**ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ**

Расулов С.М., Оракова С.М., Исаев И.А.

*Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Россия,*

*367003, РД, г.Махачкала, ул. М. Ярагского, 94*

*E-mail:suleiman1@rambler.ru*

Бинарные расслаивающие смеси н-алканов, содержащие полярный компонент - воду представляют не только практический интерес в разработке и оптимизации процессов для нефтяной и нефтехимической промышленности, энергетики, химических технологий, но и теоретический, т.е. в изучении фазового поведения несмешивающихся при обычных условиях системы [1-6]. Фазовые диаграммы таких смесей имеют сложный характер и разнообразную форму, что также является стимулом для интенсивных исследований теплофизических свойств подобных систем.

В данной работе приведены результаты исследования фазовых равновесий бинарных несмешивающихся при нормальных условиях систем ( н.гексан-вода, н.пентан-вода) на основе измерения PVTx – свойств в температурном интервале 300 – 680К, давлениях до 60МПа и в широком интервале плотностей на пьезометре постоянного объема. Подробное описание установки приведено в [7]. Термические свойства системы н.гексан-вода получены для десяти значений концентрации воды (в мольных долях) : 0,166; 0,201; 0,234; 0,257; 0,347; 0,615; 0,827; 0,918; 0,935; 0,964, и системы н.пентан-вода получены для пятнадцати значений концентрации воды: 0,110; 0,143; 0,174; 0,203; 0,209; 0,214; 0,5717; 0,800; 0,862; 0,881; 0,903; 0,925; 0,942; 0,973 и 0,987. Для каждой концентрации измерения проведены по десяти-одиннадцати изохорам, охватывающие широкий интервал паровых и жидкостных изохор. Для большинства измеренных изохор наблюдаются два перегиба или излома. Точки перегиба на Р-Т диаграмме соответствуют фазовым переходам, происходящих в этих бинарной смесях(см.рис.1). Первый фазовый переход (при более низких температурах) соответствует растворению углеводорода в воде [(ж1 - г) г] или трехфазному расслаиванию (г-ж1-ж2) в двухфазное равновесие [ж1/г - ж2], а второй - фазовому переходу жидкость-газ раствора (водный раствор углеводорода - ж2) в пар [(ж2 - ж1) →г] или двухфазному равновесию (г - ж2 или г1-г2) в гомогенный сверхкритический флюид (фл) [(ж2 - г) или (г1 - г2) →фл]. Соединение точек излома дает линии фазового равновесия, отделяющие трехфазную область от двухфазной и двухфазную область от однофазной. Линии фазовых переходов ж.-ж. и ж.-г. и их критические параметры по мере увеличения содержания воды в смеси приближаются друг другу. При концентрации, равном 0,257 для системы н.гексан-вода и 0,209 для системы н.пентан-вода, линии фазового равновесия ж.-ж. и ж.-г. имеют общую точку касания и критические параметры их совпадают.



Рис.1. Р-Т критическая диаграмма н.гексан-вода и н.пентан -вода. 1 и 2 -верхние области критической линии, соответственно, для пентана и гексана.

Эта точка называется верхней конечной критической точкой (ВККТ) и является точкой азеотропа так как в этой точке сосуществуют все три фазы: углеводородная жидкость, водная жидкость и газ. Критические параметры этой точки для системы н.пентан-вода имеют значения Тк = 463,8 К и Рк = 4,57 МПа, а для системы н.гексан-вода – Тк = 495,3 К и Рк = 5,28 МПа, которые хорошо согласуются с литературными данными [1-4]. Выше концентрации, соответствующей ВККТ, по изохоре вначале происходит переход углеводородной жидкости в пар, а дальше переход водной жидкости в пар. Критические давления и температуры перехода углеводородной жидкости в пар такие же как для ВККТ вплоть до больших концентраций воды в смеси, хотя критические плотности отличаются. Выше концентрации, соответствующей ВККТ, зависимость Р(Т) является гладкой и монотонной, без каких либо особенностей. Для этих концентраций на фазовых диаграммах критические условия не реализуются. Снова критические точки появляются для концентраций выше 0.882м.д.. На изоплетах проявляются локальный температурный максимум и локальный температурный минимум. С увеличением концентрации разность между экстремумами увеличиваются. В области высокого давления все изоплеты показывают крутой подъем. На верхнем локусе критических точек обнаружен температурный минимум, соответствующий концентрации 0,935 и 0,925м.д. Точка, соответствующая минимуму температуры, разделяет двухфазную область на две части. Правая часть соответствует равновесию г-ж2 и при повышении температуры смыкается с критической точкой воды, а левая часть двухфазной области соответствует равновесию г1-г2 второго типа и продолжает выше критической температуры воды. Точка, где смыкаются кривые г1-г2 и г-ж2 называется двойной критической точкой (ДКТ). На Р-Т диаграмме область фазового равновесия г1-г2 ограничена кривой, идущей от ДКТ в сторону более высоких Т и Р, и изотермой, идущей от ДКТ в сторону более высоких давлений. С увеличением числа атомов углерода в углеводороде критическая кривая сдвинута к низким давлениям и к высоким значениям концентрации воды. Для ДКТ систем н.пентан-вода и н.гексан-вода получены параметры Тс=625,5К, Рс=33,7МПа и Тс=627,7К, Рс=30,9МПа соответственно.



