

УДК 536.22

Термодинамические свойства компонентов природных углеводородных систем. Метилциклогексан

А.А. Герасимов¹, И.С. Александров^{1*}, Б.А. Григорьев²

¹ Калининградский государственный технический университет, Российская Федерация, 236022, г. Калининград, Советский просп., д. 1

² ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, пос. Развилка, проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1

* E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Тезисы. Показана актуальность разработки фундаментального уравнения состояния (ФУС) метилциклогексана, являющегося представителем нафтеновых углеводородов. Указанное ФУС необходимо как для расчета термодинамических свойств (ТДС), так и для моделирования фазовых равновесий газоконденсатных систем, компонентом которых в том числе является метилциклогексан.

Выполнен анализ опубликованной информации о ТДС метилциклогексана, в результате отобраны наиболее представительные и надежные данные, а также установлено, что экспериментально исследована в основном только жидкая фаза при температурах до 600 К. Недостающие для разработки надежного и устойчивого ФУС значения ТДС в неисследованных областях были получены расчетными методами. При этом использовались хорошо проверенные обобщенные методы расчета, разработанные в рамках теории термодинамического подобия. На основе сформированного гибридного массива экспериментальных и расчетных данных методом случайного поиска с возвратом при неудачном шаге получено ФУС метилциклогексана, применимое в диапазоне температур от тройной точки до 700 К при давлениях до 100 МПа. Уравнение описывает приведенный потенциал Гельмгольца в переменных «приведенная температура» и «приведенная плотность», содержит 13 членов, из которых пять полиномиальных, пять экспоненциальных и три гауссовых. Уравнение удовлетворяет условиям критической точки, правилам Максвелла и прямолинейного диаметра, а также правильно передает ход идеальных кривых и производных термодинамического потенциала. Давление насыщенных паров передается со средней относительной погрешностью $\pm 0,4$ %, плотность жидкой фазы, включая линию насыщения, – с погрешностью $\pm 0,25$ %, газовой фазы – с погрешностью $\pm 1,1$ %, изобарная теплоемкость в жидкой фазе, включая линию насыщения, – с погрешностью $\pm 0,9$ %, газовой фазы – с погрешностью $\pm 2,0$ %, скорость звука в жидкой фазе – с погрешностью $\pm 0,3$ %.

Ключевые слова: уравнение состояния, плотность, температура, давление, теплоемкость, термодинамический потенциал.

Нафтеновые углеводороды (циклоалканы) занимают значительное место в углеводородном составе нефти и особенно в газовых конденсатах. Их содержание колеблется от 8...10 до 60 % и более в нефти и до 77 % в газовых конденсатах. Среди нафтеновых углеводородов шестичленные заметно превалируют над пятичленными. При этом среди шестичленных наибольшую долю занимает метилциклогексан. Этот углеводород имеет важное техническое значение, он используется в качестве сырья или реагента в процессах производства адипиновой кислоты, капролактама, полиамидных волокон, пластмасс и т.д. Теплофизические свойства указанного вещества в настоящее время, как правило, определяются по обобщенным зависимостям, полученным разными методами. Разработка экспериментально и теоретически обоснованного уравнения состояния в широком диапазоне параметров состояния актуальна, так как позволяет восполнить дефицит надежных данных о теплофизических свойствах метилциклогексана, необходимых для использования в науке и промышленности. Кроме этого, моделирование фазового поведения сложных углеводородных смесей на основе многоконстантных фундаментальных уравнений состояния (ФУС), описывающих, в отличие от кубических ФУС, с высокой точностью все ТДС, является достаточно новым и не до конца разработанным подходом. Поэтому для проведения корректных модельных расчетов необходимо иметь надежные ФУС всех компонентов модельной смеси в той форме, в которой разрабатывается модель.

Уравнение состояния

Уравнение разрабатывалось в форме зависимости безразмерной свободной энергии Гельмгольца $a(T, \rho)$ от приведенной температуры τ и приведенной плотности δ . Свободная энергия Гельмгольца представлена в виде суммы идеальноегазовой части $\alpha^0(\tau, \delta)$ и избыточной части $\alpha^r(\tau, \delta)$:

$$\frac{a(T, \rho)}{RT} = \frac{\alpha^0(T, \rho) + \alpha^r(T, \rho)}{RT} = \alpha^0(\tau, \delta) + \alpha^r(\tau, \delta), \quad (1)$$

где ρ – плотность; T – абсолютная термодинамическая температура; $\delta = \rho/\rho_0$; $\tau = T_0/T$; ρ_0 , T_0 – опорные значения соответственно плотности и температуры (как правило принимают критические значения: для метилциклогексана критическая температура $T_k = 572,2$ К и критическая плотность $\rho_k = 2,72$ кмоль/м³); $R = 8,314472$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Критические свойства метилциклогексана принимались по данным М. Френкеля [1]: в качестве T_k принято среднее значение, а значение ρ_k уточнялось в процессе итерационной процедуры при определении коэффициентов ФУС, но при этом осталось в пределах установленного допуска [1].

Идеальная часть определяется соотношением

$$\alpha^0(\tau, \delta) = \frac{h_o^0 \tau}{RT_k} - \frac{s_o^0}{R} - 1 + \ln \frac{\delta \tau_0}{\delta_0 \tau} - \frac{\tau}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau^2} d\tau + \frac{1}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau} d\tau, \quad (2)$$

Таблица 2

Коэффициенты и показатели степени уравнения (4)

k	N_k	t_k	d_k	l_k	η_k	β_k	γ_k	ε_k
1	0,052793	0,9127	4	0	–	–	–	–
2	1,240197	0,2516	1	0	–	–	–	–
3	–2,2717	1,0924	1	0	–	–	–	–
4	–0,52975	1,0099	2	0	–	–	–	–
5	0,220497	0,628	3	0	–	–	–	–
6	–0,80425	1,3795	1	2	–	–	–	–
7	–0,54902	1,4217	3	2	–	–	–	–
8	1,267909	1,6609	2	1	–	–	–	–
9	–0,41778	2,7844	2	2	–	–	–	–
10	–0,0341	0,9079	7	1	–	–	–	–
11	0,685674	0,7668	1	–	1,02322	1,24739	1,12416	0,71287
12	–0,08637	1,316	1	–	1,33704	1,72784	0,65345	0,90892
13	–0,11942	1,8385	3	–	1,00298	0,94241	0,49353	0,68739

Таблица 1

Значения коэффициентов в уравнении (3) [2]

i	c_i
0	2,04122
1	$1,6417 \cdot 10^{-2}$
2	$1,85315 \cdot 10^{-4}$
3	$-3,14826 \cdot 10^{-7}$
4	$1,65567 \cdot 10^{-10}$

где $\delta_0 = \rho_0/\rho_k$ – приведенная идеальноегазовая плотность при давлении $p_0 = 101325$ Па и температуре $T_0 = 298,15$ К; $\tau_0 = T_k/T_0$; h_o^0 – идеальноегазовая энтальпия в опорной точке; s_o^0 – идеальноегазовая энтропия в опорной точке.

Для расчета функции $\alpha^0(\delta, \tau)$ необходимы данные об изобарной теплоемкости в состоянии идеального газа c_p^0 , которые были аппроксимирована уравнением

$$\frac{c_p^0}{R} = \sum_{i=0}^4 c_i T^i. \quad (3)$$

Значения коэффициентов c_i для метилциклогексана представлены в табл. 1.

