

Введение Свойства применяемых в технологических процессах индивидуальных веществ и их смесей определяются не только природой и содержанием компонентов в смеси, но и условием протекания процесса. Основной задачей при исследовании реальных смесей является выявление закономерностей изменения их свойств от состава и параметров состояния. В последнее время полиэтиленгликоли (ПЭГ) и их смеси находят широкое применение в сверхкритических технологиях [1]. Отсутствие базы экспериментальных данных по теплофизическим свойствам ПЭГ в широкой области изменения параметров состояния требует новых обобщений и экстраполяций в области жидкого состояния, включая окологкритическую область. Полиэтиленгликоли относятся к неионогенным поверхностно-активным соединениям, промышленное производство которых неуклонно развивается. Растущая потребность в ПЭГ ставит задачу разработки высокоэффективной технологии их получения, создания аппаратов оксиэтилирования, решение которой требует знания термодинамических и переносных свойств в широкой области изменения параметров состояния, включая окологкритическую область. Полиэтиленгликоли $\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ представляют собой двухатомные спирты, физические и химические свойства которых во многом определяются строением молекул: числом мономеров m в цепи молекул, наличием в цепи эфирной и концевых гидроксильных групп, что относит их к сильно ассоциированным соединениям. По внешнему виду это бесцветные, прозрачные, вязкие, гигроскопичные жидкости, практически без запаха [2,3]. С увеличением молекулярной массы в гомологическом ряду ПЭГ их критическая температура растет, в то время как термическая стабильность остается постоянной для младших гомологов или несколько снижается для более тяжелых гомологов. В ряду полиэтиленгликолей нет ни одного стабильного вещества. Нахождение зависимостей критических констант от номера члена в гомологическом ряду затруднительно без привлечения данных по термонестабильным членам этого ряда [4]. В данной статье на основе экспериментального материала по измерениям плотности полиэтиленгликолей и их смесей, полученного методом гидростатического взвешивания в интервале изменения давлений от атмосферного до 245 МПа и температур от 293К до 473К [5,6], рассмотрена возможность обобщения плотности вышеперечисленных гликолей и их смесей в жидком состоянии на критических изобарах, включая окологкритическую область. В программу экспериментальных исследований плотности были включены жидкие органические соединения, объединенные в основные группы: 1. чистые: моноэтиленгликоль (МЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ); 2. бинарные и трехкомпонентные смеси вышеприведенных полиэтиленгликолей. Характеристика исследованных полиэтиленгликолей представлена в табл.1. Для измерений и компьютерного моделирования были использованы химически чистые представители гомологического ряда полиэтиленгликолей: МЭГ, ДЭГ,

ТЭГ. Состав этих соединений определялся хроматографическим анализом. Постоянство содержания основного продукта в объектах исследования, неизменность значений относительной плотности и показателя преломления до и после проведения эксперимента позволило судить об отсутствии деструкции веществ при воздействии высоких температур и давлений. Содержание основного продукта в объектах исследования составило более 99%. Таблица 1 - Характеристика объектов исследования №

Наименование вещества	Показатель преломления	Плотность, кг/м ³	Вязкость, мПа·с	Интервал температур, К	Интервал давлений, МПа
1 МЭГ (m=1)	1,4319	1114,0	21,1	293÷473	0,098÷245
2 ДЭГ (m=2)	1,4472	1118,1	36,46	293÷473	0,098÷245
3 ТЭГ (m=3)	1,4560	1123,7	47,5	293÷473	0,098÷245
4 50% МЭГ +50% ДЭГ	1,4382*	1112,7*	21,12*	293÷473	0,098÷245
5 50% МЭГ +50% ТЭГ	1,4424*	1115,4*	26,24*	293÷473	0,098÷245
6 50% ДЭГ +50% ТЭГ	1,4500*	1115,6*	32,40*	293÷473	0,098÷245
7 33.3% МЭГ+33.3% ДЭГ+33.3% ТЭГ	1,4436*	1116,0*	25,60*	293÷473	0,098÷245

