

УДК 536.763: 536.764: 544.344.2

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $C_3H_7OH-C_7H_{16}$

© 2024 г. Э. А. Базаев\*, А. Р. Базаев, И. М. Абдулагатов, Т. А.-Г. Джапаров, Б. К. Османова

*Институт проблем геотермии и возобновляемой  
энергетики – филиал ФГБУН ОИВТ РАН, Махачкала, Россия*

\*E-mail: [emilbazaev@gmail.com](mailto:emilbazaev@gmail.com)

Поступила в редакцию 14.09.2023 г.

После доработки 24.11.2023 г.

Принята к публикации 04.12.2023 г.

Приведены экспериментальные значения  $(p, \rho, T)_x$ -зависимостей системы 1-пропанол– $n$ -гептан состава  $x$  (0.2, 0.38, 0.5 и 0.8 мольных долей  $n$ -гептана) при фазовых превращениях (жидкость–пар)  $\rightleftharpoons$  жидкость и (жидкость–пар)  $\rightleftharpoons$  пар, определенные по фигуративным точкам изломов (изгибов) изохор фазовой диаграммы в  $(p, T)$ -координатах, и значения ее критических параметров, оцененные на основе анализа кривизны изохор и изотерм фазовых диаграмм в критической области. Зависимость давления насыщенных паров смесей  $p_s = f(\rho_s, T_s)_x$  вдоль кривой сосуществования фаз описана термическим уравнением состояния вириального вида – разложением фактора сжимаемости  $Z_s = p_s/(RT_s\rho_{ms})$  в ряды по степеням приведенной плотности и приведенной температуры. Средняя относительная погрешность отклонений рассчитанных значений давления от экспериментальных составляет 1%. Температурная зависимость плотности системы вдоль кривой равновесия фаз жидкость–пар описана двумя степенными функциями: во всем диапазоне параметров и в симметричной части кривой ( $0 < \tau < 0.01$ ) при значении критического показателя  $\beta_0 = 0.370 \pm 0.002$ . Средняя относительная погрешность составляет 0.8% и 0.6% соответственно.

DOI: 10.31857/S0040364424010059

### ВВЕДЕНИЕ

Жидкости 1-пропанол (полярная) и  $n$ -гептан (неполярная) характеризуются близкими температурами кипения (370.55, 371.57 К), незначительно отличающимися критическими температурами (536.85, 540.13 К), но существенно различными критическими давлениями (5.1, 2.736 МПа) и разными молекулярными структурами. При нормальных условиях эти жидкости растворяются друг в друге в любых соотношениях концентраций, образуя гомогенную смесь с одинаковыми химическим составом и физическими свойствами во всех частях, подобно бинарным системам  $n$ -пентана и  $n$ -гексана с 1-пропанолом [1, 2]. Смесь 1-пропанол– $n$ -гептан в зависимости от состава при определенных температурах и давлениях может проявлять азеотропизм. Так, например, азеотропизм наблюдается при  $x = 0.46$  мол. доли  $n$ -гептана в области температур 278.15–303.17 К и давлений 0.0025–0.01017 МПа [3]; при  $x = 0.62$  мол. доли и  $T = 258.15$  К и  $p = 0.1013$  МПа [4]; при  $x = 0.38$  мол. доли в областях  $T = 423.15$ – $521.15$  К и  $p = 0.5$ – $4$  МПа (данная работа).

Фазовые превращения (ФП) и критическое состояние (КС) 1-пропанола и  $n$ -гептана изучены в [5, 6]. Надежные экспериментальные данные о параметрах ФП и КС, а также  $(p, \rho, T, x)$ -зависимости системы 1-пропанол– $n$ -гептан в широком диапазоне компонентного состава важны для суждения о структурных изменениях компонентов при смешении, о силах взаимодействия полярных молекул с неполярными, для разработки моделей потенциалов межмолекулярного взаимодействия смесей спирт–углеводород, для построения единого взгляда на фазовые равновесия жидкость–пар и критическое состояние сложных систем [7]. Знание фазового и объемного поведения этой системы нужно также для технологий химической и нефтехимической отраслей промышленности [8–10], для оптимизации октанового числа автомобильного топлива [8, 9] и т.д.

Из известных авторам работ, посвященных исследованию параметров ФП и КС системы 1-пропанол– $n$ -гептан, близки по  $(p, T)$ -условиям исследований к данной работе публикации [12–14]. В [9] определены значения параметров КС и получена критическая кривая системы 1-пропанол– $n$ -гептан.

Применялись оптический метод с использованием горизонтальной рабочей ячейки из титанового сплава в форме цилиндра с сапфировыми окошками на торцах и электронагревателем на наружной поверхности и наблюдение за исчезновением и появлением границы, разделяющей фазы. Измерения  $p_s$ ,  $T_s$ ,  $x$  и  $p$ ,  $T$ ,  $\rho$ ,  $x$  для системы 1-пропанол–*n*-гептан проводились для девяти значений состава в диапазоне температур 513.15–573.15 К. Температура в ходе эксперимента измерялась термомпарами, установленными на концах цилиндра, и поддерживалась с помощью регулятора температуры WEST6100 с погрешностью  $\pm 0.6$  К. Перемешивание исследуемого вещества не было предусмотрено. Погрешности определения  $T_k$  и  $p_k$  авторами оценены соответственно в  $\pm 1.2$  К и  $\pm 0.015$  МПа. Значения параметров ФП данной системы в работе не приводятся. В [10] тем же методом с рабочей ячейкой из термостойкого стекла в форме трубки, установленной вертикально в жидкостном термостате, определены значения параметров ФП и КС системы 1-пропанол–*n*-гептан. Измерения  $p_s$ ,  $T_s$ ,  $x$  и  $p$ ,  $T$ ,  $\rho$ ,  $x$  проводились для составов 0.3080, 0.4658, 0.6709 и 1 мол. доли *n*-гептана в диапазоне температур 423.15–573.15 К и давлений 0.2–5.066 МПа. Также выполнялись наблюдения за исчезновением границы между фазами. Приводится критическая кривая системы, полученная по четырем экспериментальным критическим точкам. Показано, что зависимость  $T_k$  от  $x$  проходит через минимум, соответствующий значению состава смеси  $\sim 0.4$  мол. доли *n*-гептана, а зависимость  $p_k$  от  $x$  близка к линейной. Погрешности измерения температуры эксперимента термомпарами сопротивления ( $\pm 0.5$  К) и давления грузопоршневым манометром ( $\pm 0.012$  МПа) авторами [13] приняты за погрешности определения параметров КС системы, хотя, как правило, погрешности расчета больше измеряемых. Авторы [13] предполагают существование азеотропной точки данной смеси состава 0.38 мол. доли *n*-гептана в области температур 423.15–523.15 К и давлений 1–4 МПа. Однако смесь 1-пропанол–*n*-гептан с 0.38 мол. доли *n*-гептана в работе [10] не исследована. В [11] на установке проточного типа с использованием рабочей ячейки с оптическими окошками путем наблюдения за появлением критической опалесценции и мениска определены значения критических температуры и давления системы 1-пропанол–*n*-гептан для девяти составов в диапазоне 0.0625–0.8437 мол. долей *n*-гептана. Погрешности определения значений критических параметров оценены в [14] следующим образом:  $T_k = \pm 0.04$  К,  $p_k = \pm 0.01$  МПа и  $x = 0.012$  мол. доли.

