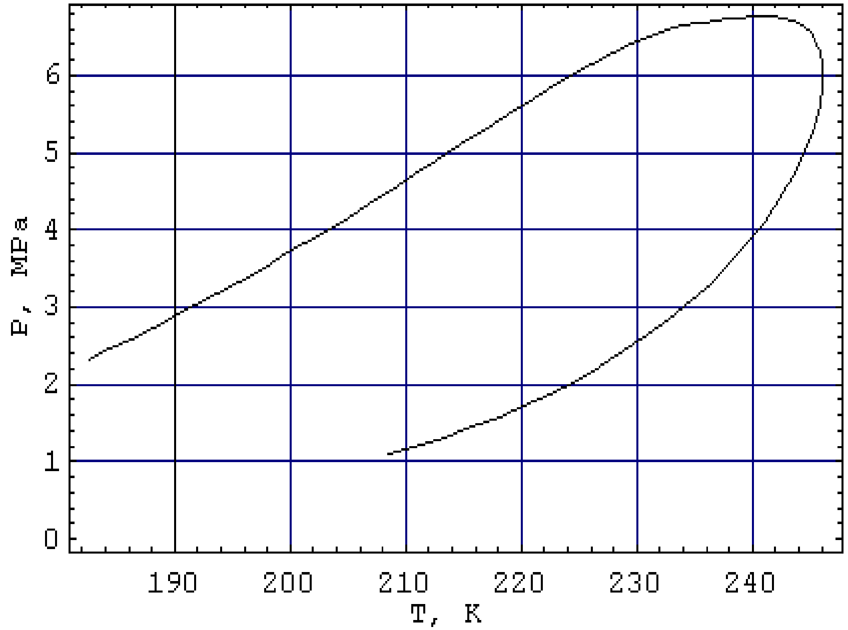
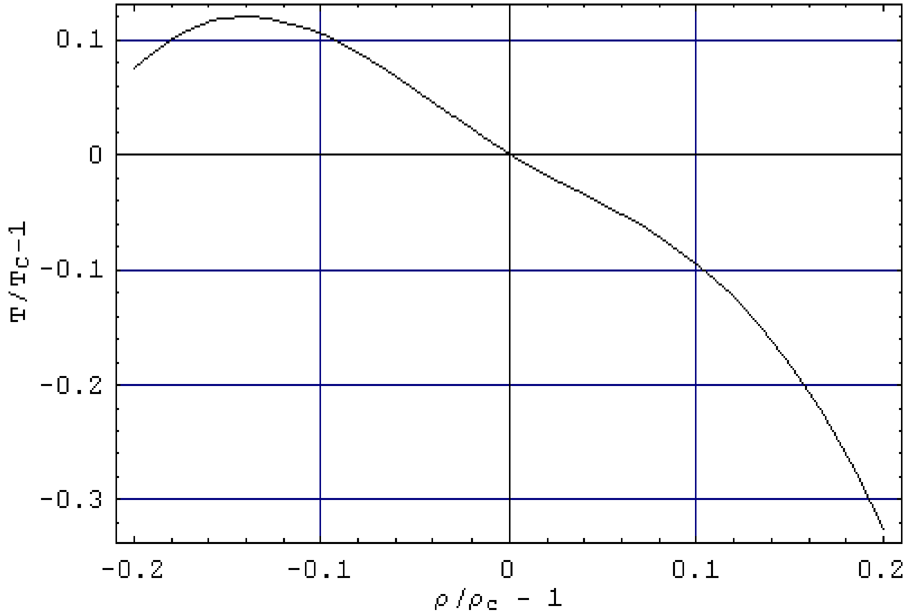
Определение критических параметров смеси на основе анализа поведения кривизны пограничных кривых в окрестности критической точки жидкость-пар

Беляков М.Ю., Воронов В.П.,
Е.Е. Городецкий, Куликов В.Д.

Россия, Москва, ИПНГ РАН.

