

# ПРОЦЕССЫ, АППАРАТЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

УДК 536.7:547.2

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРОЙНЫХ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Т.С. Хасаншин, Н.В. Голубева, Ф.М. Мосбах*

Проведен обзор и критический анализ литературных данных по термодинамическим свойствам тройных жидких смесей парафиновых углеводородов в широкой области изменения параметров. Показана необходимость получения новых данных по свойствам смесей нормальных парафинов.

### **Введение**

Экспериментальное и расчетно-теоретическое исследование теплофизических свойств многокомпонентных смесей парафиновых углеводородов в широком диапазоне температур, давлений и составов имеет важное научное и прикладное значение. Парафиновые углеводороды (n-алканы), имеющие общую формулу  $C_nH_{2n+2}$ , и их смеси являются перспективными рабочими телами энергетических и холодильных установок, а также технологическими потоками сложных физико-химических процессов, на которых базируется химическая, нефтехимическая, нефтеперерабатывающая и газовая промышленность. Для предельной реализации возможностей действующих и вновь создаваемых технологий, особая роль принадлежит качеству информации, используемой при проектировании и оптимизации производственных процессов. В связи с этим, безусловно, вырастают и требования к точности данных по теплофизическим свойствам.

Известно, что в природе и на практике чаще всего встречаются именно многокомпонентные смеси, в том числе трех- и четырехкомпонентные, проявляющие основные свойства многокомпонентных смесей. Актуальность таких исследований несомненна, поскольку практические применения указанных соединений широки и разнообразны. Получение опытных данных по многокомпонентным смесям существенно более трудоемки, чем для чистых веществ и бинарных смесей, поэтому в литературе они практически отсутствуют. К настоящему времени накоплено большое количество информации о теплофизических свойствах индивидуальных парафинов и их бинарных смесей. Что же касается экспериментальной информации о свойствах трех-, четырех-, пяти- и более компонентных смесей, то сведения о них немногочисленны, систематизации, анализу и обобщению они не подвергались.

Цель данной работы – обзор, систематизация и критический анализ литературных данных по термодинамическим свойствам трехкомпонентных жидких смесей парафиновых углеводородов в широкой области изменения параметров. Сводка экспериментальных работ, посвященных исследованию термодинамических свойств смесей, дана в табличной форме. Для

каждой работы, перечисленной в соответствующей таблице, указан тип смеси и ее свойства, диапазон исследованных температур и давлений, чистота компонентов, наиболее вероятная погрешность.

### Результаты исследований и их обсуждение

Из термодинамических свойств наиболее исследованной является плотность. В табл.1.1 приведён перечень экспериментальных работ, посвящённых измерениям плотности тройных жидких смесей парафинов. Измерения в старых по времени работах проведены методами пьезометра постоянного и переменного объема, сильфонного пьезометра, а в современных работах – вибрационными методами, наиболее распространенными из них так называемыми плотномерами с колеблющейся (вибрирующей) трубкой. Как видно из таблицы, сведения о плотности немногочисленны и не носят систематического характера. Измерения проведены для отдельных типов смесей и отдельных составов при атмосферном [10–14, 16, 17, 19,20] и повышенном давлении [1–9,15, 18]. Изучены смеси, составленные как из близких по молярной массе компонентов [1, 6, 8, 9,13], так и из компонентов, заметно отличающихся по массе и размерами молекул [2–5, 7, 10–12, 14–20]. Сопоставление литературных данных между собой невозможно из-за разнотипности исследованных смесей. Следует заметить, что совокупность приведённых надёжных экспериментальных данных охватывает ограниченную область для всех типов смесей по температурам, давлениям и концентрациям. В частности, область выше 353 К и 40 МПа опытами не охвачена, а для таких важных смесей с компонентами от гексана и выше имеются лишь единственные исследования.

В таблице 1 приведён перечень исследований избыточного молярного объёма. Измерения выполнены dilatометрическим или вибрационным методами в одной точке при комнатных температурах и только при атмосферном давлении. Обращает на себя внимание специфическая направленность проведённых исследований.