Значения критических параметров системы 1-пропанол–*n*-гептан, определенные в [12–14], различаются. Это связано с тем, что метод исследования ФП и КС жидких систем наблюдением за исчезновением (появлением) мениска – границы

между фазами – и критической опалесценцией реализован в [12–14] на разных экспериментальных установках со своими особенностями и метрологическими возможностями. В [9] на точности определения давления должно сказываться отсутствие перемешивания исследуемой смеси, уменьшающее влияние гравитации. Измерение температуры термомпарами снижает точность определения значений параметров КС системы. В [10] хорошо термостатирована рабочая ячейка, предусмотрено перемешивание исследуемого вещества. Однако вертикальное положение трубчатой рабочей ячейки, в нижней части которой находится столбик ртути, запирающей исследуемую смесь и передающей давление ее на измерительный прибор, влияет на точность измерения давления из-за гравитационного эффекта и испарения ртути. При температурах 473.15 К и выше ртуть испаряется, и содержание ее в исследуемой смеси, особенно в паровой фазе, может быть значительным. Установлено, что растворимость ртути в бутане, сжатом до 400 атм, и при температурах 473.15–673.15 К больше растворимости при давлении насыщенного пара в 4 раза [12]. Может быть, с этим фактом связаны повышенные значения давления паровой фазы, полученные в [10]. Конструкция экспериментальной установки и методика измерений в [11] отличаются от использованных в [9, 10] тем, что исследуемая смесь из сосуда с определенной постоянной скоростью поступает в автоклав, где она предварительно нагревается до нужной температуры, далее – в термостатируемую рабочую ячейку и сбрасывается. Температура камеры измерялась термометром сопротивления и термомпарой, а давление – тензопреобразователем. Появление (исчезновение) критической опалесценции и мениска достигается изменением температуры и давления. Измерения проводились несколько раз для разных скоростей потока. За критические значения температуры и давления принимались осредненные значения. Значения критической плотности системы в работе не приводятся.

Определение количества исследуемого вещества в рабочей ячейке проводилось только при заполнении [12, 13], т.е. без отбора вещества после измерений с последующим взвешиванием для уточнения его количества. Опыт показывает, что определяемое по отбору количество исследуемого вещества, как правило, не совпадает с его количеством при заполнении рабочей ячейки.

Для уточнения достоверности полученных в [12–14] данных о ФП и КС системы 1-пропанол–*n*-гептан визуальным методом ранее [15] были исследованы ( $p$ ,  $\rho$ ,  $T$ ,  $x$ )-данные этой системы методом пьезометра постоянного объема в суб- и сверхкритическом состояниях для различных значений состава. Результаты исследования в околокритической и сверхкритической областях приведены в [15]. Сравнение полученных в [15] значений ФП и КС с

**Таблица 1.** Экспериментальные значения параметров фигуративных точек ФП и фактора сжимаемости  $Z_s$  системы 1-пропанол–*n*-гептан в зависимости от состава  $x$