Типичные пограничные кривые (Dew-Bubble Curves) смеси в переменных *P-T* и $T-\rho$

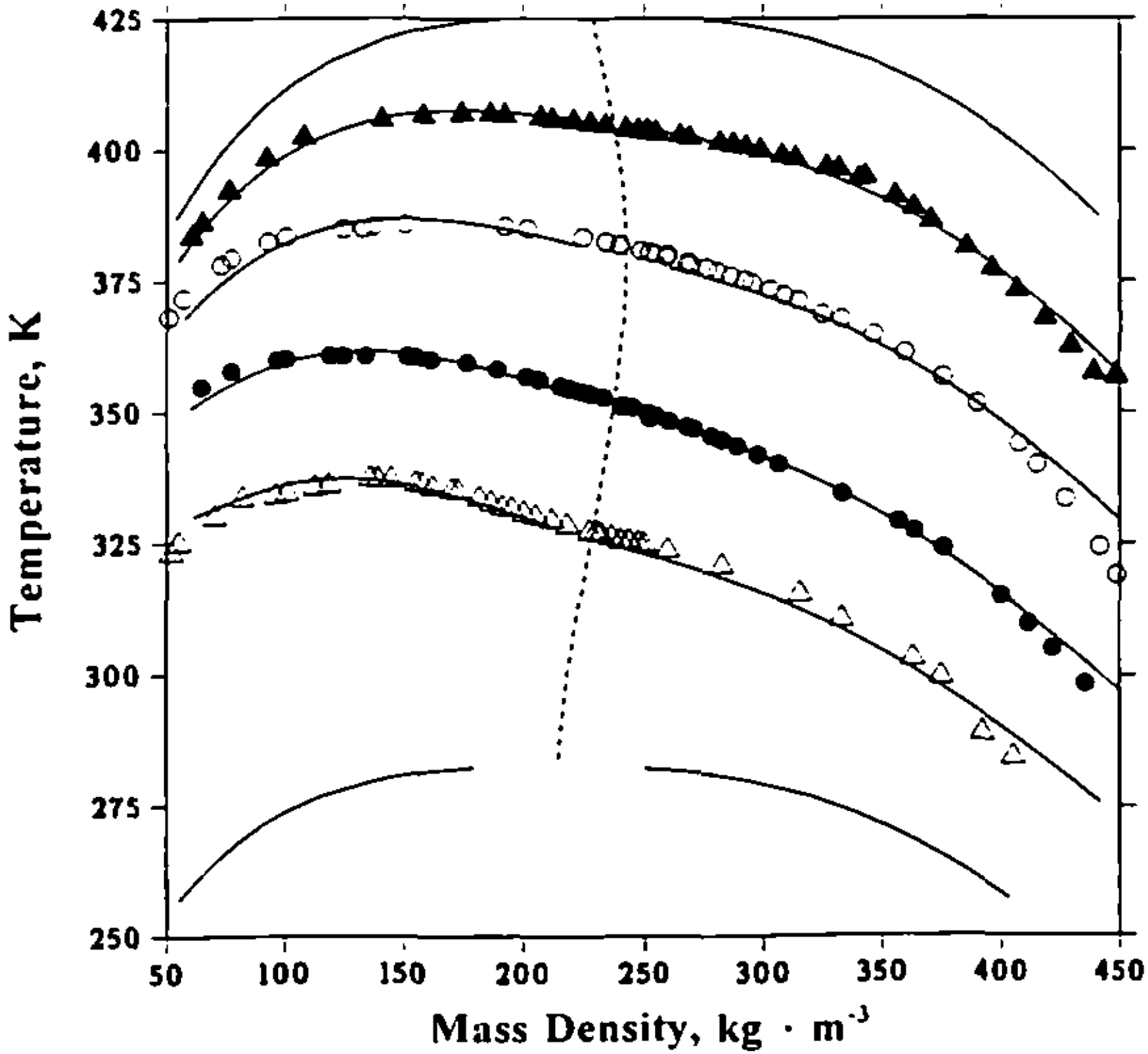




Кривые ограничивают область двухфазного равновесия жидкость-пар, состав вдоль кривой фиксирован и равен заданному составу смеси. Положение критической точки на пограничных кривых жидкой смеси не выделено (в отличие от чистой жидкости, где кривая сосуществования оканчивается критической точкой). Пограничная кривая $P-\rho$ выглядит аналогично $T-\rho$.

T– ρ пограничные кривые смеси этилен-бутан

J.C. Rainwater and J.J. Lynch (1994)



Теория скейлинга: термодинамический потенциал есть сумма универсальной сингулярной части и неуниверсальной регулярной части. В качестве т/д переменных выбираем T и химические потенциалы компонент μ_i, давление P - есть плотность т/д потенциала системы.

$$P = P_s(h_1, h_2) + P_r\,(T, \mu_i)\,, \quad \text{где} \quad P_s(h_1, h_2) = h_2^{2-\alpha} f\,(z) \quad , \quad z = h_1 \Big/ h_2^{\beta+\gamma}$$

$f\,(z) -$ неаналитическая функция (известны ее асимптотики).

