

УДК 536.763: 536.764: 544.344.2

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $C_3H_7OH-C_5H_{12}$

© 2022 г. Э. А. Базаев*, А. Р. Базаев

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики –
филиал ФГБУН ОИВТ РАН, Махачкала, Россия*E-mail: emilbazaev@gmail.com

Поступила в редакцию 17.08.2020 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

По экспериментальным данным о (p, T, x) - и (p, ρ, T, x) -зависимостях смесей 1-пропанола с 0.2, 0.5, 0.8 и 0.9 мол. долей n -пентана в двухфазной (жидкость–пар), однофазной (жидкой и паровой) околокритической и сверхкритической областях методом излома изохор $p = f(T)_{p,x}$ определены параметры точек фазовых превращений жидкость–пар и графоаналитическим методом с учетом скейлингового поведения – параметры критических точек. Зависимость давления от температуры, плотности и состава вдоль кривой сосуществования фаз описана трехпараметрическим полиномиальным уравнением состояния – разложением фактора сжимаемости $Z = p/(RT\rho)$ в ряды по степеням приведенной плотности, приведенной температуры и состава. Средняя относительная погрешность отклонений рассчитанных значений давления от экспериментальных не превышает 1%. Температурная зависимость плотности системы вдоль кривой сосуществования фаз жидкость–пар описана двумя степенными функциями при значении критического показателя $\beta_0 = 0.338 \pm 0.002$: вдали от критической точки и в симметричной части кривой равновесия. Средняя относительная погрешность составила 1.41%.

DOI: 10.31857/S0040364422010136

ВВЕДЕНИЕ

При нормальных условиях 1-пропанол и n -пентан взаимно растворяются в любых пропорциях и образуют смесь с одинаковым химическим составом и физическими свойствами во всех частях (гомогенная смесь). Данная смесь в однофазном (жидком, паровом) и в сверхкритическом состояниях в отсутствие термического разложения молекул, за исключением двухфазной области, является гомогенной смесью.

Достоверные экспериментальные данные о параметрах фазовых превращений (ФП) – жидкость–пар в жидкость и жидкость–пар в пар – и критического состояния (КС) бинарных систем, образованных смешением соединений разных гомологических рядов ($C_nH_{2n+1}OH$ и C_nH_{2n+2}), отличающихся молекулярной структурой и температурами кипения, представляют интерес для теории растворов [1–6] и важны при инженерных расчетах технологических процессов во многих отраслях промышленности [7–10]. Смесь алифатического спирта с жидким n -алканом может быть универсальным рабочим веществом (растворителем) в суб- и сверхкритических флюидных технологиях [8]. Использование подобных смесей с регулируемыми параметрами КС (путем подбора компонентов и изменения их количественно-

го соотношения) в качестве рабочих веществ в бинарных преобразователях тепловой энергии средне- и низкотемпературных геотермальных вод в электрическую может расширить их диапазон рабочих параметров и унифицировать часть тепломеханического оборудования [11]. Надежные экспериментальные значения параметров ФП и КС бинарных жидких систем, состоящих из полярных и неполярных молекул, несут фундаментальную информацию о характере межмолекулярного взаимодействия и важны для разработки моделей потенциалов взаимодействия, а также единого уравнения состояния жидкость–пар.

Эффективность суб- и сверхкритических флюидных технологий и паросиловых энергетических установок зависит, кроме прочих факторов, от полноты данных и учета свойств, в частности критических, рабочих веществ при расчете рабочих циклов и конструкций установок [12].

Из известных литературных источников [13–24], близких по тематике к данной работе, только в двух работах исследованы фазовое равновесие жидкость–пар и критическое состояние системы 1-пропанол– n -пентан визуальным методом на циркуляционных установках [19, 20].

Для суждения о достоверности литературных данных необходимо исследовать ФП и КС данной

системы разными методами на разных установках в широком диапазоне параметров состояния.

Цель данной работы – проведение $(p, T)_x$ - и $(p, \rho, T)_x$ -измерений для системы 1-пропанол–*n*-пентан при различных значениях компонентного состава x методом сжимаемости с помощью пьезометра постоянного объема и определение значений параметров ее ФП и КС.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Основной узел экспериментальной установки для (p, ρ, T, x) -измерений – пьезометр постоянного объема, установленный в воздушном термостате, в отличие от известных аналогов, не имеет “балластных” объемов (рис. 1), т.е. в эксперименте все количество исследуемого вещества находится при температуре эксперимента, и поэтому повышается точность измеряемых (T, p) и определяемых (ρ, Z) параметров.

Температура эксперимента измерялась эталонным термометром сопротивления ПТС-10М (завод “Эталон”, г. Владимир) и поддерживалась с помощью цифрового регулятора РТП-8.3 (ООО “ИзТех”, г. Москва) с точностью ± 0.01 К. Постоянство температуры эксперимента контролировалось визуально на экране монитора с помощью АЦП и компьютера. Давление измерялось грузопоршневыми манометрами типа МП-60 и МП-600 (“Шатковский приборостроительный завод”, Россия) класса точности 0.01 и 0.02 соответственно.