*- свойство измерено при температуре t=25оС (,,) Таблица 2 - Результаты статистической обработки уравнений состояния гликолей

Коэффициенты	МЭГ	ДЭГ	ТЭГ	МЭГ+ДЭГ	МЭГ+ТЭГ	ДЭГ+ТЭГ	МЭГ+ДЭГ+ТЭГ		
-6,235	-6,343	-6,364	-6,226	-6,179	-6,216	-6,162	-4,264·10 ⁻¹		
-3,529·10 ⁻¹	-3,347·10 ⁻¹	-4,348·10 ⁻¹	-4,639·10 ⁻¹	-4,456·10 ⁻¹	-4,819·10 ⁻¹	-9,632·10 ⁻²	-1,089·10 ⁻¹		
-1,066·10 ⁻¹	-1,054·10 ⁻¹	-1,088·10 ⁻¹	-1,009·10 ⁻¹	-1,069·10 ⁻¹	1,698·10 ⁻²	1,960·10 ⁻²	1,937·10 ⁻²		
1,767·10 ⁻²	2,110·10 ⁻²	1,749·10 ⁻²	1,977·10 ⁻²	5,808·10 ⁻²	4,535·10 ⁻²	4,122·10 ⁻²	5,963·10 ⁻²		
6,381·10 ⁻²	6,147·10 ⁻²	6,769·10 ⁻²	6,145·10 ⁻³	7,072·10 ⁻³	7,091·10 ⁻³	9,663·10 ⁻³	6,373·10 ⁻³		
8,194·10 ⁻³	7,870·10 ⁻³	Сумма квадр. разностей	2,890·10 ⁻⁴	5,303·10 ⁻⁴	3,191·10 ⁻⁴	1,594·10 ⁻⁴	2,334·10 ⁻⁴		
3,851·10 ⁻⁴	2,527·10 ⁻⁴	Критерий Пирсона	0,998	0,997	0,998	0,998	0,996		
0,996	0,997	Число точек, ()	53	53	42	24	24		
24	24	Число степеней свободы, ()	47	47	36	18	18		
18	18	Доверительная вероятность, ()	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95		
0,95	0,95	Критерий Стьюдента, ()	2,012	2,012	2,028	2,101	2,101		
2,101	2,101	Дисперсия адекватности, (Sad)	5,15·10 ⁻¹²	9,77·10 ⁻¹²	7,42·10 ⁻¹²	7,82·10 ⁻¹²	1,17·10 ⁻¹¹		
1,94·10 ⁻¹¹	1,22·10 ⁻¹¹	Среднее квадратическое отклонение, (СКО)	2,269·10 ⁻⁶	3,127·10 ⁻⁶	2,725·10 ⁻⁶	2,796·10 ⁻⁶	3,420·10 ⁻⁶		
4,403·10 ⁻⁶	3,493·10 ⁻⁶	Абсолютная погрешность, ()м ³ /кг	±4,56·10 ⁻⁶	±6,29·10 ⁻⁶	±5,52·10 ⁻⁶	±5,87·10 ⁻⁶	±7,18·10 ⁻⁶		
±9,25·10 ⁻⁶	±7,33·10 ⁻⁶	Относительная погрешность по уд.объему, %	±0,6	±0,7	±0,7	±0,7	±0,9		
±1,0	±0,8	Результаты расчетов и их обсуждение	Экспериментальные данные по плотности вышеприведенных гликолей были обработаны методом наименьших квадратов для функции двух переменных для интервала температур от 293 К до 473 К и давлений от 0,098 МПа до 245,16 МПа, которые были подвергнуты регрессионному анализу и в результате получено выражение (1): , (1) где						