$\alpha = 0.11\,,\ \ \beta = 0.325\,,\ \ \gamma = 1.24\ -$ универсальные критические индексы

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

Две масштабных переменных h_1 и $h_2 -$ линейные комбинации отклонений T и μ_i от их значений в критической точке смеси.

$$h_1 = \sum_{i=1}^{N} a_{1i}\,\Delta\mu_i + a\,\tau \ \ ; \quad h_2 = \tau + \sum_{i=1}^{N} a_{2i}\,\Delta\mu_i\,;$$

$$\tau = T / T_c - 1\ ; \quad \Delta\mu_i = (\mu_i - \mu_{ic}) / RT_c$$

Регулярная часть т/д потенциала $P_r(T, \mu_i)$ есть аналитическая функция, которая может быть разложена в ряд в окрестности критической точки смеси по отклонениям τ и $\Delta\mu_i$.

Масштабные плотности

$$\varphi_1(h_1,h_2)=(\partial P_s/\partial h_1)_{h_2} \quad ; \quad \varphi_2(h_1,h_2)=(\partial P_s/\partial h_2)_{h_1}$$

В двухфазной области $h_1 = 0$, тогда

$$\varphi_1 = \pm B_0 \left|h_2\right|^{\beta}, \quad \varphi_2 = -A_0 \left|h_2\right|^{1-\alpha}$$

B_0 , A_0 - неуниверсальные амплитуды (system-dependent parameters)

Связь термодинамических и масштабных величин

$$\mathrm{d}P = s\,\mathrm{d}T + \rho\,\mathrm{d}\mu_1 + \rho\sum_{i=2}^{N} x_i\,\mathrm{d}\mu_i$$

Плотность смеси:

$$\rho = \left(\partial P/\partial \mu_1\right)_{T,\,\mu_i} = a_{11}\,\varphi_1 + a_{21}\,\varphi_2 + \left(\partial P_r/\partial \mu_1\right)_{T,\,\mu_i}$$

Концентрации компонент:

$$\rho\, x_i = \left(\partial P/\partial \mu_i\right)_{T,\,\mu_j} = a_{1i}\,\varphi_1 + a_{2i}\,\varphi_2 + \left(\partial P_r/\partial \mu_i\right)_{T,\,\mu_j}$$

Уравнения пограничных кривых (*DBC*)

(*N* –компонентная смесь, состав фиксирован, h_1=0)

$$\tau = a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_1^2 + a_3 \varphi_2 + a_4 h_2 + \ldots \quad ; \qquad \tau = T/T_c - 1$$

$$\Delta\rho = b_1 \varphi_1 + b_2 \varphi_1^2 + b_3 \varphi_2 + b_4 h_2 + \ldots \quad ; \qquad \Delta\rho = \rho/\rho_c - 1$$

В главном порядке $\Delta\rho \sim \varphi_1 \sim | h_2|^{\beta}$, тогда исключая h_2 получим уравнение *DBC* в явном виде:

$$T/T_c = 1 + A_1 \Delta\rho + A_2 \Delta\rho^2 + A_3 |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta} + A_4 |\Delta\rho|^{1/\beta} \quad ,$$

Аналогичное уравнение получается для P - ρ пограничной кривой:

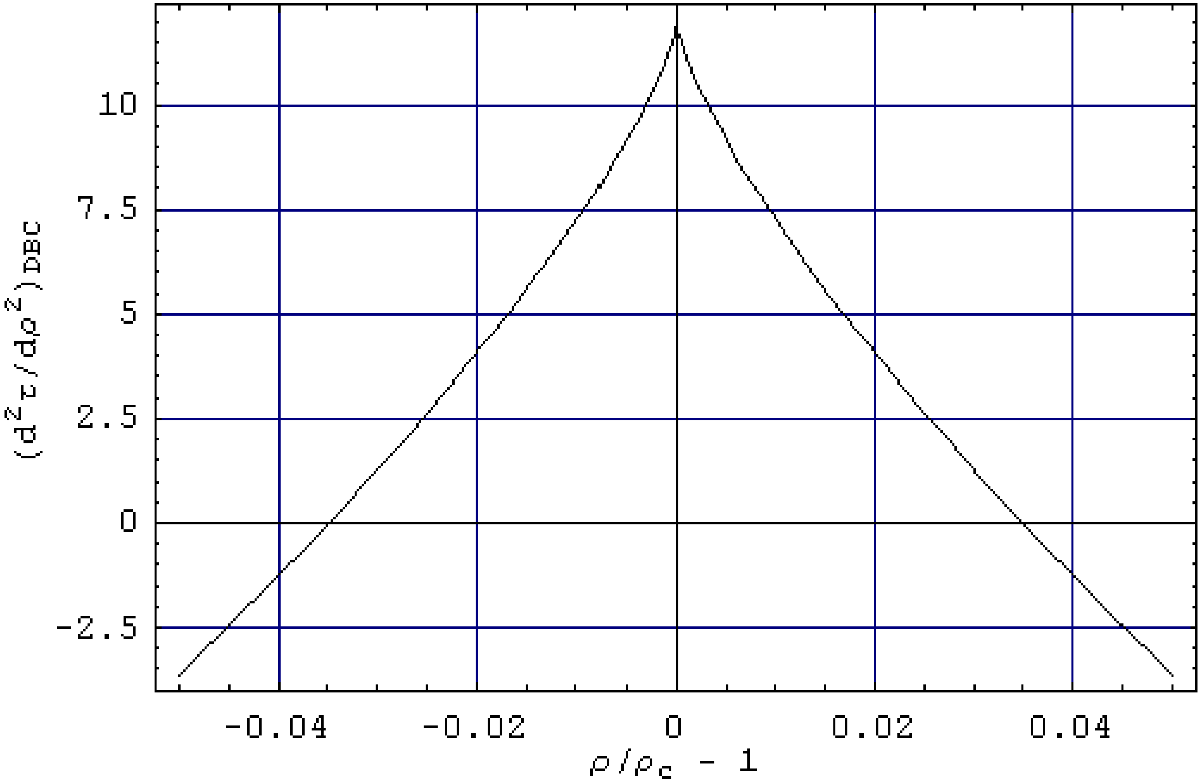
$$P/P_c = 1 + C_1 \Delta\rho + C_2 \Delta\rho^2 + C_3 |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta} + C_4 |\Delta\rho|^{1/\beta} \quad ,$$

T_c и P_c – критические температура и давление смеси,
$\alpha = 0.11$ и $\beta = 0.324$ – универсальные критические индексы.

(T_c , P_c , ρ_c) , а также коэффициенты A_i и C_i в данной модели рассматриваются как подгоночные параметры.

$$(\partial^2 T / \partial\rho^2)_{\mathrm{DBC}} = 2A_2 + A_3^* \, |\Delta\rho|^{(\gamma-1)/\beta} + A_4^* \, |\Delta\rho|^{1/\beta - 2} + \ldots$$

$$(\partial^2 P / \partial\rho^2)_{\mathrm{DBC}} = 2C_2 + C_3^* \, |\Delta\rho|^{(\gamma-1)/\beta} + C_4^* \, |\Delta\rho|^{1/\beta - 2} + \ldots$$