$T_s$ , К	$p_s$ , МПа	$\rho_s$ , кг/м <sup>3</sup>	$Z_s$	$T_s$ , К	$p_s$ , МПа	$\rho_s$ , кг/м <sup>3</sup>	$Z_s$
$x = 0.2$				$x = 0.5$			
463.15	1.32	29.57	0.789	521.75	3.73	181.14	0.380
484.15	1.97	47.18	0.706	522.50	3.78	196.27	0.356
498.15	2.57	65.46	0.647	522.95	3.82	212.27	0.332
511.15	3.35	94.01	0.571	523.12	3.84	230.98	0.307
520.65	3.99	132.43	0.474	523.15	3.85	244.53	0.290
525.85	4.36	172.22	0.394	523.15	3.85	246.00	0.288
527.90	4.51	217.80	0.321	523.14	3.85	250.60	0.283
528.15	4.54	255.28	0.276	523.05	3.85	261.59	0.271
528.15	4.54	258.00	0.273	522.95	3.84	274.79	0.258
527.95	4.53	296.34	0.237	522.70	3.84	290.30	0.244
527.00	4.48	326.02	0.213	522.05	3.81	308.40	0.228
524.85	4.33	360.33	0.188	521.45	3.78	319.04	0.219
521.65	4.13	391.72	0.165	519.15	3.66	344.08	0.197
512.15	3.58	433.97	0.132	513.85	3.38	381.52	0.166
501.15	2.95	473.42	0.102	508.15	3.10	407.32	0.144
489.15	2.41	507.01	0.080	496.95	2.57	442.89	0.113
480.15	2.05	527.56	0.066	484.65	2.11	473.59	0.089
460.15	1.43	563.79	0.045	474.70	1.79	495.89	0.073
446.25	1.10	586.25	0.034	459.60	1.39	521.49	0.056
430.15	0.79	611.11	0.025	442.75	1.01	548.94	0.040
420.65	0.65	624.95	0.020	418.25	0.58	584.12	0.023
$x = 0.38$				395.95	0.35	608.52	0.014
456.15	1.22	30.73	0.788	383.85	0.25	621.50	0.010
479.15	1.88	50.85	0.700	$x = 0.8$			
497.15	2.62	77.13	0.620	458.15	0.83	25.02	0.801
514.95	3.56	130.63	0.480	478.15	1.22	38.50	0.734
522.00	4.04	196.70	0.356	507.15	2.05	73.49	0.610
522.55	4.09	238.45	0.297	521.15	2.61	107.35	0.518
522.60	4.10	250.00	0.284	526.15	2.87	132.35	0.457
522.50	4.09	275.00	0.258	529.65	3.05	159.34	0.401
522.20	4.08	294.30	0.240	531.85	3.20	199.48	0.334
518.85	3.84	350.00	0.192	532.12	3.22	222.58	0.301
513.65	3.53	388.36	0.160	532.15	3.22	237.38	0.283
495.15	2.56	459.18	0.102	532.05	3.22	256.13	0.262
477.65	1.87	503.87	0.070	531.50	3.20	287.85	0.232
466.15	1.52	526.50	0.056	529.15	3.09	320.02	0.202
446.15	1.04	558.50	0.038	525.15	2.93	352.53	0.175
$x = 0.5$				516.65	2.60	390.79	0.142
433.15	0.73	19.06	0.853	489.65	1.77	463.11	0.086
458.15	1.18	32.06	0.775	469.15	1.30	498.14	0.061
478.15	1.67	47.65	0.707	442.15	0.81	535.47	0.038
491.15	2.11	63.13	0.656	429.75	0.65	551.46	0.030
506.15	2.79	93.48	0.567	408.15	0.45	576.02	0.021
514.65	3.26	122.36	0.499	395.15	0.36	590.63	0.017
519.85	3.59	156.45	0.426	384.15	0.29	603.15	0.014

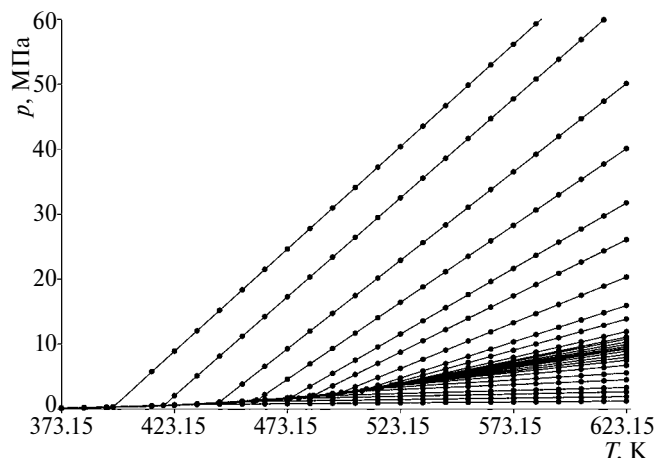


Рис. 1. Изохоры 19.06–608.52 кг/м<sup>3</sup> (снизу вверх) зависимости давления от температуры системы 1-пропанол–*n*-гептан состава  $x = 0.5$  мол. доли компонентов.

данными из работ [12–14] показывает, что в целом расхождение связано как с реализацией визуального метода на разных установках с использованием разных средств измерений (регулирования) температуры и давления, так и с использованием разных методик заполнения рабочей ячейки исследуемым веществом, его чистотой и т.д.

Данная работа дополняет содержание работы [15] подробным анализом экспериментальных данных о  $(p, T)$ -зависимости системы в двухфазной области. Здесь приведены отсутствующие в [15] уравнение состояния, описывающее кривую равновесия фаз жидкость–пар  $\rightleftharpoons$  пар, уравнения, описывающие зависимость плотности от температуры вдоль кривой равновесия и в симметричной части, диаграммы в различных сечениях термодинамической поверхности и т.д. Работа является продолжением исследований ФП и КС класса смесей спирт–углеводород [1, 2].

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Описание экспериментальной установки, методики проведения измерений  $p, \rho, T, x$  и определения параметров ФП и КС дано в [1, 2]. Отметим только главные особенности установки. В отличие от известных аналогов, в конструкции используемой рабочей ячейки (пьезометра) в форме цилиндра из жаропрочного коррозионностойкого сплава марки ХН77ТЮР-ВД отсутствуют “балластные объемы”, т.е. все количество исследуемого вещества находится при температуре эксперимента, что необходимо для точного определения параметров ФП и КС. Для регулирования температуры воздуха в термостате используется цифровой регулятор РТП-8.3 (ООО “ИзТех”, г. Москва) в комплекте с эталонным термометром сопротивления ПТС-10М (завод “Эталон”, г. Владимир), которые

обеспечивают точность поддержания температуры эксперимента  $\pm 0.01$  К. Для измерения температуры воздуха и пьезометра используются также эталонные термометры сопротивления в связке с цифровым микроомметром НЮКИ RM3545 (Япония, точность – 0.0001 Ом). Разность температур воздуха и пьезометра, а также воздуха и стенок термостата контролируется дифференциальными термопарами. Давление измеряется грузопоршневыми манометрами типа МП-60 и МП-600 (Шатковский приборостроительный завод, Россия) класса точности 0.01 и 0.02 соответственно. Для визуального контроля стабильности температуры и давления эксперимента используется 24-разрядный АЦП (LCARD, Россия) с выводом параметров измерения на экран компьютера. Исследуемое вещество перемешивается с помощью шарика внутри пьезометра раскачиванием термостата вокруг горизонтальной оси. Количество подаваемой в пьезометр под вакуумом смеси состава  $x$  подготавливается на аналитических весах AND (Япония, точность – 0.001 г) и уточняется после выпуска смеси при высокой температуре под вакуумом в пробоотборник из титанового сплава, помещаемый в сосуд Дьюара с жидким азотом, с последующим взвешиванием на весах при нормальных условиях.

