

УДК 536.632, 536.633

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $[x\text{H}_2\text{O} + (1 - x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$, $x = 0.355$ мол. долей

© 2021 г. В. А. Мирская, Н. В. Ибавов*, Д. А. Назаревич

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

*E-mail: nabi79@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2020 г.

После доработки 08.05.2020 г.

Принята к публикации 18.06.2020 г.

На автоматизированной экспериментальной установке, созданной на основе высокотемпературного адиабатного калориметра-пьезометра, исследована температурная зависимость изохорной теплоемкости двойной расслаивающейся системы *n*-гептан–вода с содержанием воды $x = 0.355$ мол. долей в диапазоне плотностей 149.9–399.8 кг/м³ и температур 397.15–550.15 К, включая области фазовых переходов и критическую область. Определены критические параметры и параметры образования азеотропа системы.

DOI: 10.31857/S0040364421020083

ВВЕДЕНИЕ

Исследуемая бинарная смесь *n*-гептан + вода является сложной системой, состоящей из компонентов различной природы: полярного (вода) и неполярного *n*-гептана. Изучение таких систем интересно для развития теории растворов, а именно влияния примеси полярного компонента (воды) на свойства *n*-алкана. Изучение водоуглеродных систем актуально и с практической точки зрения. Как известно, углеводороды ряда *n*-алканов являются основными компонентами нефтей и газоконденсатного флюида. В условиях пластового залегания нефть неизбежно контактирует с водой, что оказывает влияние на закономерности изменения их теплофизических свойств.

В литературе имеется ряд работ, посвященных исследованию термодинамических свойств системы *n*-алкан–вода. Большинство исследований были проведены в окрестности верхней критической линии с использованием методики оптической ячейки высокого давления и пьезометров постоянного объема [1–5]. Проведенный анализ литературных данных показал, что в публикациях практически отсутствуют данные о калорических исследованиях этих систем, кроме исследований, которые проводятся в Институте физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН [6–8].

Настоящая работа является продолжением экспериментального исследования ранее изученной системы *n*-гептан–вода составов $x = 0.0532$, $x = 0.147$ и $x = 0.295$ мол. долей воды [7–10] в сторону увеличения концентрации полярного компонента. В данной работе на основе эксперимента по измерению изохорной теплоемкости ис-

следована система $[x\text{H}_2\text{O} + (1 - x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$ для $x = 0.355$ мол. долей полярного компонента в широких диапазонах параметров состояния, в трехфазной, двухфазной и однофазной областях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерения температурных зависимостей теплоемкости и давления по изохорам проведены на экспериментальной установке по измерению изохорной теплоемкости и *PVT*-свойств с использованием метода высокотемпературного адиабатного калориметра-пьезометра [11]. Методика экспериментального исследования подробно описана в работах [12, 13].

В данном исследовании в качестве измерительной ячейки был использован сферический калориметр, изготовленный из нержавеющей стали марки 1X18H9T.

Начальный объем калориметрического сосуда V_0 определялся калибровкой по деаэрированному бидистилляту воды по данным [14]. В условиях комнатной температуры $T_0 = 296.15$ К и атмосферного давления P_0 объем калориметра V_0 составил 423.57 ± 0.05 см³. Изменение объема калориметра вследствие термического и барического расширения V_{PT} учитывалось внесением соответствующих поправок:

$$\Delta V_T = V_0[1 + 3\alpha(T - T_0)], \quad (1)$$

$$\Delta V_P = V_0[1 + \beta(P - P_0)], \quad (2)$$

где $\alpha = (17 \times 10^{-6}) \pm 0.3$ К⁻¹ – коэффициент линейного расширения материала калориметра при