Оптимизированное уравнение, описывающее избыточную часть термодинамического потенциала, имеет форму (4), содержит 13 слагаемых, из которых пять полиномиальных, пять экспоненциальных и три гауссовых. Коэффициенты и показатели степени определялись в нелинейной оптимизационной процедуре методом случайного поиска с возвратом при неудачном шаге (табл. 2).

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^5 N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} + \sum_{k=6}^{10} N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp(-\delta^{l_k}) + \sum_{k=11}^{13} N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp(-\eta_k (\delta - \varepsilon_k)^2 - \beta_k (\tau - \gamma_k)^2). \quad (4)$$

База и результаты сравнения экспериментальных и расчетных данных с уравнением состояния

Сложность разработки ФУС метилциклогексана заключается в том, что для данного вещества имелся дефицит экспериментальных данных в некоторых областях поверхности

состояния. Поэтому для обеспечения устойчивости и хороших экстраполяционных качеств уравнения были использованы расчетные данные о ТДС, полученные различными методами. Использовались хорошо проверенные обобщенные методы расчета, разработанные в рамках теории термодинамического подобия. Отобранные экспериментальные данные представлены в табл. 3, а расчетные данные включали следующие свойства и диапазоны параметров.

Для плотности насыщенной жидкой фазы при температурах, превышающих 370 К,

Таблица 3

Результаты сравнения экспериментальных данных о термодинамических свойствах метилциклогексана с рассчитанными по ФУС (1) – (4)

Год	Первый автор	Точка	Интервал температуры и давления		Среднее относительное отклонение (COO), %		
			T, К	p, МПа	жидкость	газ	критическая область
PVT-данные							
1972	Керимов [7]	601	283...623	0,1...68,7	0,251		
1972	Керимов [7] (сверхкритический флюид)	–	0,703		
1978	Гоуэл [9]	90	293...393	5,1...37,6	0,279		
1979	Джонас [10]	31	203...298	0,1...500	0,300		
1986	Хоолцапфел [11]	6	293,15	0,1...10	0,037		
1995	Эт-Тахир [12]	45	298...363	0,1...40	0,105		
1997	Байлаук [13]	9	303...343	0,1...40	0,195		
2003	Зеберг [14]	28	293...353	0,1...60	0,083		
2005	Зеберг [15]	80	283...353	0,1...45	0,096		
2008	Лаесек [16]	159	270...470	0,1...40	0,090		
2017	Йонеда [8]	75	410...600	10...200	0,249		
2019	Расчет по Ли [6]	184	473...700	0,6...4,4		1,074	
2019	Расчет по Герасимову [4, 5]	298	573...650	3,1...8,4			0,773
Давление насыщенных паров							
1960	Татевский [17]	19	383...563			0,388	
1945	Виллингхэм [18]	20	298...375			0,181	
1949	Николини [19]	15	273...343			0,537	
1960	Шнайдер [20]	5	333...373			0,154	
1973	Хиди [21]	7	298...318			0,243	
1975	Битрич [22]	6	333...373			0,484	
1979	Диаз [23]	9	313...353			0,454	
1980	Диаз [24]	9	313...353			0,331	
1983	Пальчевска [25]	12	315...373			0,103	
1988	Кастеллари [26]	10	297...340			0,691	
1992	Пивидал [27]	15	313...353			0,124	
1995	Мокбел [28]	19	214...352			0,425	
1996	Вичерл [29]	5	330...370			0,260	
1997	Лорас [30]	19	335...378			0,919	
1999	Маргинез [31]	30	330...384			0,531	
1999	Сегура [32]	18	330...374			0,171	
2004	Перейро [33]	34	352...410			0,189	
2007	Уно [34]	5	344...371			0,216	

Окончание табл. 3

Год	Первый автор	Точка	Интервал температуры и давления		Среднее относительное отклонение (COO), %		
			T , К	p , МПа	жидкость	газ	критическая область
2010	Сапей [35]	9	325...374			0,185	
2018	Ахитан [36]	7	303...363			0,390	
Плотность насыщенной жидкой фазы							
1936	Массарт [37]	11	178...372			0,117	
1944	Гаррет [38]	7	275...310			0,042	
1957	Фрэнсис [39]	25	333...563			0,165	
1976	Кристофер [40]	12	298...353			0,076	
2019	Расчет по изданию «Жидкие углеводороды и нефтепродукты» [3]	48	150...572			0,265	
Теплоемкость по линии насыщения c_s							
1930	Паркс [41]	12	151...294			0,911	
2000	Беккер [42]	14	288...353			1,705	
Изобарная теплоемкость c_p							
1946	Дуслин [43]	31	155...300	0,101		0,615	
1975	Хольцер [44]	48	150...310	0,101		0,614	
2019	Расчет по Герасимову [4, 5]	283	573...650	3,3–8,4			2,842
Скорость звука							
2002	Такаги [45]	147	283...343	0,1–20		0,261	
2004	Перейро [33]	5	293...313	0,101		0,216	
2008	Лаесек [16]	8	278...343	0,101		0,309	
2018	Прак [46]	6	293...333	0,101		0,339	

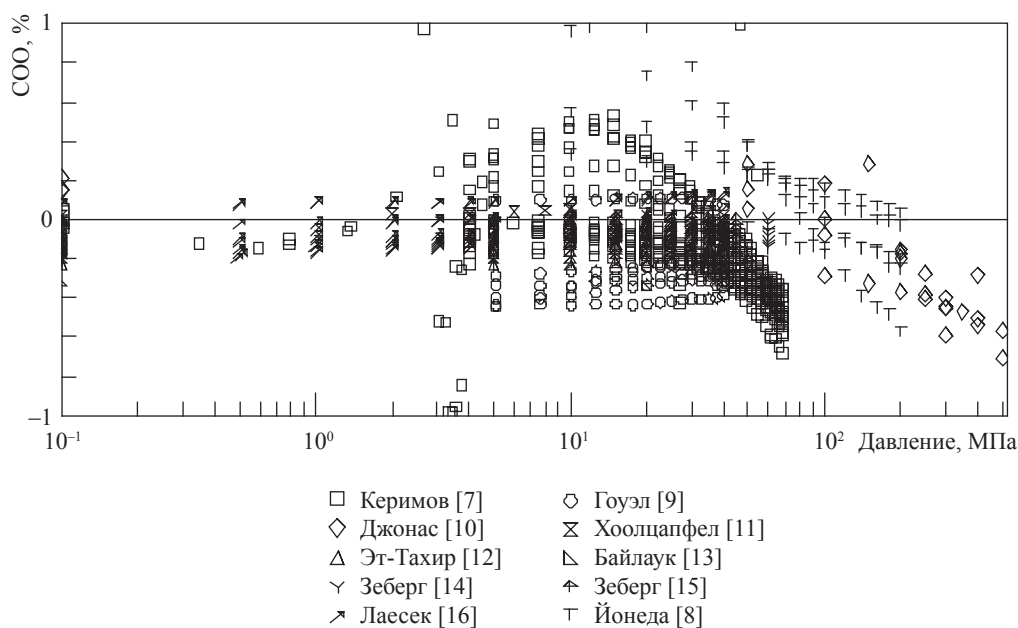


Рис. 1. Сравнение значений плотности жидкой фазы, рассчитанных по уравнению (1)

расчетные значения получены по формуле Филиппова [3]. Для PVT¹-данных в критической области расчет производился в диапазоне $|\rho/\rho_c - 1| < 0,5$ по двум обобщенным

кроссоверным уравнениям состояния [4, 5]. Принимались средние значения. Для плотности в газовой и сверхкритической областях в диапазоне 473...700 К расчет производился по обобщенному кубическому уравнению состояния Ли и Кесслера [6]. Расчет данных об изобарной теплоемкости (c_p) в критической

¹ PVT – акроним, образованный из словосочетания *англ.* pressure, volume, temperature (давление, объем, температура).