Для измерений использованы 1-пропанол для спектроскопии и *n*-гептан марки ХЧ (“Компонент-Реактив”, г. Москва).

Для определения параметров ФП и особенно КС системы 1-пропанол–*n*-гептан методом пьезометра постоянного объема по фигуративным точкам изломов и изгибов необходимо проведение измерений  $p, \rho, T, x$  в диапазоне температур,

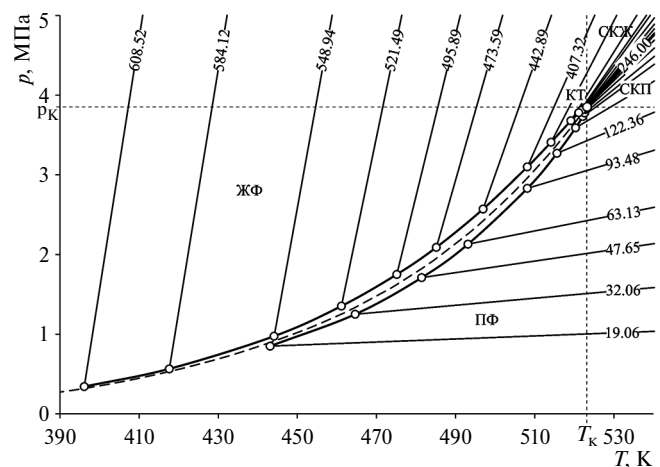


Рис. 2. Изохоры 19.06–608.52 кг/м<sup>3</sup> зависимости давления от температуры системы 1-пропанол–*n*-гептан состава  $x = 0.5$  мол. доли компонентов: ЖФ – жидкая фаза, ПФ – паровая фаза, СКЖ – сверхкритическая жидкость, СКП – сверхкритический пар, КТ – критическая точка ( $T_c = 523.15 \pm 0.3$  К,  $p_c = 3.85 \pm 0.03$  МПа,  $\rho_c = 246.00 \pm 2$  кг/м<sup>3</sup>).

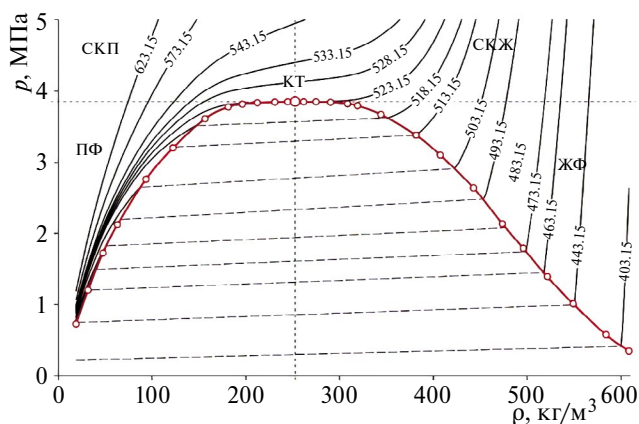


Рис. 3. Изотермы зависимости давления от плотности системы 1-пропанол-*n*-гептан состава  $x = 0.5$  мол. долей компонентов.

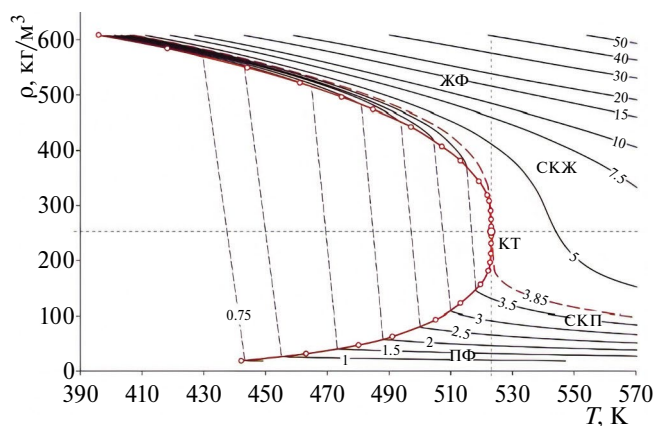


Рис. 4. Изобары зависимости плотности от температуры системы 1-пропанол-*n*-гептан состава  $x = 0.5$  мол. долей компонентов.

включающем двухфазную, однофазную (жидкую, паровую), окологритическую и сверхкритическую области. Фазовая диаграмма в  $(p, T)$ -координатах системы 1-пропанол-*n*-гептан состава 0.5 мол. долей компонентов, полученная в эксперименте в диапазоне температур 393.15–623.15 К и давлений до 60 МПа, приведена на рис. 1. Такой же вид имеют фазовые диаграммы системы составов 0.2, 0.38 и 0.8 мол. долей *n*-гептана. Значения параметров ФП жидкость–пар → жидкость, жидкость–пар → пар, определенные по фигуративным точкам изломов (изгибов) изохор фазовых диаграмм в  $(p, T)$ -координатах, и фактора сжимаемости  $Z_s = p_s V_{ms} / (RT_s) = p_s / (\rho_{ms} RT_s)$  приведены в табл. 1 [15].

### АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 2–4 приведены диаграммы кривых сосуществования фаз (жидкость–пар ⇌ жидкость, жидкость–пар ⇌ пар) смеси 1-пропанол-*n*-гептан

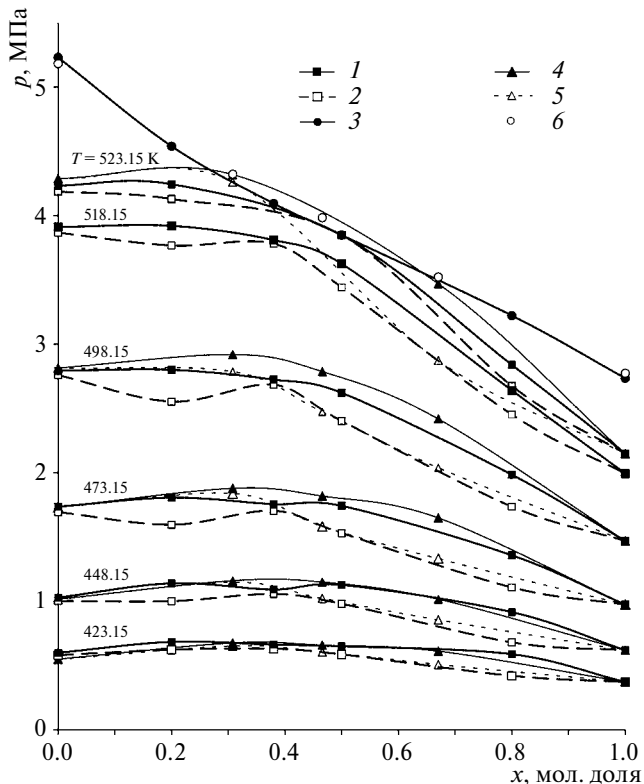


Рис. 5. Фазовая диаграмма изотерм зависимости давления от состава системы 1-пропанол-*n*-гептан по данным настоящей работы (1–3) и [13] (4–6): 1, 4 – жидкость; 2, 5 – пар; 3, 6 – критическая кривая.

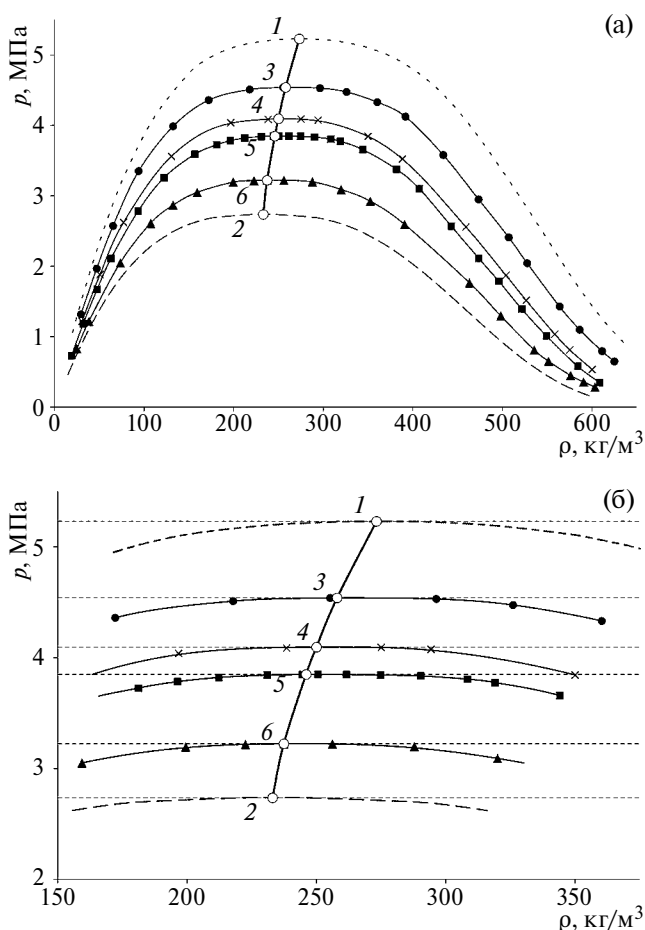
состава 0.5 мол. долей компонентов в виде  $p = f(T)_{p,x}$ ,  $p = f(p)_{T,x}$ ,  $\rho = f(T)_{p,x}$ . Аналогичный вид имеют диаграммы ФП смесей и для составов 0.2, 0.38 и 0.8 мол. долей *n*-гептана. Фазовая диаграмма изотерм зависимости давления насыщенного пара от состава  $p_s = f(x)_{T_s}$  (рис. 5), построенная по данным табл. 1 и работы [10], иллюстрирует положительное отклонение  $p_s$  от закона Рауля. Это объясняется изменением структур 1-пропанола и *n*-гептана после их смешения и изменением связей как между однородными, так и между разнородными молекулами и возникновением относительно слабого индукционного взаимодействия между разнородными молекулами раствора [16, 17]. При этом переход компонентов в пар сопровождается эндотермическим процессом ( $\Delta H > 0$ ) и увеличением объема системы ( $\Delta V > 0$ ), т.е. энергетически более выгодным эффектом [18]. Изотермы зависимости давления от состава вдоль кривых фазовых равновесий жидкость–пар ⇌ жидкость, по данным настоящей работы и [10], близки между собой и имеют гладкое максимальное положительное отклонение от идеальности в диапазоне составов 0.2–0.5 (рис. 5). Кривые давления вдоль равновесий жидкость–пар ⇌ пар при температурах 423.15 и 448.15 К этой работы и [10] не совпадают во всем диапазоне

составов, а при температурах 473.15 и 498.15 К и в диапазоне составов 0.5–0.8, наоборот, близки. Расхождение в данных зависимости давления от состава вдоль равновесий (жидкость–пар  $\rightleftharpoons$  пар) данной работы и [10] связано с испарением ртути при температурах 423.15–523.15 К, вследствие чего увеличивается давление паровой фазы исследуемой смеси [19].