нормальной температуре. Поправка ΔV_p рассчитана по формуле Лава для тонкостенной сферы [15] ($\beta = 22.978 \times 10^{-4} \text{ МПа}^{-1}$). Таким образом, погрешность определения объема калориметра с учетом погрешностей в поправках ΔV_T и ΔV_p изменяется от 0.05% до 0.09% в интервале температур 300–650 К и давлений до 25 МПа. Исследуемую систему приготавливали на основе бидистиллята воды и *n*-гептана марки “эталонный” взвешиванием компонентов на аналитических весах с погрешностью 5×10^{-5} – 5×10^{-3} г. Значение плотности ρ вычислялось по отношению массы залитого образца к объему калориметра $\rho = m/V_{PT}$. Погрешность определения плотности с учетом поправок изменения объема калориметра вследствие термического и барического расширения не превышала 0.1%.

Приготовленная смесь помещалась в измерительную ячейку с помощью системы высокого вакуума. На погрешность определения состава смеси влияет несколько факторов, которые сводились к минимуму, насколько возможно. Во-первых, измерительная система имеет малый балластный объем (объем заливочного капилляра и вентиля $\approx 1.3 \text{ см}^3$) – менее 0.5% объема самого калориметра. Во-вторых, чтобы исключить ошибки в определении состава смеси при заливке, пикнометр с готовой смесью взвешивался до и после заливки. Оставшаяся после заливки часть смеси в пикнометре еще раз взвешивалась через 15 мин, т.е. после испарения гептана, таким образом определялось количество воды, оставшееся в пикнометре после заливки. В-третьих, была обеспечена точность взвешивания и калибровки калориметрического сосуда. С учетом всех перечисленных ошибок оценена погрешность определения состава смеси порядка ± 0.002 мол. долей.

Величина изохорной теплоемкости C_V исследуемого образца смеси рассчитывалась по соотношению

$$C_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} - Q_k \right), \quad (3)$$

где ΔQ – количество тепла, вводимое в калориметр; ΔT – изменение температуры; Q_k – тепловой эквивалент калориметра; m – количество образца смеси, соответствующее исследуемой изохоре. Тепловой эквивалент калориметра определялся экспериментально посредством веществ с хорошо изученными теплофизическими свойствами в интервале рабочих температур и давлений. В качестве градуировочных веществ применялись вода и *n*-гептан [14, 16], поскольку эти вещества подробно исследованы различными авторами. Для калориметра, используемого в данной работе, среднее значение теплового эквивалента в экспериментальной области температур составило 245 Дж/К. Погрешность определения Q_k в зависимости от области исследования не превышала 0.5–1.0%.

В результате анализа было установлено [16], что методика исследования и применяемая аппаратура позволяют с учетом погрешностей отнесения, поправок на нестрогую изохоричность и др. измерять теплоемкость C_V с погрешностью 1–3% в зависимости от области исследования. Температура измерялась малогабаритным платиновым термометром сопротивления ПТС-10 с погрешностью 0.01 К. Термометр периодически (раз в два года) калибровался в реперных точках. Для измерения давления использовался датчик давления Курант ДИ-В. Курант ДИ-В – цифровой, высокотемпературный (до 350°C), малогабаритный тензопреобразователь избыточного давления. Диапазон измеряемого давления составляет 0–20 МПа с погрешностью 0.15%.

Температурные зависимости теплоемкости и давления системы $[(1-x)\text{C}_7\text{H}_{16} + x\text{H}_2\text{O}]$ измерялись по семи изохорам в интервале плотностей 149.9–399.8 кг/м³ и температур в интервале 397.15–550.15 К.

В нормальных условиях смесь является бинарной расслаивающейся системой, состоящей из трех фаз: жидкость 1 – L1 (*n*-гептан), жидкость 2 – L2 (вода) и пар – V. Измерения по изохорам начинались из области трехфазного состояния L1L2V в сторону увеличения температуры.