Таблица 1– Экспериментальные работы по исследованию плотности тройных смесей парафиновых углеводородов ( $x_1, x_2$  – мольная концентрация первого и второго компонента)

Смесь	Литературный источник	$x_1$	$x_2$	Диапазон параметров		Чистота, мол. %	Погрешность, %
				T, К	p, МПа		
$C_1+C_2+C_3$	[1]	0,3884 0,7238	0,3216 0,1668	108,15	0,039 0,062	$C_1, 99,99;$ $C_2, 99,99;$ $C_3, 99,97,$	0,05–0,5
$C_1+C_3+C_{10}$	[2]	0,6920 0,4050 0,1799	0,1539 0,4049 0,4099	277–511	4,1–69,0	$C_1, 99,77;$ $C_3, 99,99;$ $C_{10}, 99,49,$	0,2–0,4
$C_1+C_3+C_{10}$	[3]	0,01–0,8	0,85–0,1	277–511	2,8–27,6	$C_1, 99,77;$ $C_3, 99,99;$ $C_{10}, 99,49,$	0,2
$C_1+C_4+C_{10}$	[4]	0,3002	0,12505	311–511	5,5–69,0	$C_1, 99,9;$ $C_4, 99,7;$ $C_{10},$	0,15
$C_1+C_4+C_{16}$	[5]	0,01855 0,0358 0,0478	0,8680 0,8527 0,8422	295–350	8,3–49,3	$C_1, 99,999;$ $C_4, 99,95;$ $C_{16}, 99,$	$\leq 0,1$
$C_2+C_3+C_4$	[6]	0,470–0,1729	0,7165– 0,4260	289–333	0,69–9,65	$C_2, 99,99;$ $C_3, 99,99;$ $C_4, 99,90,$	0,2

Продолжение таблицы 1

Смесь	Литературный источник	$x_1$	$x_2$	Диапазон параметров		Чистота, мол. %	Погрешность, %
				T, K	p, МПа		
$C_4+C_7+C_{16}$	[7]	0,0904 0,1564 0,1856	0,7358 0,6825 0,6588	404,4-469,5	0,56-24,17	$C_4, 99,95;$ $C_7, 99;$ $C_{16}, 99,$	$\leq 0,1$
$C_5+C_6+C_7$	[8]	0,123-0,747	0,123-0,747	298-348	0,1-40	$C_5, 99,50;$ $C_6, 99,50;$ $C_7, 99,50,$	0,06
$C_6+C_7+C_8$	[9]	0,3526 0,1911	0,3172 0,4116	273-333	0,1-500	-	0,02
$C_6+C_8+C_{14}$	[10] <sup>1</sup>	0,05-0,90	0,90-0,05	303-353	0,1	-	0,1
$C_6+C_8+C_{16}$	[11]	0,1032-0,3286	0,1146-0,3317	288-358	0,1	$C_6, C_8, C_{16};$ 99,	0,1-0,3
$C_6+C_{14}+C_{16}$	[12]	0,8554-0,3480	0,0796-0,5396	298,15	0,1	-	0,01
$C_7+C_8+C_9$	[13]	0,2972	0,2077	293-313	0,1	$C_7, 99,98;$ $C_8, 99,99;$ $C_9, 99,00,$	
$C_7+C_{11}+C_{16}$	[14] <sup>1</sup>	0,05-0,90 0,48-0,12	0,90-0,05 0,20-0,80	303-373	0,1	-	0,01
$C_7+C_{12}+C_{16}$	[15]	0,100 0,397	0,100 0,399	313-413	0,1-245,2	-	0,3
$C_7+C_{20}+C_{24}$	[16]	0,05-0,90	0,90-0,05	303-343	0,1	$C_7, C_{20}, C_{24};$ $\geq 99 \text{ мас. \%}$	0,01
$C_{10}+C_{13}+C_{18}$	[17] <sup>1</sup>	0,6	0,2	303-443	0,1	-	0,1
$C_{10}+C_{14}+C_{16}$	[18]	0,800-0,206	0,100-0,397	298-358	0,1-359	$C_{10}, C_{14}, C_{16};$ $> 99$	0,1
$C_{10}+C_{20}+C_{24}$	[16]	0,801-0,000	0,100-0,500	303-343	0,1	$C_{10}, C_{20}, C_{24}; \geq$ 99 мас%	0,01
$C_{10}+C_{20}+C_{24}$	[19] <sup>1</sup>	0,05-0,90	0,90-0,05	303-343	0,1	$C_{10}, C_{20}, C_{24}; \geq$ 99 мас%	0,02 кг/м <sup>3</sup>
$C_{12}+C_{17}+C_{23}$	[20]			293-473	0,1	-	0,01

<sup>1</sup> - чистоту контролировали по плотности и показателю преломления

В основном изучены тройные смеси типа n-алкан + псевдо-n-алкан, моделирующие бинарные смеси, образованные из чистых гомологов включительно от пентана  $C_5$  до доказана  $C_{22}$ . К примеру, смеси псевдо-n-гексан+n-гексадекан,  $\{(1-x)(0.6667C_5+0.3333C_8)+xC_{16}\}$  и n-гексан+псевдо-n-гексадекан,  $\{xC_6+(1-x)(0.5C_{10}+0.5C_{22})\}$ . Очевидно, авторами здесь ставилась определённая цель, а именно, тестировать принцип конгруэнтности (совпадения) Бренстеда и Кефеда [34] для оценки термодинамических свойств мало или вовсе не исследованных смесей алканов, используя псевдо-n-алканы. При этом выбирались алканы, у которых имеется большая разница в длине углеродной цепочки, т.е. в массе и размерах молекул.