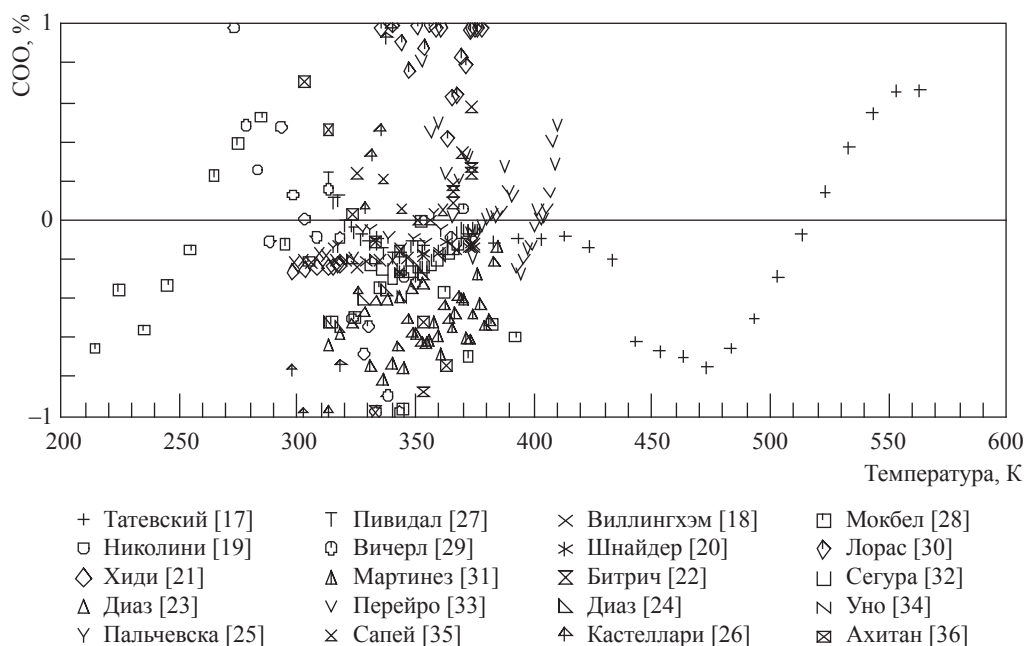


Рис. 2. Сравнение значений давления насыщенных паров, рассчитанных по уравнению (1)

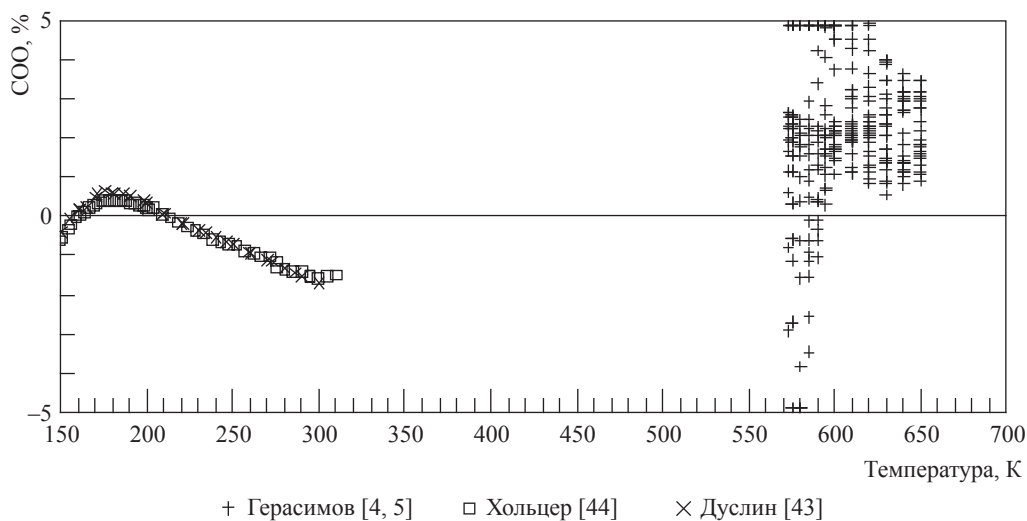


Рис. 3. Сравнение значений изobarной теплоемкости, рассчитанных по уравнению (1)

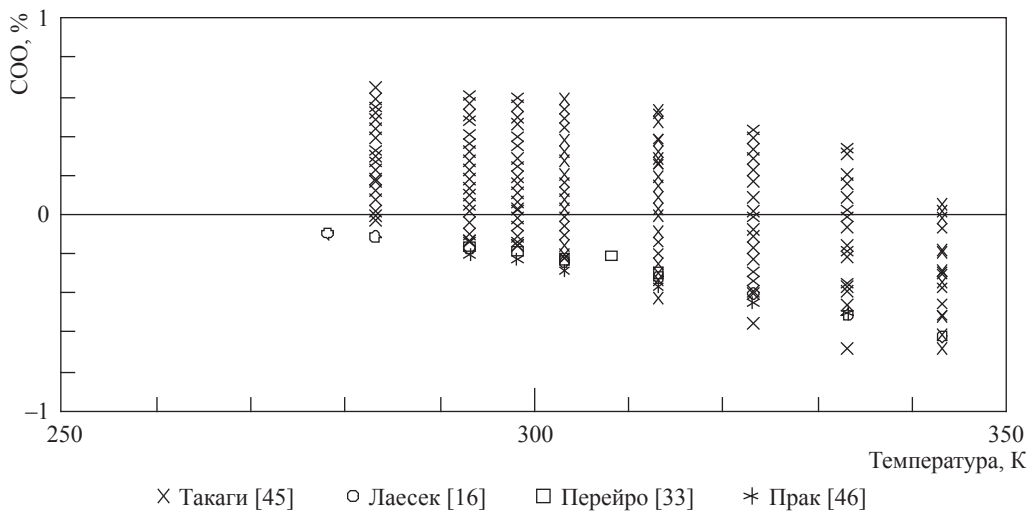


Рис. 4. Сравнение значений скорости звука, рассчитанных по уравнению (1)