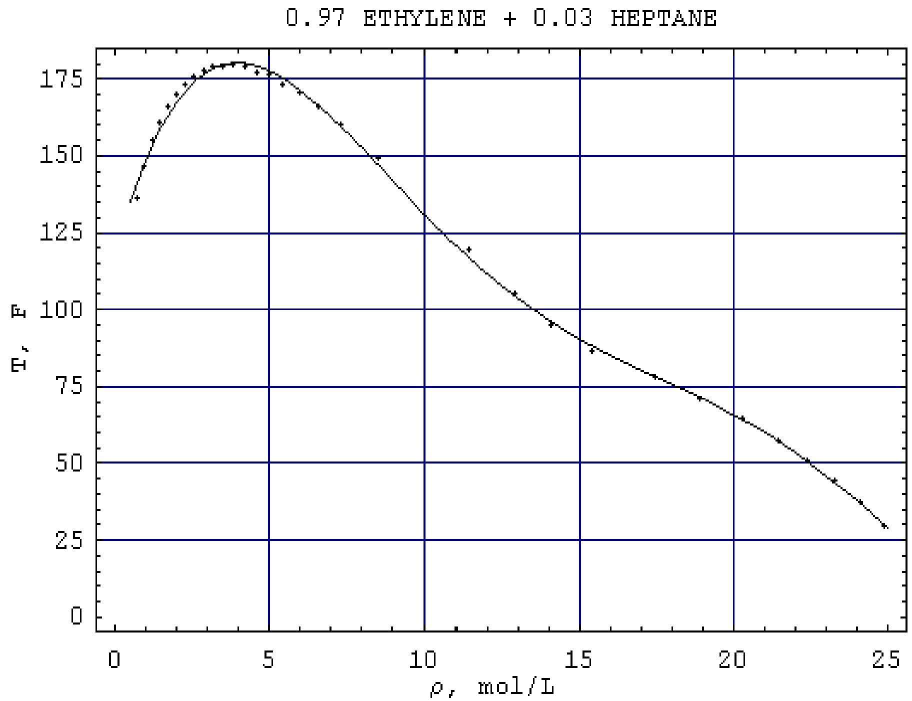


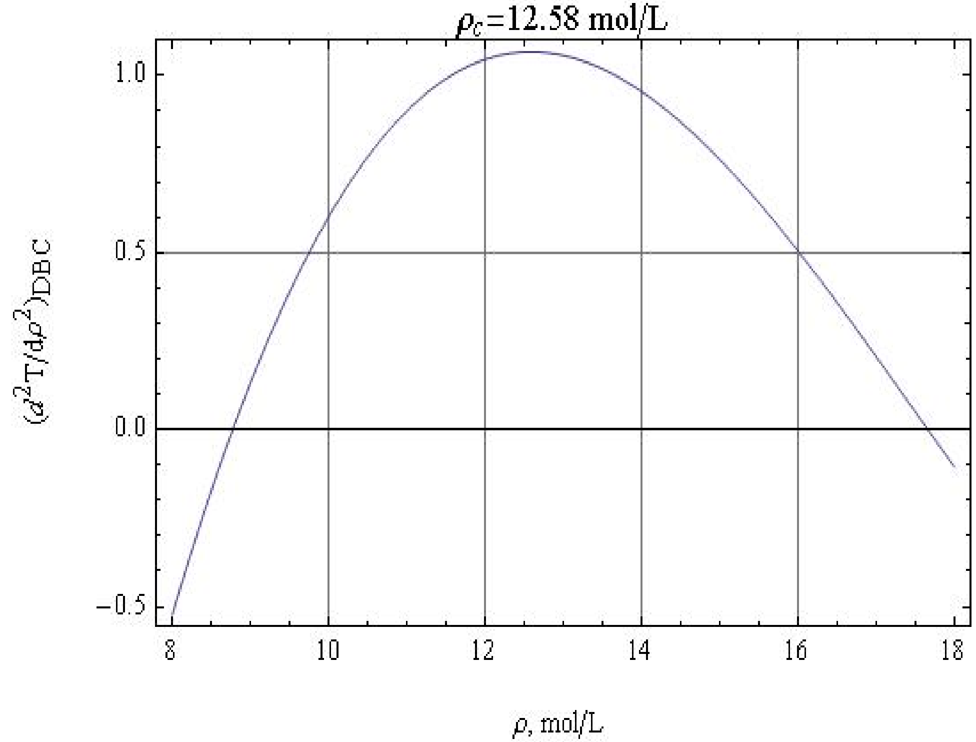
Типичная ***T* – *ρ*** кривая имеет две точки перегиба, критическая точка находится между ними и соответствует максимуму второй производной.

При переходе к чистому веществу в производных остаются только последние слагаемые, коэффициенты (A_2, A_3^*, C_2, C_3^*) стремятся к нулю.

В классическом пределе критические индексы $\alpha = 0$, $\beta = 0.5$ и $\gamma=1$ т.е. пик отсутствует.