Как было отмечено ранее [9], температурная зависимость изохорной теплоемкости системы *n*-гептан–вода характеризуется двумя скачками (рис. 1), которые соответствуют фазовым переходам жидкость–пар (LG) и жидкость–жидкость (LL): резким при фазовом переходе жидкость–пар и размытым в некотором температурном интервале ΔT при фазовом переходе жидкость–жидкость. На температурной зависимости давления $P = f(T)$ при повышении температуры наблюдаются изломы и изгибы (рис. 2а), которые соответствуют фазовым переходам жидкость–пар и жидкость–жидкость.

Непрерывная запись давления и температуры в калориметре во время эксперимента по измерению изохорной теплоемкости дает возможность воспроизводить зависимости производных давления $(\partial P/\partial T)_p$ от температуры, которые с хорошей точностью позволяют определять (T_s, P_s) -параметры фазовых переходов (рис. 2б–2г).

Таким образом, используемая методика и экспериментальная установка дают возможность определять параметры фазовых переходов (T_s, P_s) несколькими способами: по скачкам на температурной зависимости изохорной теплоемкости, по изломам и изгибам на температурной зависимости давления и по скачкам на температурной зависимости производной $(\partial P/\partial T)_p$. Анализ экспериментальных данных показал, что результаты применения этих трех способов находятся в хорошем согласии.

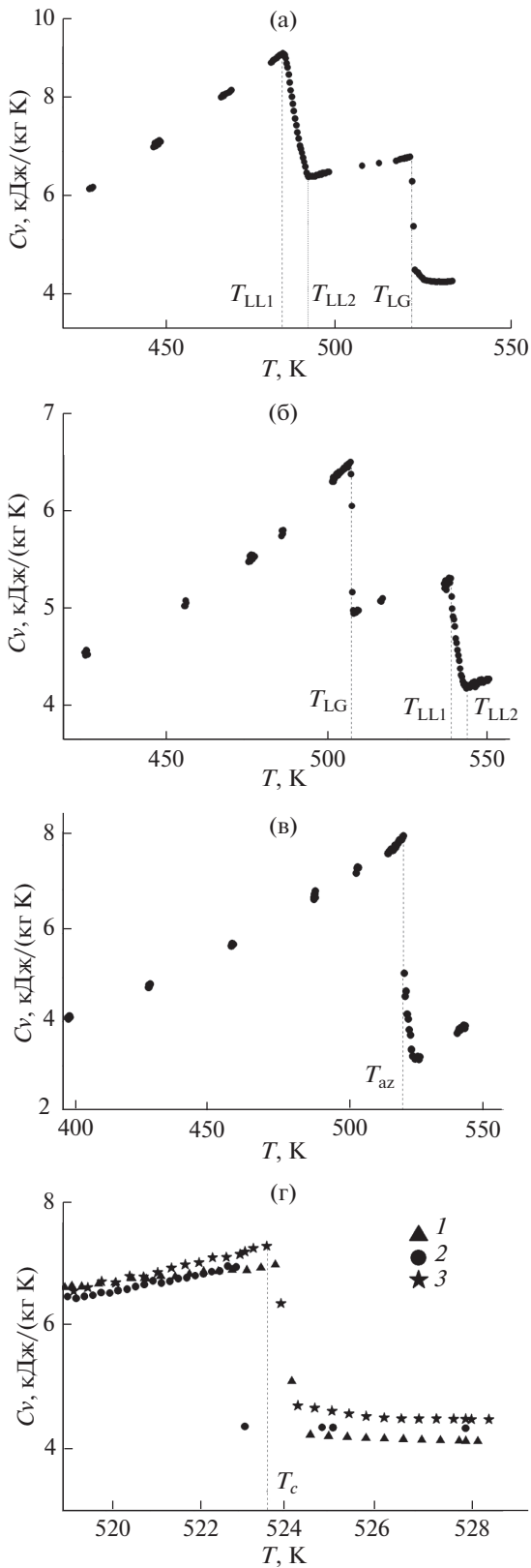


Рис. 1. Температурная зависимость изохорной теплоемкости системы $[xH_2O + (1-x)C_7H_{16}]$ по различным изоходам: (а) – 149.9; (б) – 399.8; (в) – 299.8; (г) 1 – 199.8, 2 – 179.8, 3 – 190.1 $кг/м^3$.