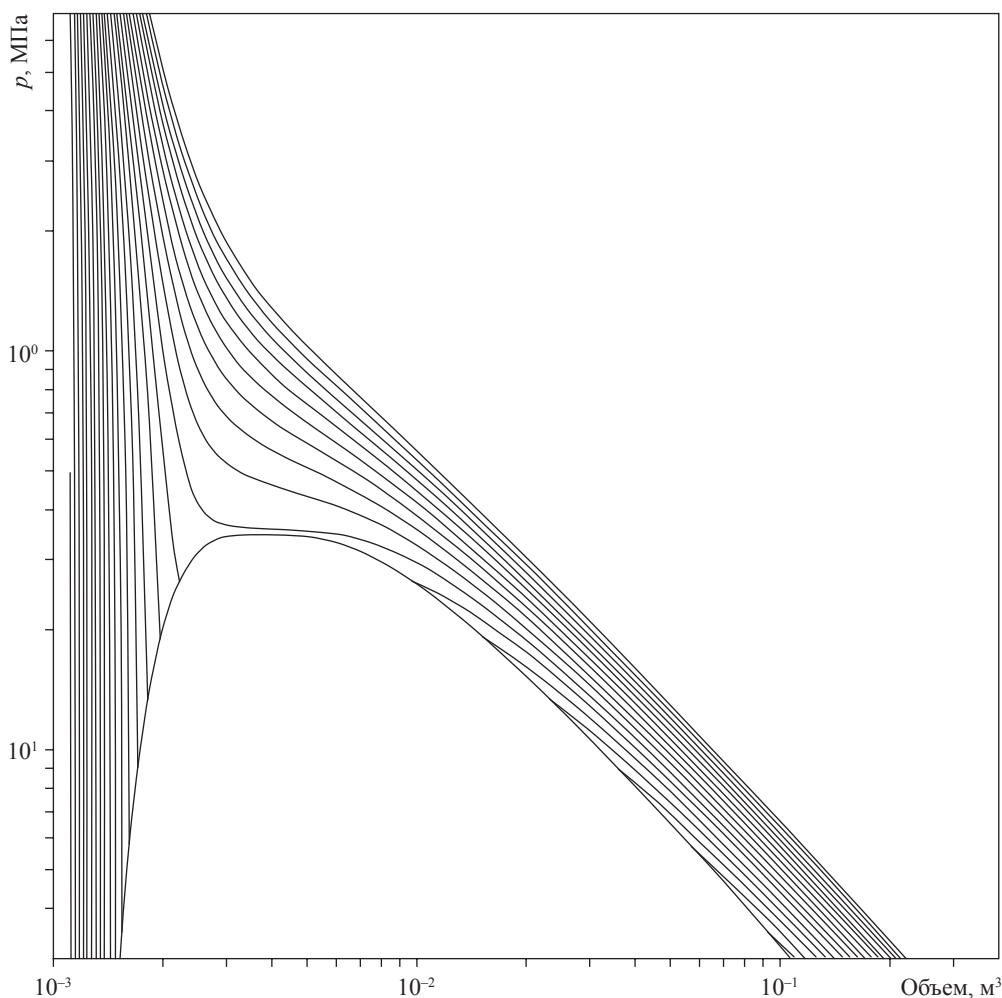


Рис. 5. Диаграмма «давление – объем» для метилциклогексана, рассчитанная по уравнению (1)

области производился в диапазоне $|\rho/\rho_k - 1| < 0,5$ по двум обобщенным кроссоверным уравнениям состояния [4, 5]. Принимались средние значения.

Результаты сравнения разработанного уравнения состояния с имеющимися экспериментальными данными показаны в табл. 3 и на рис. 1–4. В настоящей работе собраны экспериментальные данные о термодинамических свойствах метилциклогексана. РVT-зависимость в основном исследована в жидкой фазе. За основу при разработке уравнения состояния принимались данные Керимова [7], когда плотность исследована в жидкой и сверхкритической областях методом гидростатического взвешивания с погрешностью 0,1 %. Исследования зарубежных авторов, как правило, выполнены в узком диапазоне температур при давлениях, не превышающих 40...50 МПа. Исключение составляет относительно новая

работа Йонеды [8], в которой плотность исследовалась в диапазоне параметров 410...600 К и 10...200 МПа. Погрешность измерения составляет 0,11 %, а при высоких параметрах свыше 100 МПа и 450 К варьируется от 0,11 до 0,22 %. Согласно табл. 3 указанные данные описываются с отклонением, не превышающим 0,25 %.

Расчетные данные [6] в газовой фазе использовались только для контроля поверхности состояния и в обработку не включались. В свою очередь, данные в критической области [4, 5] описываются с отклонением 0,773 %.

Давление насыщенных паров метилциклогексана исследовалось в основном зарубежными авторами в узком диапазоне температур. Исключение составляют данные Мокбела [28], где нижний температурный предел исследования составил 214 К (погрешность измерения оценивается авторами в 0,2 % при давлениях

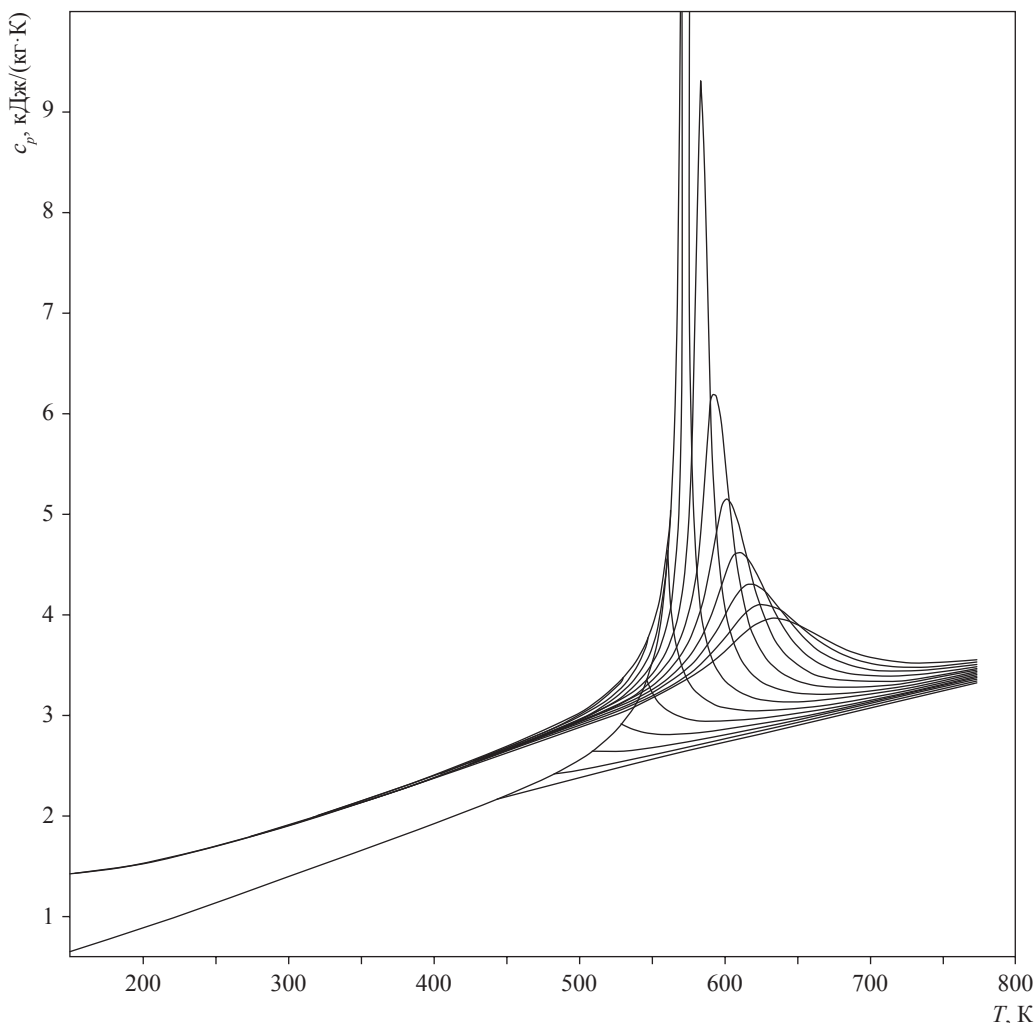


Рис. 6. Диаграмма «изобарная теплоемкость – температура» для метилциклогексана, рассчитанная по уравнению (1)

свыше 1 кПа и 1,0 % при более низких давлениях), а также данные Перейро [33], где верхний предел составляет 410 К (погрешность измерения давления паров не превышает 0,12 %). Указанные данные использовались как опорные при разработке уравнения состояния. Кроме этого, в обработку включались также данные из справочника под редакцией Татаевского [17], где измерения выполнены при высоких температурах, включая критическую область.