Рис.2. Т-х критическая диаграмма системы н.пентан-вода. 1; 3 и 5-трехфазные линии равновесия; 2 и 4 - нижняя и верхняя, соответственно, области критической линии.

На рис.2. приведена фазовая диаграмма бинарной системы н.пентан-вода в Т-х координатах, построенная на основе наших экспериментальных работ и данных работ [2,3]. Согласно классификации фазовых диаграмм Скотта и Ван Кониненбурга [8] исследуемые системы относится к III типу и характеризуется отсутствием непрерывной критической кривой, соединяющей критические точки чистых компонентов. Фазовая диаграмма III типа разбивается на 3 температурные области: область нижней ветви критических точек (ж1-г), область отсутствия критических точек и область верхней ветви критических точек (г1-г2,г-ж2).

Термодинамическое поведение бесконечно разбавленных смесей вблизи критической точки растворителя можно целиком описать параметром Кричевского. На основе прямых измерений PVTx свойств для системы н.гексан-вода и используя различные методы определен параметр Кричевского в окрестности чистого растворителя (н.гексан) и (вода) [9,10]. Определены значения параметра Кричевского вблизи критической точки чистого н.гексана (10.5 ± 2 MПa н.гексан как растворитель) и вблизи критической точки чистой воды (161.51±40 MПa). Полученные значения параметра Кричевского хорошо согласуется со значениями, полученными из начальных наклонов верхних и нижних критических линий 11.72 ± 2 MПa (н-гексан как растворитель) и 159.36±40 MПa (вода как растворитель). Также определены термодинамические (,,) и структурные (,,) свойства при бесконечном разбавлении бинарной системы н.гексан-вода, которые непосредственно связаны с параметром Кричевского. Парциальный молярный объем при бесконечном разбавлении, , является основным свойством раствора [11] и расходится в критической точке чистого растворителя (н.гексана или воды). Такую же аномалию, что и , имеет парциальная энтальпия.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. T. Yiling, Th. M. Berger, E.U. Franck. *J. Chem. Thermodyn*. **23** (1991) 105.

2. E. Brunner. *J. Chem. Thermodyn.* **22** (1990) 335.

3. Th. W. De Loos, W.G. Penders, R.N. Lichtenthaler. *J. Chem. Thermodyn*. **10** (1983) 279.

4. I.K. Kamilov, G.V. Stepanov, L.V. Malysheva, A.R. Rasulov, S.M. Rasulov, K.A. Shakhbanov. *High Temperatuers - High Pressures.* **29 (**1997) 491.

5. С.М. Расулов, С.М. Оракова. *ТВТ*. **51**.1(2013) 60.

6. С.М. Расулов, И.А. Исаев. *ТВТ*. **44**. 1 (2006) 847.

7. С.М. Расулов, М.М. Хамидов. *ПТЭ*. 1 (1999) 148.

8. P.H. Van Konynenburg, R.L. Scott.*Phil. Trans. Roy. Soc. London*. **298**. A1442 (1980) 495.

9. S.M. Orakova, S.M. Rasulov, I.M. Abdulagatov. *J.Molecular Liquids.***187** (2013) 7

10. S.M. Orakova, S.M. Rasulov, I.M. Abdulagatov. *J. Phys. Chem. Liquids.*  **52.** 1(2014) 130.

11. A.A .Chialvo, P.T. Cummings. *Mol. Physics*. **84 (**1995). 41.