Результаты статистической обработки и коэффициенты выражения (1) представлены в табл.2. Зависимость (1) описывает результаты обработки измерений удельного объема с максимальной относительной погрешностью ± 1% при доверительной вероятности P=0,95. При получении коэффициентов

расчетного выражения (1) была использована стандартная надстройка «Поиск решения» в режиме поиска «Минимума» суммы квадратов разностей электронной таблицы «Excel», входящей в комплект программ «Microsoft Office». Информация о критических параметрах чистых ПЭГ приведена в литературе [3,4,7] и представлена в табл.3. Необходимо отметить, что данные по критическим параметрам полиэтиленгликолей полностью отсутствуют в монографии [8] и в статьях Дорна [9,10]. Анализ значений экспериментальных и расчетных данных по критическим параметрам для ПЭГ, представленный в табл.3, приводит к заключению, что существует проблема с выбором их числовых значений, а также и с достоверностью их получения. Таблица 3 - Критические параметры объектов исследования №

Наименование вещества	Темпера-тура, К	Давление, МПа	Плотность, кг/м ³	Авторы
1 Моноэтиленгликоль (МЭГ)	647±5	718±9	720	720±7
2 Диэтиленгликоль (ДЭГ)	680±5	753±11	724	692
3 Триэтиленгликоль (ТЭГ)	710±5	797±12	727	3,40±0,40
4 50% МЭГ +50% ДЭГ	736,5*	6,49*	381,7*	авторы
5 50% МЭГ +50% ТЭГ	758,5*	5,75*	384,1*	авторы
6 50% ДЭГ +50% ТЭГ	775,0*	4,04*	389,7*	авторы
7 33.3%МЭГ+33.3%ДЭГ +33.3%ТЭГ	756,6*	5,42*	385,1*	авторы

* – величины, полученные симплекс-решетчатым планированием по модели 5, _ – подчеркнуты выбранные для расчетов значения критических параметров состояния Для дальнейших расчетов будем использовать следующие значения критических параметров: для критической плотности – расчетные значения по уравнениям Лидерсена [7], для критической температуры и критического давления – экспериментальные данные, полученные методом импульсного нагрева зонда [4]. Теория газовых смесей достаточно хорошо разработана, и для них имеется большое количество более или менее обоснованных уравнений состояния; а для жидких растворов теория разработана еще недостаточно, и сведения об их свойствах приходится черпать из расчетов и экспериментов [11]. Критические явления в смесях существенно отличаются от таковых в чистых веществах [12-14]. Применительно к смесям понятие критической точки имеет иной смысл, так как критические явления наблюдаются в широкой области изменения состояний в зависимости от состава. В настоящей работе принимается, что бинарные и трехкомпонентные смеси полиэтиленгликолей составлены из веществ одного класса соединений и представляют гомогенную систему без аномалий. Между компонентами исследованных смесей отсутствуют химические взаимодействия, и они относятся к первому типу смесей согласно классификации, приведенной в работах [15-17]. Исследования плотности бинарных смесей, образуемых веществами одного класса соединений, подтвердили, что они подчиняются правилу аддитивности [6]. В работе [18] по компьютерному моделированию вязкости и плотности бинарных и трехкомпонентных смесей ПЭГ с применением

симплекс-решетчатых планов «состав-свойство» были получены зависимости плотности и коэффициентов динамической вязкости смесей от состава. Преимущество симплекс-решетчатых планов состоит в том, что располагая экспериментальными данными свойств для чистых веществ, можно предсказать значение свойства для любой бинарной и трехкомпонентной смеси. Использование симплекс-решетчатых планов в настоящей работе позволило предсказать значения критических параметров для чистых, бинарных и одной трехкомпонентной смеси полиэтиленгликолей, располагая результатами критических параметров для чистых веществ. Для моделирования на первом этапе нами была использована модель 1 (модель первого порядка (2)), на втором – модель 5 (модель второго порядка с центральной точкой внутри решетки (3)), которые представлены в табл.4. Выбор необходимой модели и порядок переходов между ними для нахождения наилучшего описания должен определяться пользователем, и дать какие-либо рекомендации здесь невозможно. Для определения модели целесообразно оценить вид поверхности и подобрать к ней нужную степень зависимости, сравнивая графики зависимостей с графиками соответствующих полиномов [19-21]. Значения коэффициентов по выражению (3) представлены в табл. 5.