Для плотности насыщенной жидкой фазы имелись немногочисленные данные зарубежных авторов. При этом наблюдался недостаток данных в окрестности тройной точки. За основу были приняты данные Фрэнсиса [39] как наиболее широкодиапазонные. Для повышения устойчивости уравнения состояния в обработку включались расчетные данные, полученные по методике МГУ [3].

Изобарная теплоемкость исследовалась только при атмосферном давлении калориметрическим методом Дуслиным [43] и Хольцером [44]. Погрешность измерения составляла ~0,4 %, данные описываются (см. табл. 3) с отклонениями, близкими к экспериментальной погрешности [43, 44]. Для оценки поведения уравнения состояния в критической области к обработке также привлекались данные, полученные по теоретически обоснованным кроссовым уравнениям состояния [4, 5].

Экспериментальные исследования скорости звука также немногочисленны и в основном выполнены при атмосферном давлении. Исключение составляет работа Такаги [45], в которой скорость звука исследована в диапазоне температур 283...343 К и при давлениях до 20 МПа с погрешностью, не превышающей 0,2 %. Точность описания скорости звука

новым уравнением состояния близка к экспериментальной погрешности и составляет 0,261 % (см. табл. 3).

Отклонения спрогнозированных по различным обобщенным методикам значений ТДС от рассчитанных по ФУС (см. табл. 3) свидетельствуют об их термодинамической согласованности и надежности. Несмотря на то что уравнение (1) разработано на достаточно ограниченном наборе данных, оно характеризуется хорошим экстраполяционным поведением. Это видно из диаграмм состояния, рассчитанных по разработанному уравнению состояния метилциклогексана (рис. 5 и 6).

На основе ограниченного массива гибридных данных разработано ФУС метилциклогексана, описывающее все ТДС с высокой точностью в диапазоне температур от тройной точки до 700 К при давлениях до 100 МПа. Расчетные значения ТДС получены в неисследованных областях параметров состояния

различными независимыми методами, прошедшими тщательную апробацию. Сравнение с этими данными позволяет сделать вывод об их высокой точности и термодинамической согласованности. Расчетные PVT-данные и $c_p pT$ -данные в критической области не использовались в оптимизационной процедуре при определении коэффициентов и показателей степени ФУС. При этом отклонения этих данных от значений, определенных по ФУС, соответствуют значениям, которые могли быть получены при использовании высокоточных экспериментальных данных в данной области параметров состояния. Таким образом, можно сделать обоснованный вывод о том, что новое ФУС метилциклогексана является надежным, устойчивым и обладает хорошим экстраполяционным поведением. Устойчивость уравнения подтверждается также диаграммами, показанными на рис. 5 и 6.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-08-00135-а.

Список литературы

1. Frenkel M. NIST Standard Reference Database 103b: Thermo-Data Engine (TDE), Version 3.0 / M. Frenkel, R.D. Chirico, V. Diky, et al. – Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, 2000.
2. Lemmon E.W. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1 / E.W. Lemmon, M.L. Huber, M.O. McLinden. – Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, 2013.
3. Жидкие углеводороды и нефтепродукты / под ред. М.И. Шахпоронова, Л.П. Филиппова. – М.: МГУ, 1989. – 192 с.
4. Герасимов А.А. Обобщенное кроссовое уравнение состояния в широкой окрестности критической точки / А.А. Герасимов, Б.А. Григорьев // ТВТ. – 1993. – Т. 31. – № 2. – С. 25.
5. Герасимов А.А. Новое обобщенное кроссовое уравнение состояния в широкой окрестности критической точки / А.А. Герасимов // Известия КГТУ. – 2003. – № 3. – С. 30–37.
6. Lee B.I. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states / B.I. Lee, M.G. Kesler // AIChE Journal. – 1975. – Т. 21. – № 3. – С. 510–527.
7. Керимов А.М. Экспериментальные значения плотности гексана-1, октана-1, циклогексана и метилциклогексана в зависимости от температуры и давления / А.М. Керимов, Т.А. Апаев // Теплофизические свойства веществ и материалов. – 1972. – № 5. – С. 26–46.
8. Yoneda Y. Density of methylcyclohexane at temperatures up to 600 K and pressures up to 200 MPa / Y. Yoneda, S. Sato, T. Matsumoto, et al. // Int. J. Thermophys. – 2017. – Т. 38. – С. 106–112.
9. Gouel P. Density of alkanes (C₆ to C₁₆), cycloalkanes and alkylbenzenes / P. Gouel // Bulletin – Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine. – 1978. – Т. 2. – С. 211–225.
10. Jonas J. Self-diffusion and viscosity of methylcyclohexane in the dense liquid region / J. Jonas, D. Hasha, S.G. Huang // J. Chem. Phys. – 1979. – Т. 71. – С. 3996–4000.

11. Holzapfel K. Volume and isothermal compressibility of some normal alkanes ($C_5 - C_{16}$) + 2,2,4-trimethylpentane / K. Holzapfel, G. Goetze, F. Kohler // *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A.* – 1986. – C. 38–65.
12. Et-Tahir A. Determination of the viscosity of various hydrocarbons and mixtures of hydrocarbons versus temperature and pressure / A. Et-Tahir, C. Boned, B. Lagourette, et al. // *Int. J. Thermophys.* – 1995. – T. 16. – C. 1309–1334.
13. Baylaucq A. Measurements of the viscosity and density of three hydrocarbons and the three associated binary mixtures versus pressure and temperature / A. Baylaucq, C. Boned, P. Dauge, et al. // *Int. J. Thermophys.* – 1997. – T. 18. – C. 3–23.
14. Zeberg-Mikkelsen C.K. Viscosity and density measurements of binary mixtures composed of methylcyclohexane + cis-decalin versus temperature and pressure / C.K. Zeberg-Mikkelsen, M. Barrouhou, C. Boned // *Int. J. Thermophys.* – 2003. – T. 24. – C. 361–374.
15. Zeberg-Mikkelsen C.K. Density measurements under pressure for the binary system (ethanol plus methylcyclohexane) / C.K. Zeberg-Mikkelsen, L. Lugo, J. Fernandez // *J. Chem. Thermodyn.* – 2005. – T. 37. – C. 1294–1304.
16. Laesecke A. Density and speed of sound measurements of methyl- and propylcyclohexane / A. Laesecke, S.L. Outcalt, K. Brumback // *J. Energy Fuels.* – 2008. – T. 22. – C. 2629–2636.
17. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения): справочник / под ред. В.М. Татевского. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 412 с.
18. Willingham C.B. Vapor pressures and boiling points of some paraffin, alkylcyclopentane, alkylcyclohexane, and alkylbenzene hydrocarbons / C.B. Willingham, W.J. Taylor, J.M. Pignocco, et al. // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* – 1945. – T. 35. – C. 219–244.
19. Nicolini E. Vapor densities and latent heats of vaporization of pure org. Liquids / E. Nicolini, P.C.R. Laffitte // *Hebd. Seances Acad. Sci.* – 1949. – T. 229. – C. 757–759.
20. Schneider G. Struktur und Stabilität von Schwermetallkomplexen basischer Aminosäuren mit und ohne Imidazolring / G. Schneider // *Z. Phys. Chem. (Munich).* – 1960. – T. 24. – C. 165–171.
21. Heady R.B. Experimental test of classical nucleation theory in a liquid–liquid miscibility gap system / R.B. Heady, J.W. Cahn // *J. Chem. Phys.* – 1973. – T. 58. – C. 896–910.
22. Bittrich H.-J. Die freie exzessenthalpie der binären system von cyclohexylamin und chlorcyclohexan mit benzol, cyclohexan und methylcyclohexan / H.-J. Bittrich, D. Klemm, D. Stephan // *Z. Phys. Chem. (Leipzig).* – 1975. – T. 256. – C. 465–477.
23. Diaz Pena M. Excess Gibbs free energies of mixtures of methylcyclohexane + o-xylene, + m-xylene, and + p-xylene at 348.15 K / M. Diaz Pena, A. Compostizo, A. Crespo Colin // *J. Chem. Thermodyn.* – 1979. – T. 11. – C. 447–452.
24. Diaz Pena, M. Liquid-vapor equilibria in binary systems formed by methylcyclohexane with chlorobenzene, fluorobenzene, and thiophene / M. Diaz Pena, A. Crespo Colin, A. Compostizo, et al. // *J. Chem. Eng. Data.* – 1980. – T. 25. – C. 17–21.
25. Palczewska-Tulinska M. Maximum-likelihood evaluation of Antoine equation constants for vapor pressures of morpholine, n-heptane, cyclohexane and methylcyclohexane / M. Palczewska-Tulinska, J. Cholinski, A. Szafranski, et al. // *Fluid Phase Equilib.* – 1983. – T. 11. – C. 233–243.
26. Castellari C. Vapor-liquid equilibrium, excess Gibbs energy and excess enthalpy of 1,3-dioxolane methylcyclohexane at 313,15 K / C. Castellari, R. Francesconi, F. Comelli, et al. // *J. Chem. Eng.* – 1988. – T. 66. – № 1. – C. 131–135.
27. Pividal K.A. Vapor-liquid equilibrium from infinite dilution activity coefficients: measurement and prediction of oxygenated fuel additives with alkanes / K.A. Pividal, C. Sterner, S.I. Sandler // *Fluid Phase Equilib.* – 1992. – T. 72. – C. 227–250.
28. Mokbel I. Vapor pressures of 12 alkylcyclohexanes, cyclopentane, butylcyclopentane and trans-decahydronaphthalene down to 0.5 Pa. Experimental results, correlation and prediction by an equation of state / I. Mokbel, E. Rauzy, H. Loiseau, et al. // *Fluid Phase Equilib.* – 1995. – T. 108. – C. 103–120.
29. Wichterle I. Isothermal vapor-liquid equilibria in binary mixtures of cyclohexane and methylcyclohexane with n-alkyl (ethyl, propyl, or butyl) ethanoates (acetates) at temperatures from 335 to 370 K / I. Wichterle, J. Linek // *J. Edata: The International Electronic Journal of Physico-Chemical Data.* – 1996. – T. 2. – C. 60–66.
30. Loras S. Vapor-liquid equilibria for the binary systems of methylcyclohexane with 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, and 2-butanol at 101.3 kPa / S. Loras, J.B. Monton, F.J. Espana // *J. Chem. Eng. Data.* – 1997. – T. 42. – C. 914–918.