При исследовании ФП смеси состава 0.38 мол. доли *n*-гептана обнаружены локальные максимальные отклонения кривых давления пара при переходе жидкость–пар  $\rightleftharpoons$  пар в диапазоне температур 423.15–521.15 К, достигающие почти кривых давления насыщенного пара при переходе жидкость–пар  $\rightleftharpoons$  жидкость (см. рис. 5). Можно предположить, что компоненты смеси данного состава при температурах 423.15–521.15 К и давлениях 0.5–4.0 МПа кипят приблизительно с одинаковой скоростью,

**Таблица 2.** Значения критических параметров системы 1-пропанол–*n*-гептан

Источник	<i>x</i> , мол. доли <i>n</i> -гептана	$T_k$ , К	$p_k$ , МПа	$\rho_k$ , кг/м <sup>3</sup>	$Z_k$
Данная работа	0.2	528.15	4.54	258.0	0.2730
	0.38	522.60	4.10	250.0	0.2840
	0.5	523.15	3.85	246.0	0.2883
	0.8	532.15	3.22	237.4	0.2829
[13]	0.308	523.92	4.32	241.7	0.2974
	0.466	522.66	3.98	247.7	0.2915
	0.670	528.13	3.52	236.2	0.2954
	0.10	529.60	4.80	—	—
[12]	0.20	524.40	4.47	—	—
	0.30	522.50	4.25	—	—
	0.40	521.40	4.02	—	—
	0.50	522.30	3.82	—	—
	0.60	524.30	3.63	—	—
	0.70	528.10	3.43	—	—
	0.81	532.20	3.21	—	—
	0.91	536.70	2.99	—	—
[14]	0.8437	533.72	3.116	—	—
	0.7058	528.63	3.401	—	—
	0.5832	525.02	3.623	—	—
	0.4736	523.08	3.837	—	—
	0.3749	523.05	4.039	—	—
	0.2856	524.22	4.237	—	—
	0.2045	526.26	4.464	—	—
	0.1304	529.48	4.710	—	—
	0.0625	533.13	4.918	—	—



**Рис. 6.** Кривые сосуществования фаз (а): 1 – 1-пропанола [5], 2 – *n*-гептана [6], 3 – смесь при  $x = 0.2$ , 4 – 0.38, 5 – 0.5, 6 – 0.8 мол. доли; I–2 – критическая линия; (б) – увеличенная часть графика.

т.е. смесь 1-пропанол–*n*-гептан в этих условиях является азеотропной.

Кривые сосуществования фаз 1-пропанола, *n*-гептана и их смесей имеют одинаковый вид (рис. 6а). Это хорошо видно на рис. 6б, где кривые равновесий индивидуальных жидкостей и их смесей в диапазоне температур  $(T_k - 3) - T_k$  К симметричны относительно критических точек. Система 1-пропанол–*n*-гептан, в том числе и ранее исследованные бинарные системы  $(C_nH_{2n+1}OH - C_nH_{2n+2})$  [1, 2], характеризуются свойством индивидуальной жидкой системы в критическом состоянии – соответствием критической температуры и критического давления максимуму кривой фазового равновесия (рис. 6). Этим экспериментальным фактом объясняется возможность использования математических критериев критического состояния индивидуальной жидкости

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T^k = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_T^k = 0,$$