Таблица 2 – Экспериментальные работы по исследованию избыточного молярного объема  $V_m^E$  тройных смесей парафиновых углеводородов *n*-алкан+псевдо-*n*-алкан моделирующих бинарные смеси чистых алканов (*x*– мольная концентрация)

Литературный источник	<i>x</i>	Диапазон параметров		Чистота мол. %	Погрешность, см <sup>3</sup> /моль
		Т, К	р, МПа		
[21]	0,081–0,844	303,15	0,1	–	0,004
	псевдо- <i>n</i> -гексан+ <i>n</i> -гексадекан, $\{(1-x)(0,6667C_5+0,3333C_8)+xC_{16}\}$				
[22]	0,097–0,848	298,15	0,1		0,004
	<i>n</i> -гексан+псевдо- <i>n</i> -гексадекан, $\{(1-x)C_6+x(0,5C_{13}+0,5C_{19})\}$				
[23]	0,0165–0,9873	313,15	0,1	C <sub>6</sub> , 99,51; C <sub>10</sub> , 99,69; C <sub>20</sub> , 99,7,	0,002
	<i>n</i> -гексан+псевдо- <i>n</i> -гексадекан, $\{xC_6+(1-x)(0,5C_{10}+0,5C_{22})\}$				
[23]	0,0309–0,9835	313,15	0,1	C <sub>6</sub> , 99,51; C <sub>14</sub> , 99,40; C <sub>18</sub> , 98,95,	0,002
	<i>n</i> -гексан+псевдо- <i>n</i> -гексадекан, $\{xC_6+(1-x)(0,5C_{14}+0,5C_{18})\}$				
[24]	0,3047–0,8578	298,15	0,0974	C <sub>6</sub> , C <sub>7</sub> , C <sub>8</sub> : ≥99,5,	0,004
	<i>n</i> -гептан+псевдо- <i>n</i> -гептан, $\{x(0,5C_6+(1-x)C_8+0,5C_7)\}$				
[24]	0,0879–0,9601	298,15	0,0974	C <sub>7</sub> , C <sub>8</sub> , C <sub>9</sub> : ≥99,5,	0,004
	<i>n</i> -октан+псевдо- <i>n</i> -октан, $\{x(0,5C_7+(1-x)C_9+0,5C_8)\}$				
[24]	0,1085–0,8163	298,15	0,0974	C <sub>7</sub> , C <sub>8</sub> , C <sub>9</sub> : ≥99,5,	0,004
	<i>n</i> -октан+псевдо- <i>n</i> -октан, $\{x(0,5C_6+(1-x)C_{10}+0,5C_8)\}$				
[24]	0,1631–0,8364	298,15	0,0974	C <sub>6</sub> , C <sub>9</sub> , C <sub>12</sub> ≥99,5,	0,004
	<i>n</i> -нонан+псевдо- <i>n</i> -нонан, $\{x(0,5C_6+(1-x)C_{12}+0,5C_9)\}$				
[24]	0,0648–0,8386	298,15	0,0974	C <sub>8</sub> , C <sub>9</sub> , C <sub>10</sub> ≥99,5,	0,004
	<i>n</i> -нонан+псевдо- <i>n</i> -нонан, $\{x(0,5C_8+(1-x)C_9+0,5C_{10})\}$				
[24]	0,1389–0,7625	298,15	0,0974	C <sub>6</sub> , C <sub>10</sub> , C <sub>14</sub> : ≥99,5,	0,004
	<i>n</i> -декан+псевдо- <i>n</i> -декан, $\{x(0,5C_6+(1-x)C_{10}+0,5C_{14})\}$				
[24]	0,0963–0,8181	298,15	0,0974	C <sub>8</sub> , C <sub>12</sub> , C <sub>16</sub> : ≥99,5,	0,004
	<i>n</i> -додекан+псевдо- <i>n</i> -додекан, $\{x(0,5C_8+(1-x)C_{12}+0,5C_{16})\}$				
[24]	0,1990–0,8764	298,15	0,974	C <sub>12</sub> , C <sub>12</sub> , C <sub>14</sub> : ≥99,5,	0,004
	<i>n</i> -додекан+псевдо- <i>n</i> -додекан, $\{x(0,5C_8+(1-x)C_{12}+0,5C_{14})\}$				
[24]	0,1404–0,8173	298,15	0,0974	C <sub>10</sub> , C <sub>13</sub> , C <sub>16</sub> : ≥99,5,	0,004
	<i>n</i> -тридекан+псевдо- <i>n</i> -тридекан, $\{x(0,5C_{10}+(1-x)C_{13}+0,5C_{16})\}$				
[24]	0,1341–0,8772	298,15	0,0974	C <sub>12</sub> , C <sub>14</sub> , C <sub>16</sub> : ≥99,5,	0,004
	<i>n</i> -тридекан+псевдо- <i>n</i> -тридекан, $\{x(0,5C_{12}+(1-x)C_{16}+0,5C_{14})\}$				