Таблица 4 - Модели для компьютерного моделирования

Модель 1 – Модель первого порядка № Доли компонентов

$$Y = \beta_1 \cdot X_1 + \beta_2 \cdot X_2 + \beta_3 \cdot X_3$$

(2) X1 X2 X3 1 1 0 0 2 0 1 0 3 0 0 1

Модель 5 – Модель второго порядка с центральной точкой внутри решетки № Доли компонентов

$$Y = \beta_1 \cdot X_1 + \beta_2 \cdot X_2 + \beta_3 \cdot X_3 + \beta_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + \beta_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + \beta_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + \beta_{23} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

(3) X1 X2 X3 1 1 0 0 2 0 1 0 3 0 0 1 4 0.5 0.5 0 5 0.5 0 0.5 6 0 0.5 0.5 7 0.333 0.333 0.334

Таблица 5 - Коэффициенты для вычисления критических параметров смесей ПЭГ № Доли компонентов

Модель 5 для вычисления критических параметров смесей ПЭГ по выражению (3)

X1	X2	X3	Ткр	Ркр	ρкр
1	1	0	0	β1	720,00
8,20	376,10	2	0	1	0
β2	753,00	4,77	387,30	3	0
0	1	β3	797,00	3,30	392,10
4	0.5	0.5	0	β12	2,5613•10-5
7,1058•10-11	6,4282•10-5	5	0.5	0	0.5
β13	2,7084•10-5	-1,3210•10-12	6,7359•10-5	6	0
0.5	0.5	β23	2,5433•10-5	-3,3316•10-11	7,3932•10-5
7	0.333	0.333	0.334	β123	-8,3700•10-3
-5,1660•10-10	-9,0449•10-2	Сумма квадратов разностей	7,9563•10-8	1,4542•10-21	9,5379•10-6
Критерий Пирсона	1,0000	1,0000	1,0000	Результаты симплекс-решетчатого планирования эксперимента по прогнозированию критических параметров двух- и трехкомпонентных смесей	представлены в табл.3 и 5, а также на рис.1 в виде графиков зависимости критических температур, давлений и плотностей от состава смесей полиэтиленгликолей, соответственно. Для вычисления коэффициентов расчетных выражений (2), (3) была использована стандартная надстройка «Поиск решения» в режиме поиска «Минимума» суммы квадратов разностей электронной таблицы «Excel», входящей в комплект программ «Microsoft Office».

Рис. 1 - Графики для критических параметров исследованных полиэтиленгликолей и их смесей