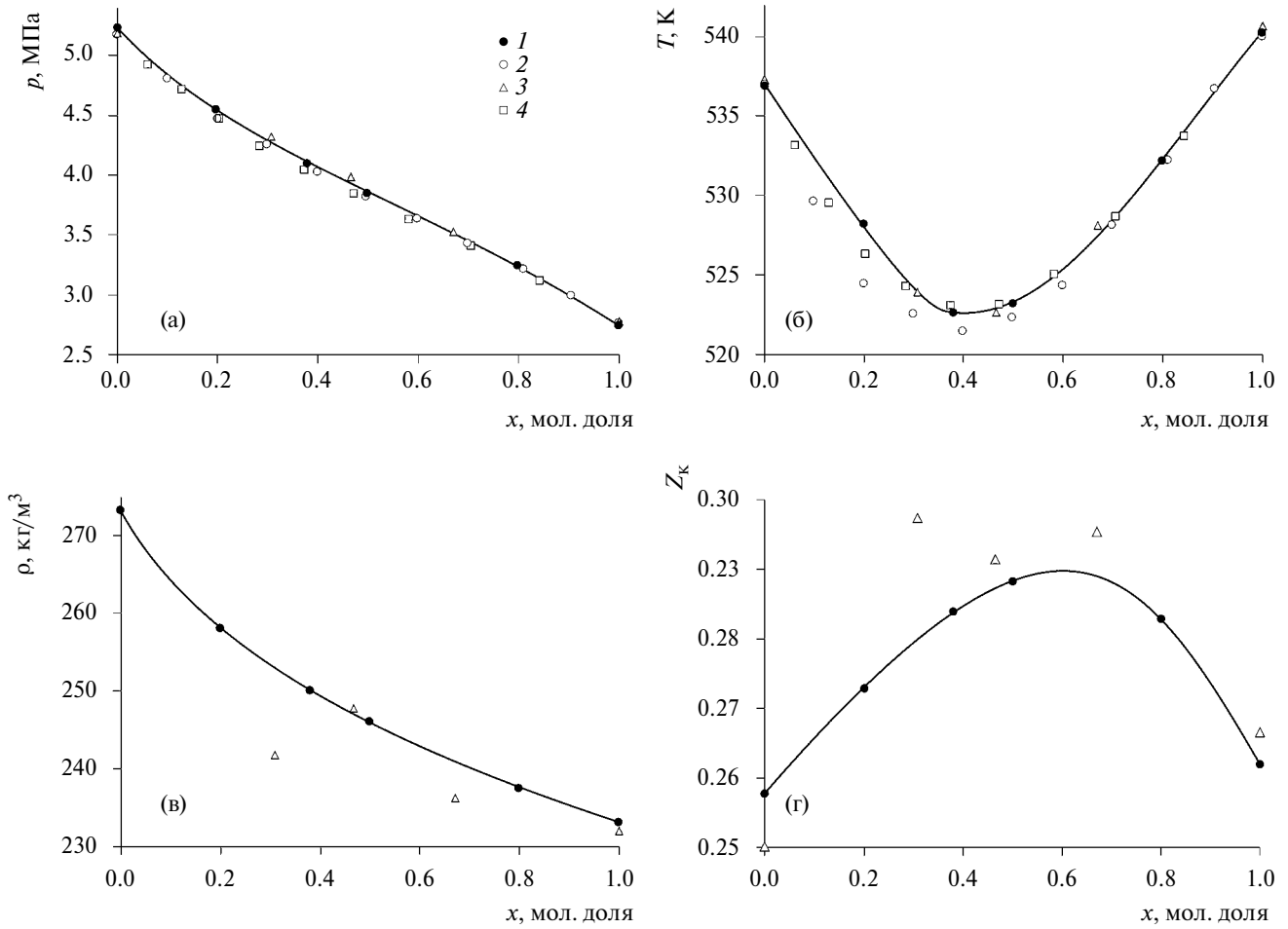


Рис. 7. Зависимости критических давления (а), температуры (б), плотности (в), фактора сжимаемости (г) от состава системы 1-пропанол–*n*-гептан: 1 – данная работа, 2 – [9], 3 – [10], 4 – [11].

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{p_k}^k = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{p_k}^k,$$

для оценки критических параметров гомогенных смесей. Графоаналитический анализ кривизны изохор и изотерм фазовых диаграмм системы 1-пропанол–*n*-гептан в критической области подтверждает выполнение этих критериев.

В табл. 2 для сравнения приведены значения критических параметров системы 1-пропанол–*n*-гептан, определенные в настоящей работе и взятые из работ [12–14]. Как видно из рис. 7а, значения  $T_k$  в зависимости от состава системы, по данным этой работы и работы [10], близки между собой, но заметно отличаются от данных [9]. Значения  $p_k$ , по данным настоящей работы и [9, 10], близки и линейно уменьшаются с ростом  $x$

Таблица 3. Значения  $\beta$  и  $B$  в зависимости от состава  $x$

$x$ , мол. доля <i>n</i> -гептана	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$B_0$	$B_1$	$B_2$	$B_3$
0	0.370	0.925	0.740	1.110	2.528	1.005	0.217	0.913
0.2	0.370	0.925	0.740	1.110	2.610	0.851	0.000	1.227
0.38	0.370	0.925	0.740	1.110	2.577	0.859	0.065	0.966
0.5	0.370	0.925	0.740	1.110	2.533	0.812	0.014	1.057
0.8	0.370	0.925	0.740	1.110	2.549	0.872	0.000	1.055
1	0.370	0.925	0.740	1.110	2.319	0.612	0.286	0.765

(рис. 7б). Что касается зависимости  $\rho_k$  от  $x$ , данные работы [10] явно не согласуются с полученными здесь (рис. 7в), что говорит о большой погрешности определения количества смеси при заполнении рабочей ячейки. В работе [9] значения  $\rho_k$  не приводятся.

Критическое состояние индивидуальной жидкости характеризуется максимальным значением фактора сжимаемости  $Z_k = p_k / (RT_k \rho_{mk})$  – безразмерной величины, характеризующей влияние сил межмолекулярного взаимодействия на объемные свойства вещества [13]. Как видно из рис. 7г, величина  $Z_k$  смеси 1-пропанол–*n*-гептан растет с увеличением концентрации *n*-гептана и проходит через максимум при  $x = 0.55$ , а далее с ростом  $x$  уменьшается. Это необходимо учитывать при разработке моделей уравнения для описания критического состояния смесей спирт–углеводород.

Зависимость давления насыщенных паров смесей  $p_s = f(\rho_s, T_s)_x$  вдоль кривой сосуществования фаз при  $x = \text{const}$  описывает термическое уравнение состояния вириального вида – разложение фактора сжимаемости  $Z_s$  в ряд по степеням приведенной плотности  $\omega = \rho / \rho_k$ , приведенной температуры  $\tau = T / T_k$  [14]:

$$Z_s = p_s / RT_s \rho_{ms} = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n a_{ij} \omega^i / \tau^j, \quad (1)$$

откуда

$$p_s = RT_s \rho_{ms} \left[ 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n a_{ij} \omega^i / \tau^j \right].$$

Здесь  $a_{ij}$  – коэффициенты уравнения, определенные методом наименьших квадратов;  $\rho_m$  – молярная плотность, моль/м<sup>3</sup>;  $R = 8.314$  – универсальная (молярная) газовая постоянная, Дж/(моль К). Средняя относительная погрешность отклонений рассчитанных значений давления от экспериментальных составляет 1%.

Зависимости плотности жидкой  $\rho_j$  и паровой  $\rho_n$  фаз системы состава  $x = \text{const}$  от температуры вдоль кривой сосуществования описываются степенными функциями [15, 16]:

$$\rho_{j,n} = \rho_k \left( 1 \pm B_0 \tau^{\beta_0} + B_1 \tau^{\beta_1} \pm B_2 \tau^{\beta_2} + \dots \right), \quad (2)$$

а в симметричной части ( $0 < \tau < 0.01$ ) функцией

$$(\rho_j - \rho_n) / 2\rho_k = B_0 \tau^{\beta_0} + B_2 \tau^{\beta_2} + B_4 \tau^{\beta_4} + \dots \quad (3)$$

Значения критических показателей  $\beta_i$  и амплитуд  $B_i$  приведены в табл. 3. Средние относительные погрешности рассчитанных значений плотности от экспериментальных не превышают 0.8% (2) и 0.6% (3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смешение 1-пропанола и *n*-гептана при равновесиях жидкость–пар  $\rightleftharpoons$  жидкость, жидкость–пар  $\rightleftharpoons$  пар в диапазоне температур 423.15–513.15 К характеризуется положительным отклонением кривой давления пара от закона Рауля ( $\Delta H > 0$  и  $\Delta V > 0$ ), т.е. энергетически наиболее выгодным эффектом.

Результаты исследований ФП жидкость–пар  $\rightleftharpoons$  жидкость, жидкость–пар  $\rightleftharpoons$  пар системы 1-пропанол–*n*-гептан, полученные в данной работе методом определения параметров фигуративных точек изломов (изгибов) изохор экспериментальной фазовой диаграммы  $p = f(T)_{\rho,x}$ , в пределах погрешностей эксперимента согласуются с данными работы [10], полученными визуальным методом.