Принцип конгруэнтности указывает на то, что любые смеси, состоящие из представителей ряда *n*-алканов, являются конгруэнтными чистому гомологу со средним числом атомов углеорода *N*, определяемым следующим образом:

$$N = \sum x_i N_i, \tag{1}$$

где  $x_i$  и  $N_i$  соответственно молярная концентрация и число атомов углерода в молекуле алкана  $i$ -го компонента.

Число атомов углерода, являющегося характерным параметром гомологического ряда  $n$ -алканов, может быть заменено молярной массой  $M_i$   $i$ -го компонента. Подобные смеси принято называть псевдоалканами или эквивалентными алканами, т.е. в рамках модели «одножидкостного» приближения рассматривать их как чистые вещества. В соответствии с принципом конгруэнтных состояний такие смеси и соответствующие им индивидуальные алканы при одинаковом значении  $N$  обладают одинаковыми свойствами при заданных температурах и давлениях, несмотря на то, что состав смеси может быть различным. Несложно определить, к примеру, что смеси типа псевдо- $n$ -гексан +  $n$ -гексадекан и  $n$ -гексан + псевдо- $n$ -гексадекан конгруэнтны образцовой бинарной смеси  $n$ -гексан +  $n$ -гексадекан, и, следовательно, молярные объёмы и их избыточные свойства таких смесей должны быть одинаковы. Если же рассматриваются смеси типа  $n$ -гептан + псевдо- $n$ -гептан,  $n$ -октан + псевдо- $n$ -октан,  $n$ -нонан + псевдо- $n$ -нонан и другие смеси подобного вида, то избыточные молярные объёмы для них должны быть нулевыми или близкими к нулю. Обнаружено, что величины избыточных молярных объёмов отрицательны – образование смесей алканов с гомологами от гексана и выше идет со сжатием. При этом наблюдается следующая картина поведения смеси от идеального поведения. Отклонение от идеальности тем меньше, чем меньше различие в массе и структуре компонентов смеси. С ростом давления при постоянной температуре величина отклонения уменьшается, с ростом температуры при неизменном давлении – увеличивается. Полученные результаты в [21–24] свидетельствуют о корректности использования принципа конгруэнтности для оценок термодинамических свойств смесей  $n$ -алканов в широком диапазоне компонентов и различной длиной углеродной цепочки ( $6 \leq N \leq 36$ ) при атмосферном давлении. Следовательно, можно предположить, что свойства чистого гомолога, двух-, трёх-, четырёх- и более компонентных смесей при одинаковом значении среднего углеродного числа  $N$  в пределах погрешности или суммарной погрешности экспериментальных данных должны совпадать. Как показывают расчёты и оценки для бинарных смесей алканов, принцип конгруэнтности даёт приемлемые результаты. Что же касается смесей алканов с числом компонентов больше двух в смеси, то ввиду немногочисленности для них надёжных данных при высоких параметрах, надёжно сделать выводы или даже просто обоснованные рекомендации пока не представляется возможным. Требуется проведение дополнительных экспериментальных исследований как для широкого круга смесей алканов с различным числом компонентов в смеси, так и в широкой области температур и давлений.

Сведения об измерениях избыточной молярной энтальпии, приведённые в таблице 3, немногочисленны. Измерения выполнены при атмосферном давлении в одной точке при комнатных температурах. Так же как и в случае избыточного молярного объёма исследованы тройные смеси, моделирующие бинарные смеси, образованные из чистых гомологов. Величины избыточных молярных энтальпий положительны во всей области составов – образование смесей алканов с гомологами от гексана и выше протекает с поглощением теплоты, т.е. носит эндотермический характер. Соображениями, которыми руководствовались авторы [22–26] при проведении подобного рода исследований были изложены выше.