31. Martinez-Soria, V. Vapor-liquid equilibria for the binary systems tert-butyl alcohol + toluene, + isooctane, and + methylcyclohexane at 101.3 kPa / V. Martinez-Soria, M. Pilar Pena, J.B. Monton // *J. Chem. Eng. Data.* – 1999. – T. 44. – C. 148–151.
32. Segura H. Phase equilibria in the systems ethyl 1,1-dimethylethyl ether + methylcyclohexane, 2,2,4-trimethylpentane + methylcyclohexane, and ethyl 1,1-dimethylethyl ether + 2,2,4-trimethylpentane + methylcyclohexane at 94.00 kPa / H. Segura, R. Reich, G. Galido, et al. // *J. Chem. Eng. Data.* – 1999. – T. 44. – C. 912–917.
33. Pereiro A.B. Density, viscosity, and speed of sound of dialkyl carbonates with cyclopentane and methyl cyclohexane at several temperatures / A.B. Pereiro, A. Rodriguez, J. Canosa, et al. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – № 49. – C. 1392–1399.
34. Uno S. Determination and correlation of vapor-liquid equilibrium for binary systems consisting of close-boiling components / S. Uno, K. Kurihara, K. Ochi, et al. // *Fluid Phase Equilib.* – 2007. – T. 257. – C. 139–146.
35. Sapei E. Phase equilibria of binary systems of 3-methylthiophene with four different hydrocarbons / E. Sapei, P. Uusi-Kyyny, K.I. Keskinen, et al. // *Fluid Phase Equilib.* – 2010. – T. 288. – C. 155–160.
36. Ahitan S. Bubble pressure measurement and prediction for n-hexadecane and n-eicosane + cyclohexane, methylcyclohexane, and ethylcyclohexane binary mixtures from 303.15 to 393.15 K / S. Ahitan, J.M. Shaw // *J. Chem. Eng. Data.* – 2018. – T. 63. – C. 1797–1809.
37. Massart L. Methods and apparatus in use at the bureau of physical-chemical scales: ix experimental research on the variation of density as a function of the temperature for a series of ten hydrocarbons / L. Massart // *Bull. Soc. Chim. Belg.* – 1936. – T. 45. – C. 76.
38. Garrett A.B. Scientific report / A.B. Garrett; Ohio State Univ. // *Am. Pet. Inst. Res. Proj.* – 1944. – № 45.
39. Francis A.W. Pressure-temperature-liquid density relations of pure hydrocarbons / A.W. Francis // *Ind. Eng. Chem.* – 1957. – T. 49. – C. 1779–1785.
40. Christopher P.M. The densities of methylcyclohexane-n-heptane mixtures / P.M. Christopher, W.L.S. Laukhuf, C.A. Plank // *J. Chem. Eng. Data.* – 1976. – T. 21. – C. 443–445.
41. Parks G.S. Thermal data on organic compounds. IX: A study of the effect of unsaturation on the heat capacities, entropies and free energies of some hydrocarbons and other compounds / G.S. Parks, H.M. Huffman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1930. – T. 52. – C. 4381–4391.
42. Becker L. Measurement of heat capacities for nine organic substances by tian-calvet calorimetry / L. Becker, O. Aufderhaar, J. Gmehling // *J. Chem. Eng. Data.* – 2000. – T. 45. – C. 661–664.
43. Douslin D.R. The heat capacities, heats of transition, heats of fusion and entropies of cyclopentane, methylcyclopentane and mmthylcyclohexane / D.R. Douslin, H.M. Huffman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1946. – T. 68. – C. 173–176.
44. Holzhauser J.K. Temperature dependence of excess thermodynamic properties of n-heptane-toluene, methylcyclohexane-toluene, and n-heptane-methylcyclohexane systems / J.K. Holzhauser, W.T. Ziegler // *J. Phys. Chem.* – 1975. – T. 79. – C. 590–604.
45. Takagi T. Speed of sound in liquid cyclic alkanes at temperatures between (283 and 343) K and pressures up to 20 MPa / T. Takagi, T. Sakura, H.J.R. Guedes // *J. Chem. Thermodyn.* – 2002. – T. 34. – C. 1943–1957.
46. Prak D.J.L. Densities, viscosities, speeds of sound, bulk moduli, surface tensions, and flash points of binary mixtures of ethylcyclohexane or methylcyclohexane with n-dodecane or n-hexadecane at 0.1 MPa / D.J.L. Prak, A.L. Mungan, J.S. Cowart, et al. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2018. – T. 63. – C. 1642–1656.

Thermodynamic properties of the components of natural hydrocarbon systems. Methylcyclohexane

A.A. Gerasimov¹, I.S. Aleksandrov^{1*}, B.A. Grigoryev²

¹ Kaliningrad State Technical University, Bld. 1, Sovetskiy prospekt, Kaliningrad, 236022, Russian Federation.

² Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy district, Moscow Region, 142717, Russian Federation.

* E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Abstract. The demand for development of a fundamental equation of state for methylcyclohexane, which is a representative of naphthenic hydrocarbons, is shown. This specified equation of state is necessary both for

calculating the thermodynamic properties, and for modeling the phase equilibria of gas condensate systems containing methylcyclohexane.

Published data on the thermodynamic properties of methylcyclohexane are collected and critically analyzed. Based on the analysis, it was found that only the liquid phase was experimentally investigated at temperatures up to 600 K. To increase stability of the equation in regions lacking the experimental data, the calculated data were included in the fitting process. In this case, well-tested generalized calculation methods developed in the framework of the theory of thermodynamic similarity were used. Based on a hybrid array of experimental and calculated data, the fundamental equation of state of methylcyclohexane was obtained by means of the random search method. The equation is applicable in the temperature range from a triple point to 700 K at pressures up to 100 MPa. The presented equation of state describes the reduced Helmholtz potential and takes the reduced density and reduced temperature as variables. The functional form of the equation contains five polynomial terms, five exponential terms and three Gauss terms. The proposed equation satisfies the critical conditions, the Maxwell rule, the rectilinear diameter rule, and physically correctly describes the ideal curves and the curvature of the thermodynamic potential derivatives. The average absolute deviations of properties are: $\pm 0,4\%$ for saturated vapor pressure; $\pm 0,25\%$ for liquid phase density including saturation line; $\pm 1,1\%$ for gas phase density; $\pm 0,9\%$ for isobaric heat capacity in liquid phase including saturation line; $\pm 2,0\%$ for isobaric heat capacity in vapor phase; $\pm 0,3\%$ for speed of sound in liquid phase.

Keywords: equation of state, density, temperature, pressure, heat capacity, thermodynamic potential.

References

1. FRENKEL, M., R.D. CHIRICO, V. DIKY, et al. *NIST Standard Reference Database 103b: Thermo-Data Engine (TDE), Version 3.0*. Gaithersburg, USA: National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, 2000.
2. LEMMON, E.W., M.L. HUBER, M.O. MCLINDEN. *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1*. Gaithersburg, USA: National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, 2013.
3. SHAKHPORONOVA, M.I., L.P. FILIPPOVA (eds.). *Liquid hydrocarbons and oil products* [Zhidkiye uglevodороды i nefteprodukty]. Moscow: Moscow State University, 1989. (Russ.).
4. GERASIMOV, A.A., B.A. GRIGORYEV. Generalized crossover equation of state in wide vicinity of a critical point [Obobshchennoye krossovernoye uravneniye v shirokoy okrestnosti kriticheskoy tochkii]. *Teplofizika Vysokikh Temperatur*. 1993, vol. 31, no. 2, p. 25. ISSN 0040-3644. (Russ.).
5. GERASIMOV, A.A. A new generalized crossover equation of state in wide vicinity of a critical point [Novoye obobshchennoye krossovernoye uravneniye v shirokoy okrestnosti kriticheskoy tochkii]. *Izvestiya KGTU*. 2003, no. 3, pp. 30–37. ISSN 1997-3071. (Russ.).
6. LEE, B.I., M.G. KESLER. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal*, 1975, vol. 21, no. 3, pp. 510–527. ISSN 0001-1541.
7. KERIMOV, A.M., T.A. APAYEV. Experimental values of density for hexene-1, octene-1, cyclohexane, and methylcyclohexane at various temperatures and pressures [Eksperimentalnyye znacheniya plotnosti geksana-1, oktana-1, tsyklogeksana i metiltsyklogeksana v zavisimosti ot temperatury i davleniya]. *Teplofizicheskiye Svoystva Veshchestv i Materialov*, 1972, no. 5, pp. 26–46. (Russ.).
8. YONEDA, Y., S. SATO, T. MATSUMOTO, et al. Density of methylcyclohexane at temperatures up to 600 K and pressures up to 200 MPa. *Int. J. Thermophys*, 2017, vol. 38, pp. 106–112. ISSN 0195-928X.
9. GOUEL, P. Density of alkanes (C6 to C16), cycloalkanes and alkylbenzenes. *Bulletin – Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine*. 1978, vol. 2, pp. 211–225. ISSN 0396-2687.
10. JONAS, J., D. HASHA, S.G. HUANG. Self-diffusion and viscosity of methylcyclohexane in the dense liquid region. *J. Chem. Phys.* 1979, vol. 71, pp. 3996–4000. ISSN 0021-9606.
11. HOLZAPFEL, K., G. GOETZE, F. KOHLER. Volume and isothermal compressibility of some normal alkanes (C₅–C₁₆) + 2,2,4-trimethylpentane. *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A*, 1986, pp. 38–65. ISSN 0147-1503.
12. ET-TAHIR, A., C. BONED, B. LAGOURETTE, et al. Determination of the viscosity of various hydrocarbons and mixtures of hydrocarbons versus temperature and pressure. *Int. J. Thermophys.*, 1995, vol. 16, pp. 1309–1334. ISSN 0195-928X.
13. BAYLAUCQ, A., C. BONED, P. DAUGE, et al. Measurements of the viscosity and density of three hydrocarbons and the three associated binary mixtures versus pressure and temperature. *Int. J. Thermophys.*, 1997, vol. 18, pp. 3–23. ISSN 0195-928X.
14. ZEBERG-MIKKELSEN, C.K., M. BARROUHO, C. BONED. Viscosity and density measurements of binary mixtures composed of methylcyclohexane + cis-decalin versus temperature and pressure. *Int. J. Thermophys.*, 2003, vol. 24, pp. 361–374. ISSN 0195-928X.
15. ZEBERG-MIKKELSEN, C.K., L. LUGO, J. FERNANDEZ. Density measurements under pressure for the binary system (ethanol plus methylcyclohexane). *J. Chem. Thermodyn.*, 2005, vol. 37, pp. 1294–1304. ISSN 0021-9614.
16. LAESECKE, A., S.L. OUTCALT, K. BRUMBACK. Density and speed of sound measurements of methyl- and propylcyclohexane. *J. Energy Fuels*, 2008, vol. 22, pp. 2629–2636. ISSN 0887-0624.