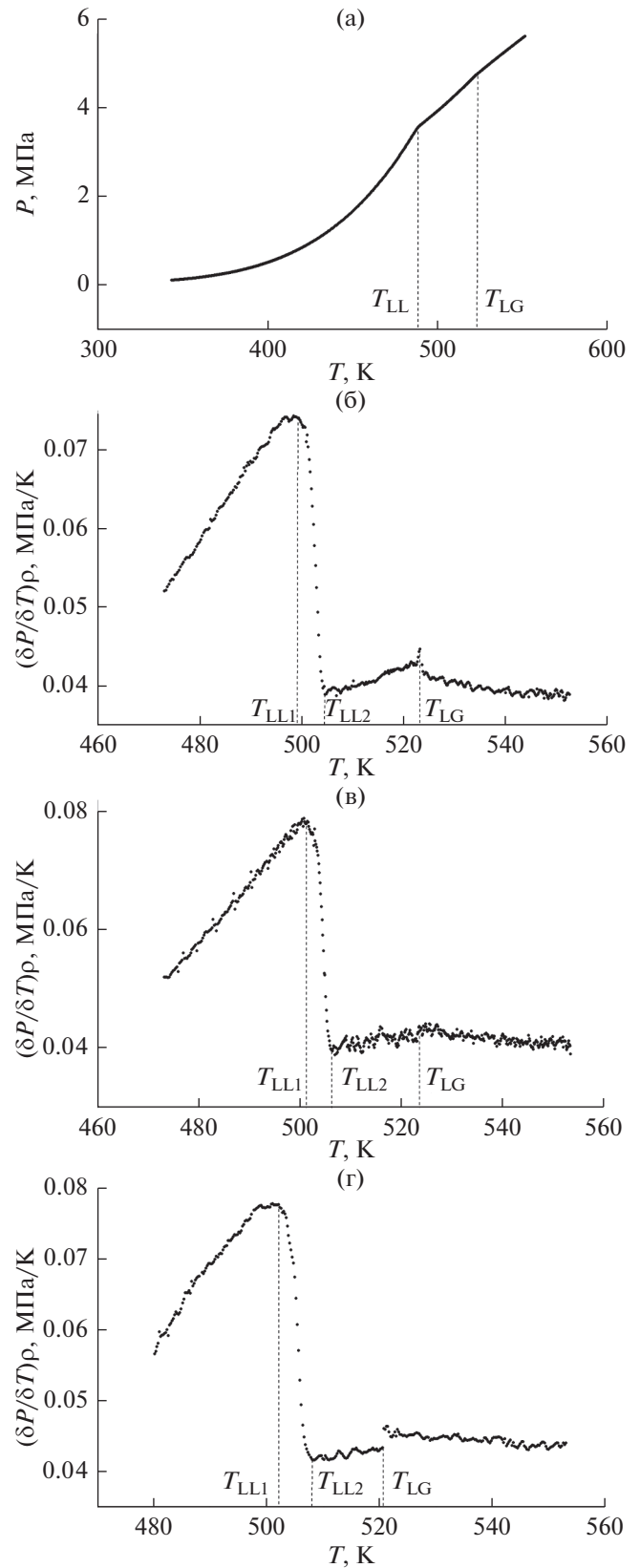


Рис. 2. Температурные зависимости: (а) – давления, $\rho = 149.9$ $кг/м^3$; (б)–(г) – производной $(\partial P / \partial T)_\rho$ системы $[xH_2O + (1-x)C_7H_{16}]$, $x = 0.355$ мол. долей по различным изоходам: (б) – 179.8, (в) – 190.1, (г) – 199.7 $кг/м^3$.