Современная теория исходит из

предположения, что вблизи критической точки поведение различных термодинамических величин можно представить в виде простой степенной зависимости от некоторого малого параметра, характеризующего степень приближения к критической точке. Теоретическое рассмотрение критических явлений осуществляется с использованием так называемых критических показателей или индексов. Критические показатели определяют степенные или логарифмические законы, по которым данные величины изменяются в окрестности критической точки [13,22,23]. В монографиях [24,25] представлена в качестве опорных кривых бинадали и спинодали при описании термических свойств жидкостей формула Риделя, которая выгодно сочетает в себе простоту и точность. Она рекомендована для расчетов в алгоритмах прогнозирования в виде: $\rho/\rho_c = (1 - T/T_c)^{\mu}$ (4) где ρ/ρ_c – приведенная плотность (степень приближения к критической точке); T/T_c – приведенная температура (степень приближения к критической точке); μ – критический индекс; ρ_c – критическая плотность; T_c – критическая температура. Структура формулы Риделя – это сумма двух слагаемых. Первое слагаемое представляет выражение, описывающее асимптотику поведения в непосредственной близости к критической точке (сингулярная область), а второе – линейную зависимость (регулярная область). Оценка характерных точек на критической изобаре на жидкостной ветви проведена в работе [26]. Использование уравнения (4) для описания жидкостной ветви критической изобары в статьях [27-29] позволяет использовать возможность обрабатывать экспериментальные данные в широкой области изменения температур и проводить экстраполяцию на область околочитической точки. Для моноэтиленгликоля, яркого представителя класса полиэтиленгликолей, были получены значения коэффициентов выражения (4), которые представлены в табл.5. Значение критического показателя $\mu = 0,337203$, полученного оптимизацией зависимости суммы квадратов разностей от показателя степени критической изобары (рис.2), достаточно близкое $1/3$, как у Риделя, и является оптимальным значением в формуле (4). Необходимо отметить существование четкого минимума с малым допуском к найденному оптимальному значению. Весьма существенным фактом при этом является то, что асимптотическое поведение в непосредственной окрестности критической точки находится в полном согласии с требованиями масштабной теории критических явлений [24].

Рис. 2 - График зависимости суммы квадратов разностей от критического показателя степени для критических изобар при расчетах по (4) Значение критического показателя в большинстве случаев находится в пределах от 0,3 до 0,5 [13]. Нами принято единое значение критического показателя $\mu = 0,337203$ для чистых, бинарных и трехкомпонентных смесей полиэтиленгликолей. Результаты статистической обработки экспериментальных данных в приведенных координатах по плотности и температуре по выражению (4), а также оценка максимальных погрешностей плотности ПЭГ и их смесей на критических