17. TATAYEVSKIY, V.M. (ed.). *Physical-chemical properties of individual hydrocarbons (recommended values)* [Fiziko-khimicheskiye svoystva individualnykh uglevodorodov (rekomenduyemye znacheniya)]: ref. book. Moscow: Gostoptekhizdat, 1960. (Russ.).
18. WILLINGHAM, C.B., W.J. TAYLOR, J.M. PIGNOCCO, et. al. Vapor pressures and boiling points of some paraffin, alkylcyclopentane, alkylcyclohexane, and alkylbenzene hydrocarbons. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1945, vol. 35, pp. 219 – 244. ISSN 0091-0635.
19. NICOLINI, E., P.C.R. LAFFITTE. Vapor densities and latent heats of vaporization of pure org. Liquids. *Hebd. Seances Acad. Sci.* 1949, vol. 229, pp. 757–759.
20. SCHNEIDER, G. Struktur und Stabilität von Schwermetallkomplexen basischer Aminosäuren mit und ohne Imidazolring. *Z. Phys. Chem. (Munich)*. 1960, vol. 24, pp. 165–171. ISSN 0942-9352. (Germ.).
21. HEADY, R.B., J.W. CAHN. Experimental test of classical nucleation theory in a liquid–liquid miscibility gap system. *J. Chem. Phys.* 1973, vol. 58, pp. 896–910. ISSN 0021-9606.
22. BITTRICH, H.-J., D. KLEMM, D. STEPHAN. Die freie exzessenthalpie der binaeren system von cyclohexylamin und chlorcyclohexan mit benzol, cyclohexan und methylcyclohexan. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*. 1975, vol. 256, pp. 465–477. ISSN 0942-9352. (Germ.).
23. DIAZ PENA, M., A. COMPOSTIZO, A. CRESPO COLIN. Excess Gibbs free energies of mixtures of methylcyclohexane + o-xylene, + m-xylene, and + p-xylene at 348.15 K. *J. Chem. Thermodyn.*, 1979, vol. 11, pp. 447–452. ISSN 0021-9614.
24. DIAZ PENA, M., A. CRESPO COLIN, A. COMPOSTIZO, et al. Liquid-vapor equilibriums in binary systems formed by methylcyclohexane with chlorobenzene, fluorobenzene, and thiophene. *J. Chem. Eng. Data*, 1980, vol. 25, pp. 17–21. ISSN 0021-9568.
25. PALCZEWSKA-TULINSKA, M., J. CHOLINSKI, A. SZAFRANSKI, et al. Maximum-likelihood evaluation of Antoine equation constants for vapor pressures of morpholine, n-heptane, cyclohexane and methylcyclohexane. *Fluid Phase Equilib.*, 1983, vol. 11, pp. 233–243. ISSN 0378-3812.
26. CASTELLARI, C., R. FRANCESCONI, F. COMELLI, et al. Vapor-liquid equilibrium, excess Gibbs energy and excess enthalpy of 1,3-dioxolane methylcyclohexane at 313,15 K. *Can. J. Chem. Eng.*, 1988, vol. 66, no. 1, pp. 131–135. ISSN 0008-4034.
27. PIVIDAL, K.A., C. STERNER, S.I. SANDLER. Vapor-liquid equilibrium from infinite dilution activity coefficients: measurement and prediction of oxygenated fuel additives with alkanes. *Fluid Phase Equilib.*, 1992, vol. 72, pp. 227–250. ISSN 0378-3812.
28. MOKBEL, I., E. RAUZY, H. LOISELEUR, et al. Vapor pressures of 12 alkylcyclohexanes, cyclopentane, butylcyclopentane and trans-decahydronaphthalene down to 0.5 Pa. Experimental results, correlation and prediction by an equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, 1995, vol. 108, pp. 103–120. ISSN 0378-3812.
29. WICHTERLE, I., J. LINEK. Isothermal vapor-liquid equilibria in binary mixtures of cyclohexane and methylcyclohexane with n-alkyl (ethyl, propyl, or butyl) ethanoates (acetates) at temperatures from 335 to 370 K. *Eldata: The International Electronic Journal of Physico-Chemical Data*, 1996, vol. 2, pp. 60–66. ISSN 1265-1532.
30. LORAS, S., J.B. MONTON, F.J. ESPANA. Vapor-liquid equilibria for the binary systems of methylcyclohexane with 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, and 2-butanol at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data*, 1997, vol. 42, pp. 914–918. ISSN 0021-9568.
31. MARTINEZ-SORIA, V., M. PILAR PENA, J.B. MONTON. Vapor-liquid equilibria for the binary systems tert-butyl alcohol + toluene, + isooctane, and + methylcyclohexane at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data*, 1999, vol. 44, pp. 148–151. ISSN 0021-9568.
32. SEGURA, H., R. REICH, G. GALIDO, et al. Phase equilibria in the systems ethyl 1,1-dimethylethyl ether + methylcyclohexane, 2,2,4-trimethylpentane + methylcyclohexane, and ethyl 1,1-dimethylethyl ether + 2,2,4-trimethylpentane + methylcyclohexane at 94.00 kPa. *J. Chem. Eng. Data*, 1999, vol. 44, pp. 912–917. ISSN 0021-9568.
33. PEREIRO, A.B., A. RODRIGUEZ, J. CANOSA, et al. Density, viscosity, and speed of sound of dialkyl carbonates with cyclopentane and methyl cyclohexane at several temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, no. 49, pp. 1392–1399. ISSN 0021-9568.
34. UNO, S., K. KURIHARA, K. OCHI, et al. Determination and correlation of vapor-liquid equilibrium for binary systems consisting of close-boiling components. *Fluid Phase Equilib.*, 2007, vol. 257, pp. 139–146. ISSN 0378-3812.
35. SAPEI, E., P. UUSI-KYYNY, K.I. KESKINEN, et al. Phase equilibria of binary systems of 3-methylthiophene with four different hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib.*, 2010, vol. 288, pp. 155–160. ISSN 0378-3812.
36. AHITAN, S., J.M. SHAW. Bubble pressure measurement and prediction for n-hexadecane and n-eicosane + cyclohexane, methylcyclohexane, and ethylcyclohexane binary mixtures from 303.15 to 393.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2018, vol. 63, pp. 1797–1809. ISSN 0021-9568.
37. MASSART, L. Methods and apparatus in use at the bureau of physical-chemical scales: ix experimental research on the variation of density as a function of the temperature for a series of ten hydrocarbons. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1936, vol. 45, pp. 76. ISSN 0037-9646.
38. GARRETT, A.B. Scientific report. OHIO STATE UNIV. *Am. Pet. Inst. Res. Proj.*, 1944, no. 45.

39. FRANCIS, A.W. Pressure-temperature-liquid density relations of pure hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem.*, 1957, vol. 49, pp. 1779–1785. ISSN 1226-086X.
40. CHRISTOPHER, P.M., W.L.S. LAUKHUF, C.A. PLANK. The densities of methylcyclohexane-n-heptane mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 1976, vol. 21, pp. 443–445. ISSN 0021-9568.
41. PARKS, G.S., H.M. HUFFMAN. Thermal data on organic compounds. IX: A study of the effect of unsaturation on the heat capacities, entropies and free energies of some hydrocarbons and other compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, vol. 52, pp. 4381–4391. ISSN 0002-7863.
42. BECKER, L., O. AUFDERHAAR, J. GMEHLING. Measurement of heat capacities for nine organic substances by tian-calvet calorimetry. *J. Chem. Eng. Data*. 2000, vol. 45, pp. 661–664. ISSN 0021-9568.
43. DOUSLIN, D.R., H.M. HUFFMAN. The heat capacities, heats of transition, heats of fusion and entropies of cyclopentane, methylcyclopentane and mmthylcyclohexane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, vol. 68, pp. 173–176. ISSN 0002-7863.
44. HOLZHAUER, J.K., W.T. ZIEGLER. Temperature dependence of excess thermodynamic properties of n-heptane-toluene, methylcyclohexane-toluene, and n-heptane-methylcyclohexane systems. *J. Phys. Chem.*, 1975, vol. 79, pp. 590–604. ISSN 0022-3654.
45. TAKAGI, T., T. SAKURA, H.J.R. GUEDES. Speed of sound in liquid cyclic alkanes at temperatures between (283 and 343) K and pressures up to 20 MPa. *J. Chem. Thermodyn.*, 2002, vol. 34, pp. 1943–1957. ISSN 0021-9614.
46. PRAK, D.J.L., A.L. MUNGAN, J.S. COWART, et al. Densities, viscosities, speeds of sound, bulk moduli, surface tensions, and flash points of binary mixtures of ethylcyclohexane or methylcyclohexane with n-dodecane or n-hexadecane at 0.1 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 2018, vol. 63, pp. 1642–1656. ISSN 0021-9568.