Определения критических параметров смеси из полиномиальной обработки

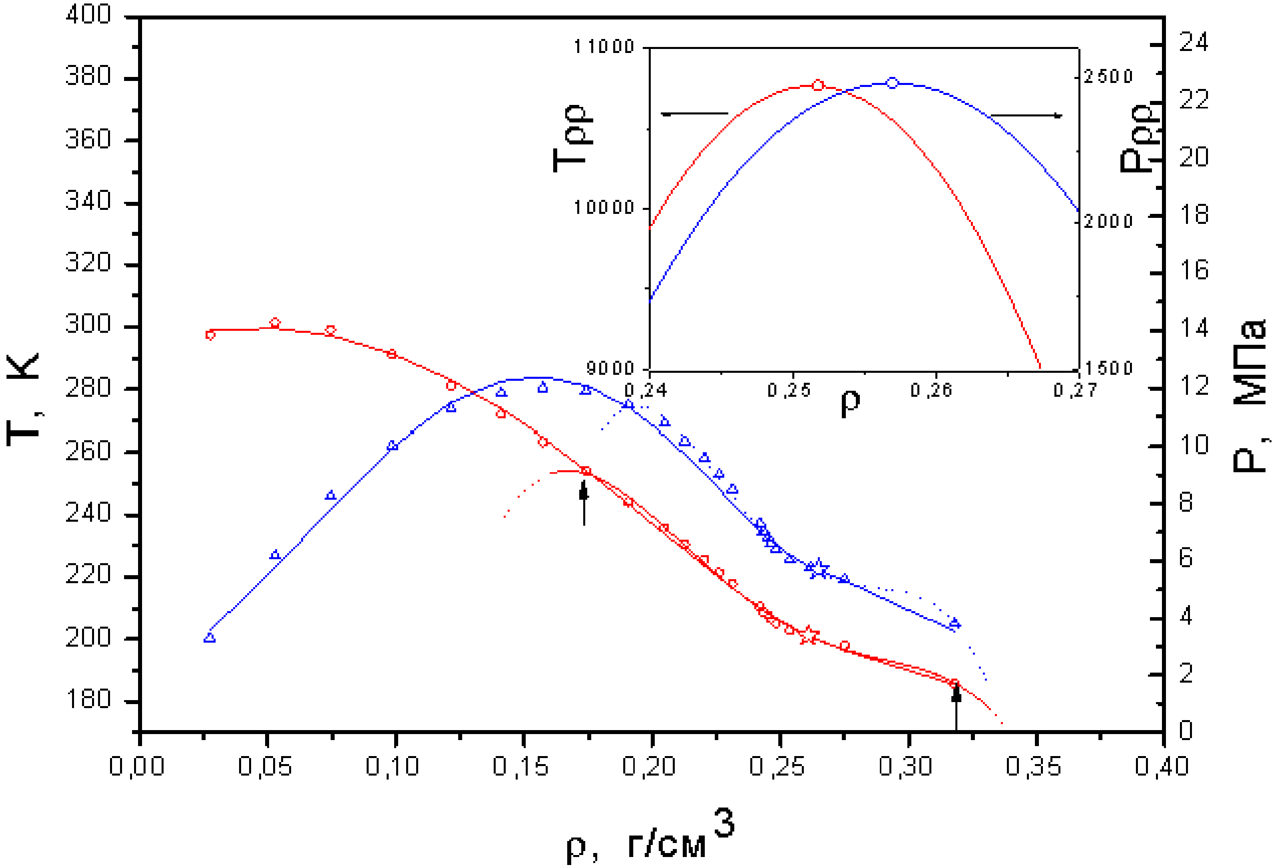




Выбираем интервал плотностей внутри которого предположительно находится критическая точка. Описываем точки *DBC* полиномом $T(\rho) = \sum c_n \rho^n$ не ниже 4-й степени (в данном случае $n = 6$).

Берем $d^2T/d\rho^2$ от этого полинома. Значение плотности, соответствующее максимуму второй производной, считаем критической плотностью ρ_c (в данном случае $\rho_c = 12.58$ *mol/L)*.

Бинарная смесь 0.9655 C1 + 0.0345 C5



T-ρ DBC (теория): $\rho_c^{(T)} = 0.252 \pm 0.001$ *г/см*^{3}, $T_c = 203.7 \pm 0.5$ K