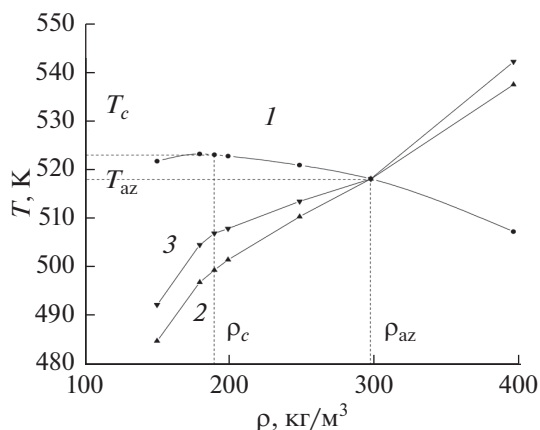


Рис. 3. Кривые фазового равновесия системы $[x\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$: 1 – жидкость–газ, 2 – LL1, 3 – LL2.

По определенным описанными выше методами параметрам фазовых переходов (T_s, P_s) на рис. 3 построены линии фазовых равновесий $\rho = f(T)$ жидкость–жидкость (LL) и жидкость–пар (LG).

Для системы $[x\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$, $x = 0.355$ мол. долей обнаружена изохора $\rho = \rho_{az}$, на температурной зависимости изохорной теплоемкости которой наблюдается один скачок теплоемкости (рис. 1в), т.е. система переходит из трехфазного состояния сразу в однофазное (рис. 3), минуя двухфазную область. Это состояние соответствует состоянию азеотропа. Определены параметры ($\rho_{az}, T_{az}, P_{az}$) образования азеотропа (таблица). Такие же изохоры $\rho = \rho_{az}$ были обнаружены ранее для концентраций $x = 0.147$ и 0.295 мол. долей [9, 10] с параметрами, указанными в таблице. С увеличением концентрации полярного компонента в *n*-гептане плотность, соответствующая состоянию азеотропа ρ_{az} , смещается в сторону меньших значений, а температура T_{az} и давление P_{az} увеличиваются.

Для исследованной системы определены (T_c, P_c) критические параметры. В качестве критерия определения критических параметров системы принимались условия максимального значения величины изохорной теплоемкости в критической точке [17].

Как показано на рис. 4, максимум изохорной теплоемкости C_{vs} на пограничной кривой $C_{vs}(\rho_s)$

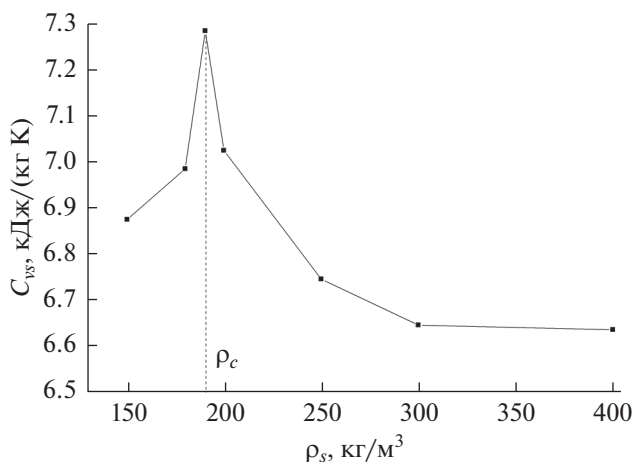


Рис. 4. Изохорная теплоемкость C_{vs} системы $[x\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$, $x = 0.355$ мол. долей на пограничной кривой со стороны двухфазной области.