Измерениям скорости звука в жидких тройных смесях парафинов посвящено две работы [15, 27], сведения о которых даны в таблице 4. Измерения выполнены импульсным и интерферометрическими методами соответственно. Чистота компонентов в работе не указывается. Исследования [15] охватывают достаточно широкий диапазон температур и давлений во всей области составов, но выполнены только для одного типа смесей. Как показывают результаты сравнения данных [15] с наиболее надёжными экспериментальными величинами по скорости звука других авторов по чистым алканам и их бинарным смесям имеют место расхождения, значительно превышающие суммарные погрешности экспериментов. Очевидно, данные [15] невысокой точности.

Таблица 3 – Экспериментальные работы по исследованию избыточной молярной энтальпии  $H_m^E$  тройных смесей парафиновых углеводородов *n*-алкан – псевдо-*n*-алкан, моделирующих бинарные смеси чистых алканов (*x* – молярная концентрация)

Литературный источник	<i>x</i>	Диапазон параметров		Чистота мол. %	Погрешность, см <sup>3</sup> /моль
		Т, К	р, МПа		
		н-гексан + псевдо-н-гексаден, $\{xC_6+(1-x)(C_5+C_{18})\}$			
[25]	0,080–0,966	333,15	0,1	C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> , C <sub>18</sub> : >99,0,	1
		н-гексан + псевдо-н-гексаден, $\{xC_6+(1-x)(0,2C_8+0,8C_{18})\}$			
[26]	0,066–0,986	303,15	0,1	C <sub>6</sub> , C <sub>8</sub> , C <sub>18</sub> : >99,0,	1
		псевдо-н-гексан + н-гексаден, $\{x(0,8C_5+0,2C_{10})+(1-x)C_{16}\}$			
[26]	0,066–0,986	303,15	0,1	C <sub>5</sub> , C <sub>10</sub> , C <sub>16</sub> : >99,0,	1
		н-гексан + псевдо-н-гексаден, $\{(1-x)C_6+x(0,5C_{13}+0,5C_{19})\}$			
[22]	298,15	0,1	–	–	3
		н-гексан + псевдо-н-гексаден, $\{xC_6+(1-x)(0,5C_{10}+0,5C_{22})\}$			
[23]	0,0189–0,6871	313,15	0,1	C <sub>6</sub> , 99,51; C <sub>10</sub> , 99,69; C <sub>20</sub> , 99,70,	0,2
		н-гексан + псевдо-н-гексаден, $\{xC_1+(1-x)(0,5C_{14}+0,5C_{18})\}$			
[23]	0,0478–0,6694	313,15	0,1	C <sub>6</sub> , 99,51; C <sub>14</sub> , 99,40; C <sub>18</sub> , 98,95,	0,2
		н-октан + псевдо-н-октан, $\{(1-x)C_8+x(0,5C_7+0,5C_9)\}$			
[24]	0,2023–0,7994	298,15	0,1	C <sub>7</sub> , C <sub>8</sub> , C <sub>9</sub> : >99,50,	1
		н-нонан + псевдо-н-нонан, $\{(1-x)C_9+(1-x)(0,5C_8+0,5C_{10})\}$			
[24]	0,1589–0,8093	298,15	0,1	C <sub>8</sub> , C <sub>9</sub> , C <sub>10</sub> : >99,50,	1
		н-тридекан + псевдо-н-тридекан, $\{(1-x)C_{13}+x(0,5C_{10}+0,5C_{16})\}$			
[24]	0,1472–0,8789	298,15	0,1	C <sub>10</sub> , C <sub>13</sub> , C <sub>16</sub> : >99,50,	1
		н-тетрадекан + псевдо-н-тетрадекан, $\{(1-x)C_{14}+x(0,5C_{12}+0,5C_{16})\}$			
[24]	0,1590–0,8844	298,15	0,1	C <sub>12</sub> , C <sub>14</sub> , C <sub>16</sub> : >99,50,	1

Поверхностное натяжение тройных жидких смесей алканов исследовано не достаточно полно. Изучены разнотипные смеси с числом компонентов от гексана и выше. В таблице 4 приведены работы по измерению поверхностного натяжения. Исследования выполнены методами максимального давления в газовом пузырьке и подъема жидкости в капилляре. Чистота компонентов в [28, 29, 31, 33] не указываются. Это вызывает в отсутствии сопоставительного анализа вопросы, связанные с корректностью заявленной авторами погрешности полученных данных.