Значения  $T_k$  системы 1-пропанол–*n*-гептан для составов  $x > 0.2$  мол. доли данной работы согласуются с результатами работ [10, 11] и отличаются от значений, полученных в [9]. Зависимости  $\rho_k$  от  $x$ , полученные в настоящей работе и в [12–14], хорошо согласуются между собой. Зависимости  $\rho_k$  от  $x$  из данной работы и из [10] не согласуются, что говорит о большой погрешности определения количества смеси при заполнении рабочей ячейки. В работах [9, 11] значения  $\rho_k$  не приведены.

Полученные экспериментальные  $(p_s, T_s)_x$ - и  $(p, \rho, T)_x$ -данные системы 1-пропанол–*n*-гептан и определенные на их основе значения параметров ФП (жидкость–пар  $\rightleftharpoons$  жидкость, жидкость–пар  $\rightleftharpoons$  пар), КС и  $Z$  дают фундаментальную информацию для суждения о структурных изменениях при смешении полярной и неполярной неограниченно растворяющихся друг в друге жидкостей и о структуре раствора, о взаимодействиях разнородных молекул. Полученные результаты могут использоваться при построении моделей потенциалов межмолекулярного взаимодействия и единой теории ФП, при расчете технологического процесса разделения азеотропных смесей спирт–углеводород, оптимизации октанового числа автомобильного топлива и т.д.

Термическое уравнение состояния вириального вида (1) может применяться для аппроксимации ограниченных экспериментальных данных о  $p_s$ ,  $\rho_s$ ,  $T_s$  вдоль кривой сосуществования фаз бинарных гомогенных жидких систем, состоящих из соединений различных гомологических рядов.

Экспериментально подтверждено, что смесь 1-пропанол–*n*-гептан состава 0.38 мол. доли *n*-гептана при температурах 423.15–521.15 К и давлениях 0.5–4 МПа является азеотропной.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Базаев Э.А., Базаев А.Р.* Фазовые превращения и критические свойства системы  $C_3H_7OH-C_5H_{12}$  // ТВТ. 2020. Т. 60. № 1. С. 38.
2. *Базаев Э.А., Базаев А.Р.* Фазовые превращения жидкость–пар и критические свойства системы  $C_3H_7OH-C_6H_{14}$  // ТВТ. 2019. Т. 57. № 3. С. 390.
3. *Sipowska J., Wieczorek S.* Vapour Pressures and Excess Gibbs Free Energies of (Propan-1-ol + *n*-Heptane) between 278.164 and 303.147 K // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. № 5. P. 459.
4. *Розенгарт М.И.* Техника лабораторной перегонки и ректификации. М.: Госхимиздат, 1951. 194 с.
5. *Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Bazaev E.A., Dzhabbarov T.A.* PVT Properties of 1-Propanol in the Critical and Supercritical Regions // J. Supercritical Fluids. 2016. V. 117. P. 172.
6. Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook. SRD 69. <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
7. *Jacobsen R.T., Penoncello S.G., Lemmon E.W.* Multi-parameter Equation of State. In: Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures. Experimental Thermodynamics / Eds. Sengers J.V., Kayser R.F., Peters C.J., White H.J. Jr. 2000. V. 5. P. 849.
8. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. Ч. 2. М.: Мир, 1989. 360 с.
9. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2007. 336 с.
10. *Залепутин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышева И.В., Поляков В.С.* Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических технологий // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 27.
11. *Карпов С.А., Кунашев Л.Х., Царев А.В., Капустин В.М.* Применение алифатических спиртов в качестве экологически чистых добавок в автомобильные бензины // Нефтегазовое дело. 2006. № 2.
12. *Wang L., Han K., Xia S., Ma P., Yan F.* Measurement and Correlation of Critical Properties for Binary Mixtures and Ternary Mixtures Containing Gasoline Additives // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 74. P. 161.
13. *Zawisza A., Vejrsta J.* High-pressure Liquid-vapour Equilibria, Critical State, and  $p(V, T, x)$  up to 573.15 K and 5.066 MPa for (Heptane + Propanol-1) // J. Chem. Thermodyn. 1982. V. 14. P. 239.
14. *Xin N., Liu Y., Guo X., Liu X., Zhang Y., He M.* Determination of Critical Properties for Binary and Ternary Mixtures Containing Propanol and Alkanes Using a Flow View-type Apparatus // J. Supercrit. Fluids. 2016. V. 108. P. 35.
15. *Bazaev A.R., Bazaev E.A., Dzhabbarov T.A., Ostmanova B.K., Abdulagatov I.M.* Critical, Supercritical and Phase-transition Properties of Binary 1-Propanol + *n*-Heptane Mixtures // J. Mol. Liquids. 2023. V. 379. 121543.
16. *Бэкингам Э.* Основы теории межмолекулярных сил. М.: Мир, 1981.
17. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. М.: Высшая школа, 2001.
18. *Васильева И.А., Волков Д.П., Заричняк Ю.П.* Термодинамика химических и фазовых превращений. СПб.: Ун-т ИТМО, 2015.
19. *Циклис Д.С.* Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. Изд. 4-е, пер. и доп. М.: Химия, 1976. 432 с.
20. *Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В.* Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. М.: Энергоатомиздат, 1990. 190 с.
21. *Карабекова Б.К., Базаев А.Р.* Уравнение состояния для смесей вода–спирт в широком диапазоне параметров состояния // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 9. С. 1386.
22. *Шиманский Ю.И., Шиманская Е.Т.* Расширенное масштабное уравнение для параметра порядка бензола в области фазового равновесия жидкость–пар // ЖФХ. 1996. Т. 70. № 3. С. 443.
23. *Базаев А.Р., Базаев Э.А.* Расчет критических показателей уравнения кривой фазовых равновесий жидкость–пар водных растворов алифатических спиртов // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 6. С. 973.