изобарах представлены в табл.6. Таблица 6 - Результаты статистической обработки плотности ПЭГ и их смесей на критических изобарах по выражению (4) Коэффициенты МЭГ ДЭГ ТЭГ МЭГ+ДЭГ МЭГ+ТЭГ ДЭГ+ТЭГ МЭГ+ДЭГ+ТЭГ Обобщение (4) 1,98015 1,82714 1,54027 1,84793 1,68333 1,65225 1,72891 1.80840 $3,37 \cdot 10^{-1}$ $3,37 \cdot 10^{-1}$ $3,37 \cdot 10^{-1}$ $3,37 \cdot 10^{-1}$ $3,37 \cdot 10^{-1}$ $3,37 \cdot 10^{-1}$ $3,37 \cdot 10^{-1}$ $3,37 \cdot 10^{-1}$ $3,09 \cdot 10^{-1}$ $4,83 \cdot 10^{-1}$ $8,37 \cdot 10^{-1}$ $4,17 \cdot 10^{-1}$ $7,108 \cdot 10^{-1}$ $7,121 \cdot 10^{-1}$ $6,299 \cdot 10^{-1}$ $4,979 \cdot 10^{-1}$ Сумма кв. разностей $1,90 \cdot 10^{-4}$ $1,78 \cdot 10^{-4}$ $2,46 \cdot 10^{-4}$ $2,15 \cdot 10^{-4}$ $3,09 \cdot 10^{-4}$ $3,12 \cdot 10^{-4}$ $5,017 \cdot 10^{-4}$ $4,532 \cdot 10^{-2}$ Критерий Пирсона 0,999 0,999 0,999 0,999 0,999 0,999 0,999 0,998 Оценка погрешности обобщения плотности ПЭГ и их смесей на критических изобарах Число точек, () 11 11 11 11 11 11 11 77 Число степеней свободы, 8 8 8 8 8 8 8 74 Доверительная вероятность, (P) 0,95 0,95 0,95 0,95 0,95 0,95 0,95 0,95 0,95 0,95 0,95 Критерий Стьюдента, () 2,012 2,012 2,028 2,101 2,101 2,101 2,101 1.993 Сумма квадратов отклонений, 26,969 26,796 37,899 31,388 45,655 47,393 74,414 6684,71 Дисперсия адекватности, 3,371 3,349 4,737 3,923 5,706 5,924 9,301 90,334 Среднее квадратическое отклонение, (СКО) 1,836 1,830 2,176 1,980 2,388 2,433 3,049 9,504 Абсолютная погр., () мЗ/кг $\pm 4,233$ $\pm 4,220$ $\pm 5,019$ $\pm 4,567$ $\pm 5,508$ $\pm 5,612$ $\pm 7,033$ $\pm 18,942$ Максимальная относительная погрешность по плотности, % $\pm 0,27$ $\pm 0,35$ $\pm 0,40$ $\pm 0,35$ $\pm 0,45$ $\pm 0,45$ $\pm 0,57$ $\pm 2,5$ На рис. 3 представлен график обобщения приведенных плотностей полиэтиленгликолей и их смесей от приведенных температур на критических изобарах для изобар моноэтиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля и их бинарных и трехкомпонентных смесей, полученный по результатам аппроксимации уравнения (4). Результаты обобщения класса полиэтиленгликолей на критических изобарах показали хорошую группировку экспериментальных данных вокруг единой кривой обобщения с максимальной относительной погрешностью по плотности $\pm 2,5\%$. Для оптимизации также была использована стандартная надстройка «Поиск решения» в режиме поиска «Минимума» суммы квадратов разностей электронной таблицы «Excel». Программой экспериментальных исследований было предусмотрено измерение плотности чистых, бинарных и трехкомпонентных смесей полиэтиленгликолей методом гидростатического взвешивания в интервале изменения давлений от атмосферного до 245 МПа и температур от 293К до 473К, а также рассмотреть возможность обобщения плотности вышеперечисленных гликолей и их смесей в жидком состоянии на критических изобарах, включая околкритическую область. Недостаточная и противоречивая информация по критическим параметрам чистых полиэтиленгликолей и полное отсутствие для бинарных и трехкомпонентных смесей потребовало использовать симплекс-решетчатые планы, которые позволили предсказать в первом приближении значения критических параметров бинарных и трехкомпонентных смесей полиэтиленгликолей, располагая результатами критических параметров для чистых веществ. Рис. 3 - График обобщения приведенных плотностей

полиэтиленгликолей и их смесей от приведенных температур на критических изобарах: 1 – МЭГ; 2 – ДЭГ; 3 – ТЭГ; 12 – МЭГ+ДЭГ; 13 – МЭГ+ТЭГ; 23 – ДЭГ+ТЭГ; 123 – МЭГ+ДЭГ+ТЭГ; 4 – выражение (4) Для обобщения плотности на критических изобарах как чистых, бинарных и трехкомпонентных смесей полиэтиленгликолей использована формула Риделя, которая выгодно сочетает в себе простоту и точность. Структура формулы Риделя – это сумма двух слагаемых. Первое слагаемое представляет выражение описывающее асимптотику поведения в непосредственной близости к критической точке (сингулярная область), а второе – линейную зависимость (регулярная область). Обобщающее уравнение (4) с коэффициентами из табл.5, описывает значения плотности класса полиэтиленгликолей их бинарных и трехкомпонентных смесей на критической изобаре с максимальной относительной погрешностью по плотности $\pm 2,5\%$ и позволяет проводить экстраполяцию значений плотности класса полиэтиленгликолей на околкритическую область, включая и критическую точку. Заключение По проделанной работе можно сделать вывод, что полученные результаты по обобщению плотности на критических изобарах чистых этиленгликолей, а также их двойных и тройных смесей в ближайшем будущем найдет широкое применение для разработки высокоэффективного технологического оборудования работающего при сверхкритических технологиях, для которых требуется знание основных закономерностей изменения их свойств от состава и параметров состояния.