Что касается исследований других термодинамических свойств тройных смесей алканов, таких как коэффициент изобарного расширения, изотермическая сжимаемость, изохорная и изобарная теплоёмкости, и т. д., то они отсутствуют в литературе (по крайней мере, нам они неизвестны).

Таблица 4 – Экспериментальные работы по исследованию скорости звука и поверхностного натяжения тройных смесей парафиновых углеводородов ( $x_1, x_2$  – концентрация первого и второго компонента)

Смесь	Литературный источник	$x_1$	$x_2$	Диапазон параметров		Чистота, мол. %	Погрешность, %
				T, К	p, МПа		
Скорость звука							
$C_6+C_7+C_{10}$	[27]	0,1735– 0,4500	0,2759– 0,5179	298,15	0,1	–	5,7м/с
$C_7+C_{12}+C_{16}$	[15]	0,48 0,36 0,24 0,12	0,20 0,40 0,60 0,80	313–413	0,1–245,2	–	0,4; 0,2
Поверхностное натяжение							
$C_6+C_8+C_{14}$	[28]	0,05–0,90	0,90– 0,05	303–353	0,1	–	0,2
$C_7+C_{11}+C_{16}$	[29]	0,05–0,90	0,90– 0,05	303–373	0,1	–	0,2
$C_7+C_{20}+C_{24}$	[30]	0,05–0,90	0,401– 0,100	313–343	0,1	$C_7, C_{20},$ $C_{24}: \geq 99,$	0,07мН/м 0,2
$C_{10}+C_{13}+C_{18}$	[31]		0,90– 0,05	303–443	0,1	–	
$C_{10}+C_{20}+C_{24}$	[32]	0,201– 0,800	0,500– 0,100	313–343	0,1	$C_{10}, C_{20},$ $C_{24}: \geq 99,$	0,03 мН/м 0,2
$C_{12}+C_{17}+C_{23}$	[33]	0,05–0,90	0,90– 0,05	293–473	0,1	–	

Из анализа экспериментальных работ по термодинамическим свойствам трёхкомпонентных смесей следует:

- изучены в основном разнотипные смеси;
- исследования не носят систематического характера;
- более исследованными из свойств являются плотность. Другие свойства изучены в меньшей степени или вовсе не исследованы;
- измерения не охватывают широкой области температур, давлений и составов;
- экспериментальный материал ранее систематизации, анализу и обобщению не подвергался;
- отсутствует единый методологический подход к проведению исследований в смесях, в связи, с чем экспериментальные данные о термодинамических свойствах для отдельных типов смесей и отдельных составов представлены фрагментарно. Эти данные сложно использовать при расчёте, проектировании, моделировании и оптимизации технологических процессов и оборудования;
- обнаружено, что величины избыточных молярных объемов  $V_m^E$  во всей области составов отрицательны, а величины избыточных молярных энтальпий  $H_m^E$  положительны, т.е. образование смесей алканов идет со сжатием и протекает с поглощением теплоты;
- выбор объектов исследования целесообразно проводить с учётом закономерностей поведения свойств в гомологическом ряду парафиновых углеводородов, а их обобщение осуществлять на единой методологической основе;

– для создания надёжных рекомендаций по определению свойств смесей ещё недостаточно надёжных сведений, поэтому требуется продолжение накопления (получения) новых данных с обеспечением их термодинамической согласованности.

### Заключение

Рассмотрены и критически проанализированы все известные публикации (включая и существующие справочники) о термических, акустических и калорических свойствах смесей парафиновых углеводородов. Установлено, что накопленный экспериментальный материал о термодинамических свойствах смесей представлен фрагментарно и в целом совершенно недостаточен, не является согласованным и не может служить пока полноценной справочной базой для технологических расчетов и проведения теоретических обобщений. Показана необходимость дальнейшего накопления и получения новых данных по свойствам смесей алканов (а также уточнение существующих данных) с обеспечением их термодинамической и гомологической согласованности.

