**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ**

**АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В ИХ СМЕСЯХ С ВОДОЙ**

Джаппаров Т.А-Г., Базаев А.Р.

*ФГБУН Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала, 367030, Россияe-mail:*[*Timur507@mail.ru*](mailto:Timur507@mail.ru)

Алифатические спирты (метанол, этанол и др.) и их смеси с водой в различных агрегатных состояниях являются эффективными тепло - и хладоносителями (рабочими веществами) в энергетических и холодильных установках и экологически чистыми растворителями (экстрагентами) в экстракционных технологиях. Одним из требований, предъявляемых к рабочим веществам и растворителям в этих процессах, является их термическая стабильность – постоянство химического состава и эксплуатационных свойств в течение длительного времени в диапазоне рабочих температур.

В научной литературе приводятся противоречивые результаты исследований термического разложения молекул чистых и растворенных в воде алифатических спиртов разными авторами [1-6] и поэтому они нуждаются в уточнении.

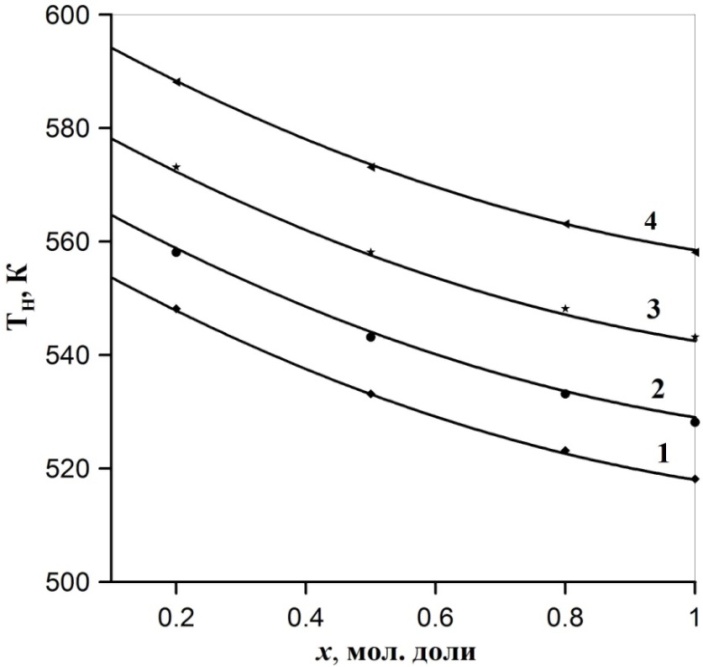
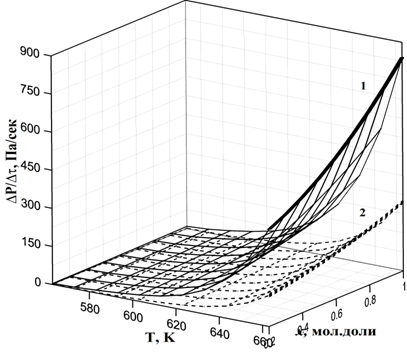
В данной работе методом определения изотермического роста давления в закрытой системе (пьезометре постоянного объема) [7] получены значения температуры начала *Тн* термического разложения алифатических спиртов (метанол, этанол, 1-пропанол и 1-бутанол) в их смесях с водой в зависимости от состава.

Установлено, что минимальное значение температуры начала разложения *Тн* молекул спиртов зависит от их структуры, концентрации и длительности воздействия температуры *τ*. Значение *Тн* получено путем определения излома зависимости давления *р* от температуры *Т* в диапазоне *Т<Тк* и *Т>Тк* при длительности поддержания температуры опыта *τ* = 48 часов. Первые три члена гомологического ряда алифатических спиртов (метанол, этанол, 1-пропанол) стабильны при температурах до их критических температур, а молекулы 1-бутанола начинают разлагаться при докритической температуре (таблица 1, рис.1).

Таблица 1. Температуры начала термического разложения молекул спиртов в их водных растворах

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Концентрация спирта *х*, мол.доли | Вода – метанол | Вода – этанол | Вода – 1-пропанол | Вода – 1-бутанол |
| 1 | 518.15 | 528.15 | 543.15 | 558.15 |
| 0.8 | 523.15 | 533.15 | 548.15 | 563.15 |
| 0.5 | 533.15 | 543.15 | 558.15 | 573.15 |
| 0.2 | 548.15 | 558.15 | 573.15 | 588.15 |