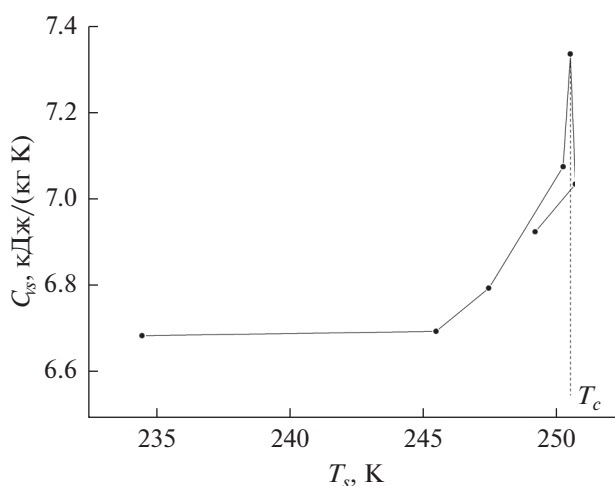


Рис. 5. Изохорная теплоемкость C_{vs} системы $[x\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$, $x = 0.355$ мол. долей на пограничной кривой как функция T_s .

приходится на критическую изохору ρ_c (рис. 1г), а максимум на кривой зависимости $C_{vs}(T_s)$ (рис. 5) – на критическую температуру T_c . Дополнительным критерием определения критической точки также является отсутствие излома в переходе жидкость–пар на температурной зависимости давления $P(T)$, и вследствие этого происходит об-

Значения параметров образования азеотропа и критических параметров системы $[x\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$ для различных концентраций $x = \text{const}$

$x = 0.355$ мол. долей					$x = 0.147$ мол. долей			$x = 0.295$ мол. долей		
$\rho_{az}, \text{кг/м}^3$	$T_{az}, \text{К}$	$P_{az}, \text{МПа}$	$T_c, \text{К}$	$P_c, \text{МПа}$	$\rho_{az}, \text{кг/м}^3$	$T_{az}, \text{К}$	$P_{az}, \text{МПа}$	$\rho_{az}, \text{кг/м}^3$	$T_{az}, \text{К}$	$P_{az}, \text{МПа}$
299.8	518.62	6.16	523.64	5.44	464.2	485.65	3.30	361.1	515.50	5.81

нуление скачка производной $(\partial P/\partial T)_p$ в этом переходе на критической изохоре [18]. На рис. 2 изображена температурная зависимость $(\partial P/\partial T)_p$ по докритической изохоре $p < p_c$. Как видно, скачок производной в переходе LG отрицательный. На послекритической изохоре $p > p_c$ (рис. 2г) этот скачок меняет знак, и на критической изохоре ($p = p_c$, рис. 2в) скачок $(\partial P/\partial T)_p$ в переходе LG становится равным нулю. Значения критических параметров, полученных вышеописанными методами, отображены в таблице. Добавление 0.355 мол. долей воды в *n*-гептан приводит к снижению критической температуры *n*-гептана (540.15 К) на 16.5 К и росту критического давления *n*-гептана (2.78 МПа).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены экспериментальные данные о температурной зависимости изохорной теплоемкости в широких интервалах температур и плотностей в трехфазном, двухфазном и однофазном состояниях. Показано, что в бинарной системе, состоящей из полярного компонента – воды и неполярного – *n*-гептана, при повышении температуры вдоль изохор происходят два фазовых перехода – жидкость–жидкость и жидкость–пар, которые сопровождаются двумя скачками теплоемкости. Характер фазовых переходов и их очерченность различаются в зависимости от плотности исследуемой смеси.

Определены параметры образования состояния азеотропа (p_{az} , T_{az} , P_{az}) и влияние концентрации полярного компонента в смеси на изменения значений этих параметров. Показано, что увеличение концентрации полярного компонента в системе *n*-гептан–вода приводит к увеличению температуры и давления образования состояния азеотропа.