### Литература

- 1 Shana'a, M.Y. Liquid density and excess volume of light hydrocarbon mixtures at  $-165\text{ }^{\circ}\text{C}$  / M.Y. Shana'a, F.B. Canfield // *Transact. Farad. Soc.* – 1968. – Vol.64. – P. 2281–2286.
- 2 Reamer, H.H. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric behavior in the methane-propane-n-decane system / H.H. Reamer, V.M. Berry, B.H. Sage // *J. Chem. Eng. Data.* – 1969. – Vol.14, №4. – P. 447–454.
- 3 Wiese, H.C. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric behavior in the methane-propane-n-decane system / H.C. Wiese, H.H. Reamer, B.H. Sage // *J. Chem. Eng. Data.* – 1970. – Vol.15, №1. – P. 75–82.
- 4 Reamer, H.H. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric behavior in the methane-n-butane-decane system / H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey // *Ind. Eng. Chem.* – 1951. – Vol.43, №6. – P.1436–1444.
- 5 Fenghour, A. Densities and bubble points of ternary mixtures of methane, n-butane and n-hexadecane and quaternary mixtures of methane, n-butane, n-heptane and hexadecane / A. Fenghour, J.P.M. Trusler, W.A. Wakeham // *Fluid Phase Equilib.* – 2001. – Vol.182. – P. 111–119.
- 6 Parrish, Wm.R. Compressed liquid densities of propane-normal butane mixtures between 10 and  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  at pressures up to 9.6 MPa / Wm.R. Parrish // *Fluid Phase Equilib.* – 1986. – Vol.25, №1. – P. 65–90.
- 7 Fenghour, A. Densities and bubble points of binary mixtures of carbon dioxide and n-heptane and ternary mixtures of n-butane, n-heptane and n-hexadecane / A. Fenghour, J.P.M. Trusler, W.A. Wakeham // *Fluid Phase Equilib.* – 2001. – Vol.185, №1-2. – P. 349–358.
- 8 Pečar, D. Isothermal compressibilities and isobaric expansibilities of pentane, hexane, heptane and their binary and ternary mixtures from density measurements / D. Pečar, V. Doleček // *Fluid Phase Equilib.* – 2003. – Vol. 211, № 1. – P. 109–127.
- 9 Eduljee, H.E. Pressure–Volume–Temperature relations in liquids and liquid mixtures. Part I. The compression of n-hexane, n-heptane, n-octane, and their binary and ternary mixtures, up to 5000 atmospheres / H.E. Eduljee, D.M. Newitt, K.E. Weale // *J. Chem. Soc.* – 1951. – P. 3086–3091.
- 10 Пугачевич, П.П. Экспериментальное изучение плотности нормальных алканов и их растворов / П.П. Пугачевич, А.И. Черкасская // *Редколлегия Журнала. физ. химии.* – Москва, 1976. – 14 стр. - Рукопись деп. в ВИНТИ 12 апреля 1976 года, №1568–76.
- 11 Dymond, J.H. Transport properties of nonelectrolyte liquid mixtures – I. Viscosity coefficients for n-alkane mixtures at saturation pressure from 283 to 378 K / J.H. Dymond, K.J. Young // *Int. J. Thermophys.* – 1980. – Vol.1, № 4. – P. 331–344.
- 12 Heric, E.L. Viscosity of some ternary liquid nonelectrolyte mixtures / E.L. Heric, J.G. Brewer // *J. Chem. Eng. Data.* – 1969. – Vol.14, № 1. – P. 55–63.
- 13 Wang, Z.F. Densities and viscosities of ternary mixtures of heptane, octane, nonane, and hexyl benzene from 293.15 to 313.15K / Z.F. Wang, L.S. Wang, T.B. Fan // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol.52. – P. 1866–1871.
- 14 Пугачевич, П.П. Экспериментальное изучение плотности гептана, ундекана, гексадекана и их смесей / П.П. Пугачевич, Ю.А. Хворов // *Московский обл. пед. институт им. Н.К. Крупской.* – Москва, 1977. – 14 стр.
- 15 Адаменко, И.И. Влияние давления на термодинамические свойства молекулярных жидкостей и их растворов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14 / И.И. Адаменко. – Киев, 1991. – 380 с.
- 16 Viscosity and liquid density of asymmetric hydrocarbon mixtures / A.J. Queimada [et al] // *Int. J. Thermophys.* – 2003. – Vol. 24, № 5. – P. 1221–1239.
- 17 Пугачевич, П.П. Экспериментальное определение плотности декана, тридекана, октадекана и их растворов / П.П. Пугачевич, В.А. Дозоров // *Московский обл. пед. институт им. Н.К. Крупской.* – Москва, 1980. – 35 стр. – Рукопись деп. в ВИНТИ 23 марта 1981 года, №1284–81.
- 18 PVT [pressure-volume-temperature] properties of liquid n-alkane mixtures / P.S. Snyder [et al] // *J. Chem. Eng. Da-*



та. – 1974. – Vol. 19, № 2. – P. 157–161.