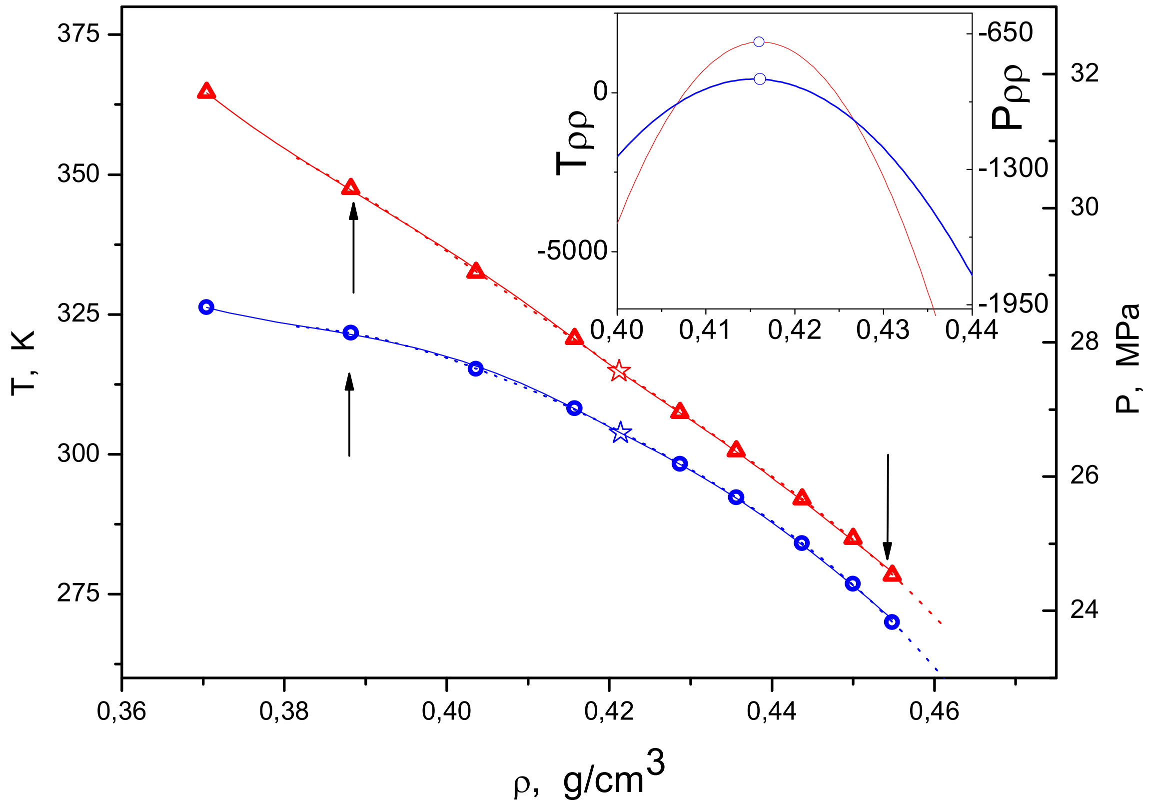
P-ρ DBC (теория): $\rho_c^{(P)} = 0.256 \pm 0.001$ *г/см*^{3}, $P_c = 5.82 \pm 0.08$ *МПа*

Максимумы $(\partial^2 T/\partial\rho^2)_{\mathrm{DBC}}$ и $(\partial^2 P/\partial\rho^2)_{\mathrm{DBC}}$:

$\rho_c^{(T)} = 0.252$ *г/см*^{3} и $\rho_c^{(P)} = 0.257$ *г/см*^{3}.

(Обработка на полином четвертого порядка)

Модельная 14-ти компонентная смесь



T-ρ и *P-ρ* DBC (теория): $\rho_c^{(T)} = \rho_c^{(P)} = 0.421 \pm 0.005$ *г/см*^{3}

$T_c = (314.8 \pm 0.53)$ K ; $P_c = (26.6 \pm 0.3)$ *МПа*

Максимумы $(\partial^2 T/\partial\rho^2)_{DBC}$ и $(\partial^2 P/\partial\rho^2)_{DBC}$:

$\rho_c^{(T)} = \rho_c^{(P)} = 0.416$ *г/см*^{3}.

(Обработка на полином четвертого порядка)

- Вид уравнений пограничных кривых и число подгоночных параметров не зависит от числа компонент в смеси.
- Было показано, что вторые производные по средней плотности смеси ρ взятые вдоль T-ρ и P-ρ пограничных кривых имеют специфические особенности типа «cusp» в окрестности критической точки смеси.
- На основании этого факта был предложен простой эмпирический способ определения критических параметров смеси: значения плотности соответствующие максимумам вторых производных по плотности от полиномов, описывающих экспериментальные точки пограничных кривых, с хорошей степенью точности совпадают с критической плотностью смеси.
- Проверка данного способа на смесях с известными значениями критических параметров показала его работоспособность.