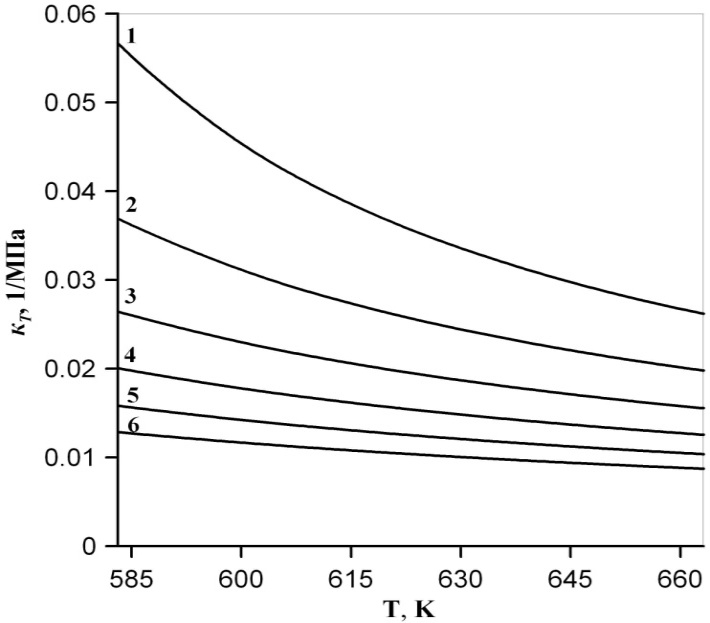
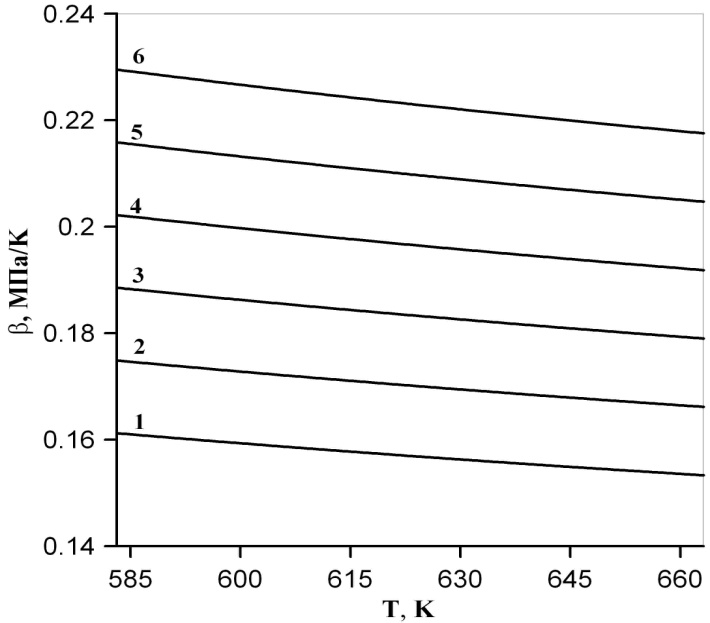
При *Т>Тн* оценена скорость термического разложения по величине изотермического роста давления *Δр* за промежуток времени *Δτ,* т.е. *(Δр/Δτ)Т*. Показано, что *(Δр/Δτ)Т* убывает в гомологическом ряду с ростом числа атомов углерода *С* и растет с ростом температуры *Т* и концентрации спирта *х* (рис.2)*.*



|  |  |
| --- | --- |
| Рис.1. Зависимость *Тн* спиртов от состава смесей: вода–метанол (1);  вода–этанол (2); вода–1-пропанол (3); вода–1-бутанол (4). | Рис.2. Зависимость величины *ΔР/Δτ* от *Т* и *х:* вода–метанол (1);  вода–1-пропанол (2). |

Оценены изотермические изменения термических коэффициентов *(*изотермический коэффициент сжимаемости *кТ,* коэффициент объемного расширения *α* и термический коэффициент давления *β)* и основных термодинамических свойств (*Cv*, *Cp*, *Н*, *S*, *U*, *F*, *G*), а также величины кинетических параметров (константа скорости *k*, энергия активации *Е,* предэкспоненциальный множитель *А*) исследованных смесей в диапазоне температур 583.15-663.15 К в процессе термического разложения спиртов.

Уменьшение величины *кТ* с ростом температуры опыта *Т* и длительности ее поддержания *τ* (рис.3) можно объяснить увеличением плотности числа частиц в процессе разложения молекул этанола. Как видно из рис.4, величина *β* практически не зависит от *Т*, но заметно растет в процессе разложения.



|  |  |
| --- | --- |
| Рис. 3. Зависимость величины  *кТ* от *Т*  смеси вода–этанол состава  *х*=0,5 мол.моли за время *τ*: 1-в начале отчета; 2-6 - через 1, 2, 3, 4, 5 часов соответственно. | Рис.4. Зависимость величины *β* от *Т* смеси вода–этанол состава *х*=0.5 мол.моли для промежутков времени *τ*: 1-в начале отчета; 2-6 - через 1, 2, 3, 4, 5 часов соответственно. |

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Никитин Д.Е. *Теплофизика высоких температур*. **36** (1998) 322.
2. Калафати Д.Д., Рассказов Д.С., Петров Е.К. *Теплоэнергетика*. **14** (1967) 77.
3. Straty G. C., Palavra A.M., Bruno T.J. *Int. J. of Thermophysics*. **5** (1986) 1077.
4. Walter H., David A., Steven J. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. **219** (2005) 367.
5. Aronowitz D., Naegeli D.W., Glassman I. J. *Phys. Chem*. **81** (1977) 2555.
6. Juan Li., Kazakov A., Dryer F.L. *Int. J. of Chemical Kinetics*. **33** (2001) 859.
7. Джаппаров Т.А., Базаев А.Р. *Теплофизика и аэромеханика*. **19 (6)** (2012) 793.