19 Viscosity and liquid density of asymmetric n-alkane mixtures: measurement and modeling / A.J. Queimada [et al] // *Int. J. Thermophys.* – 2005. – Vol. 26, № 1. – P. 47–61.

20 Пугачевич, П.П. Экспериментальное определение плотности двойных и тройных растворов додекана, гептадекана и трикозана в широких температурном и концентрационном интервалах / П.П. Пугачевич, Б.Б. Жалсабон // *Московский обл. пед. институт им. Н.К. Крупской.* – Москва, 1981. – 17 стр. – Рукопись деп. в ВИНТИ 3 июня 1981 года, №2642–81.

21 Lim, C.B. Excess volumes of ternary and quaternary mixtures of n-alkanes / C.B. Lim, A.G. Williamson // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1980. – Vol. 12. – P. 65–70.

22 Looi, C.K. Application of the principle of congruence to ternary alkane mixture / C.K. Looi, C.J. Mayhew, A.G. Williamson // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1974. – Vol. 6, № 12. – P. 1171–1174.

23 Marsh, K.N. Excess molar enthalpies and excess molar volumes for three- and four-component n-alkane mixtures simulating (n-hexane + n-hexadecane) / K.N. Marsh, P.P. Organ // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1985. – Vol. 17, № 9. – P. 835–841.

24 Excess molar volumes and excess molar enthalpies of  $[x\{0.5\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{k-2}\text{CH}_3 + 0.5\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{l-2}\text{CH}_3\} + (1-x)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{m-2}\text{CH}_3]$  at the temperature 298.15 K / Letcher T.M. [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1992. – Vol.24, № 11. – P. 1229–1232.

25 Enthalpies of mixing of multicomponent alkane mixtures / T.J. Brady [et al] // *Aust. J. Chem.* – 1988. – Vol.41, № 11. – P. 1763–1767.

26 Miller, R.C. Excess molar enthalpies for (n-hexane + n-hexadecane) and for three- and four-component alkane mixtures simulating this binary mixture / R.C. Miller, A.G. Williamson // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1984. – Vol. 16, № 8. – P. 793–799.

27 Speed of sound, viscosity and refractive index of multicomponent systems: theoretical predictions from the properties of pure components / J.D. Pandey [et al] // *J. Mol. Liquids.* – 1999. – Vol. 81, № 2. – P. 123–133.

28 Пугачевич, П.П. Экспериментальное изучение поверхностного натяжения нормальных алканов и их растворов / П.П. Пугачевич, А.И. Черкасская // *Редколлегия Журнала. физ. химии.* – Москва, 1976. – 15 стр. – Рукопись деп. в ВИНТИ 12 апреля 1976 года, №1566–76.

29 Пугачевич, П.П. Экспериментальное изучение поверхностного натяжения гептана, ундекана, гексадекана и их смесей / П.П. Пугачевич, Ю.А. Хворов // *Московский обл. пед. институт им. Н.К. Крупской.* – Москва, 1977. – 14 стр.

30 Surface tension of decane binary and ternary mixtures with eicosane, docosane, and tetracosane / A.J. Queimada [et al] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – Vol.50, № 3. – P. 1043–1046.

31 Пугачевич, П.П. Экспериментальное определение поверхностного натяжения декана, тридекана, октадекана и их растворов / П.П. Пугачевич, В.А. Дозоров // *Московский обл. пед. институт им. Н.К. Крупской.* – Москва, 1980. – 35 стр. – Рукопись деп. в ВИНТИ 23 марта 1981 года, №1284–81.

32 Measurement and modeling of surface tensions of asymmetric systems: heptane, eicosane, docosane, tetracosane and their mixtures / A.J. Queimada [et al] // *Fluid Phase Equilib.* – 2003. – Vol.214, №2. – P. 211–221.

33 Пугачевич, П.П. Экспериментальное определение поверхностного натяжения двойных и тройных растворов додекана, гептадекана и трикозана в широких температурном и концентрационном интервалах / П.П. Пугачевич, Б.Б. Жалсабон // *Московский обл. пед. институт им. Н.К. Крупской.* – Москва, 1981. – 17 стр. – Рукопись деп. в ВИНТИ 3 июня 1981 года, №2644–81.

34 Bransted, J.N. The thermodynamic properties of paraffin mixtures I / J. N. Bransted, J. Koefoed // *Det. Kgl. Dansk. Videnskab. Mat.-Fys. Medd.* – 1946. – Vol.22, № 17. – P. 1–32.

*Поступила в редакцию 08.05.2012*