С использованием свойства максимума теплоемкости на критической изохоре и особенностей на температурных зависимостях производной $(\partial P/\partial T)_p$, описанных выше, определены критические параметры (T_c , P_c) системы *n*-гептан–вода с концентрацией $x = 0.355$ мол. долей воды. Добавление $x = 0.355$ мол. долей воды в *n*-гептан приводит к снижению критической температуры и росту критического давления *n*-гептана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Loos Th.W., Penders W.G., Lichtenthaler R.N.* Phase Equilibria and Critical Phenomena in Fluid (*n*-Hexane + Water) at High Pressures and Temperatures // *J. Chem. Thermodyn.* 1982. V. 14. P. 83.
2. *Yiling T., Michelberger Th., Franck E.U.* High-pressure Phase Equilibria and Critical Curves of (Water + *n*-Butane) and (Water + *n*-Hexane) at Temperatures to 700 K and Pressures to 300 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* 1991. V. 23. P. 105.
3. *Brunner E.* Fluid Mixtures at High Pressures IX. Phase Separation and Critical Phenomena in 23 (*n*-Alkane + Water) Mixtures // *J. Chem. Thermodyn.* 1990. V. 22. P. 335.
4. *Расулов С.М., Оракова С.М., Абдулагатов И.М.* Термодинамические и структурные свойства смеси *n*-гексан–вода вблизи критической точки чистого растворителя // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 4. С. 524.
5. *Расулов С.М., Оракова С.М., Исаев И.А.* Термические свойства и фазовые диаграммы водно-углеводородных систем // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 2. С. 223.
6. *Bezgomonova E.I., Abdulagatov I.M., Stepanov G.V.* Experimental Study of the One, Two, and Three-phase Isochoric Heat Capacities of *n*-Hexane + Water Mixtures near the Lower Critical Line. Part I. Experimental Result // *J. Mol. Liquids.* 2012. V. 175. P. 121.
7. *Mirskaya V.A., Nazarevich D.A.* Definition of Parameters Phase Equilibria and Identification of Phases of System Hydrocarbon Water on the Basis of Calorimetric Measurements // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. V. 92. P. 701.
8. *Мирская В.А., Ибавов Н.В., Назаревич Д.А.* Изохорная теплоемкость и фазовые равновесия бинарной системы *n*-алкан–вода // *Вестн. Казанск. технол. ун-та.* 2014. Т. 17. № 24. С. 80.
9. *Мирская В.А., Ибавов Н.В., Назаревич Д.А.* Экспериментальное исследование изохорной теплоемкости бинарной системы *n*-гептан–вода // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 5. С. 692.
10. *Mirskaya V.A., Ibaov N.V., Nazarevich D.A.* Phase Transitions in Binary System of *n*-Heptane + Water // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 133. P. 1109.
11. *Степанов Г.В., Полихрониди Н.Г., Мирская В.А.* Методика экспериментального исследования изохорной теплоемкости жидкостей и газов. Методика ГСССД. Зарегистрирована ВНИЦ СМВ. № ГСССД МЭ 115-03, 2003. 87 с.
12. *Мирская В.А., Назаревич Д.А., Ибавов Н.В.* Автоматизированная экспериментальная установка для исследования комплекса теплофизических свойств жидкостей и газов // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 2. С. 237.
13. *Mirskaya V.A., Nazarevich D.A., Ibaov N.V.* Method of Pressure Measurement Using an Experimental Setup for Investigating a Collection of Thermophysical Properties of Liquids and Gases // *Measurement Techniques.* 2017. V. 60. № 9. P. 906.
14. *Александров А.А., Григорьев Б.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. Спр. М.: МЭИ, 1998. С. 168.
15. *Love A.E.H.* Mathematical Theory of Elasticity. London, 1927. P. 600.
16. *Амирханов Х.И., Алибеков Б.Г., Вихров Д.И., Мирская В.А.* Изохорная теплоемкость и другие калорические свойства углеводородов метанового ряда. Махачкала: Дагкнигоиздат, 1981. С. 254.
17. *Амирханов Х.И., Полихрониди Н.Г., Алибеков Б.Г., Батырова Р.Г.* Об одном методе определения критических параметров вещества // *Теплоэнергетика.* 1972. № 1. С. 61.
18. *Воронов В.П., Городетский В.В.* Прямая экспериментальная проверка гипотезы изоморфизма критических явлений // *Письма в ЖЭТФ.* 2000. Т. 72. Вып. 10. С. 740.