Для исследования ФП и КС в объем пьезометра V подавалось под вакуумом нужное количество m смеси состава x , значение которого уточнялось после завершения (p, T) -измерений при температуре 573.15 К выпуском в пробоотборник, помещенный в сосуд Дьюара с жидким азотом, и взвешиванием его на аналитических весах при комнатной температуре. По количеству отобранной смеси

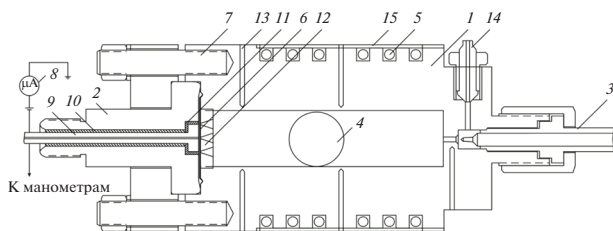


Рис. 1. Пьезометр постоянного объема: 1 – корпус пьезометра, 2 – дифференциальный мембранный разделитель, 3 – запорный (регулируемый) вентиль, 4 – шарик, 5 – электронагреватель, 6 – мембрана (разделитель), 7 – болт, 8 – микроамперметр, 9 – металлическая трубка, 10 – керамическая трубка, 11 – слюда, 12 – диск с отверстиями, 13 – отверстия (карманы) для термопар и термометров сопротивления, 14 – ниппель, 15 – кожух.

m и величине объема пьезометра при температуре T_s и давлении $p_s(V_{T, p})$ определялись значения плотности жидкой и паровой фаз системы в точках ФП.

Подробное описание экспериментальной установки, методики проведения измерений и определения значений параметров ФП и КС двойных жидких систем дано в работах [13, 17, 22, 23].

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

С целью определения значений параметров ФП и КС системы 1-пропанол–*n*-пентан проведены измерения $(p, T)_x$ - и $(p, \rho, T)_x$ -зависимостей для содержаний *n*-пентана $x = 0.2, 0.5, 0.8, 0.9$ мол. долей по изохорам в двухфазной (жидкость–пар), однофазной (жидкость, пар), околоскритической и сверхкритической областях параметров состояния в диапазонах температуры 303.15–573.15 К с шагом 10 К (0.01–1 К в окрестности точек ФП и критической области), плотностей 15–663.85 кг/м³ и давлений до 50 МПа.

В эксперименте значения параметров точек ФП определялись следующим образом. В начале находилась зависимость изохор давления от температуры в диапазоне 303.15–573.15 К с шагом 10 К. Начальная температура эксперимента стабилизировалась в течение 4–5 ч, о чем судили по постоянству давления системы, а последующие температуры – в течение 2–3 ч. В зависимости от полноты заполнения объема пьезометра исследуемой смесью на фазовой диаграмме в (p, T) -координатах наблюдался излом изохор (при $\rho > \rho_k$) – система из двухфазной области переходит в однофазную (жидкую) – или изгиб изохор (при $\rho < \rho_k$) – система из двухфазной области переходит в однофазную (паровую). Предполагаемая температура T_s ФП определялась по пересечению прямых, проведенных через 2–3 точки до и после излома (изгиба) изохоры фазовой диаграммы. В последующем для уточнения значения T_s измерения проводились в узком температурном диапазоне ΔT с шагом 0.01–0.05 К (рис. 2). На околоскритических изохорах ($\rho \approx \rho_k$) изломы и изгибы слабо выражены и предполагаемые значения T_s для этих изохор определялись построением кривой сосуществования по полученным точкам ФП изохор (при $\rho > \rho_k$ и $\rho < \rho_k$).

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 3 приведена полученная в эксперименте фазовая диаграмма в (p, T) -координатах смеси состава 0.5 мол. долей компонентов, а на рис. 4, 5 построенные на ее основе фазовые диаграммы в (p, ρ) -, (ρ, T) -координатах. Аналогичный вид имеют фазовые диаграммы и для других заданных значений состава системы. Фазовые диаграммы $p = f(\rho, T)_x$ гомогенной жидкой системы 1-пропанол–*n*-пентан для всех заданных значений x (0.2, 0.5, 0.8, 0.9) в ис-

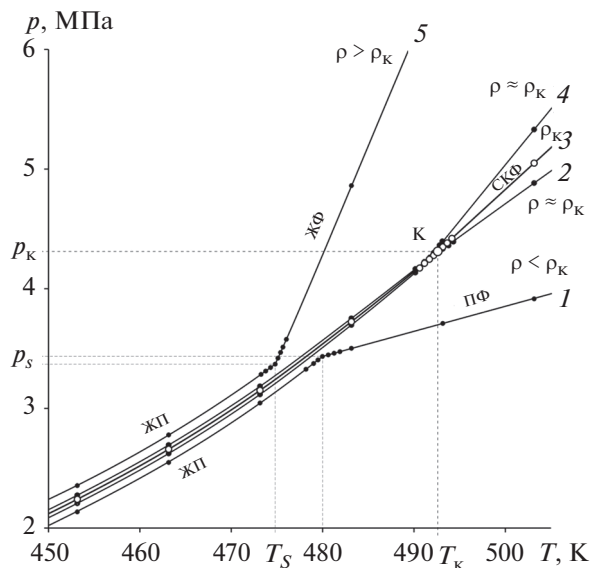


Рис. 2. Зависимости давления от температуры системы 1-пропанол + 0.5*n*-пентан на различных изохорах: 1 – 96.39, 2 – 201.37, 3 – 250.95, 4 – 300.15, 5 – 521.59; ЖП – двухфазная область жидкость–пар, ЖФ – жидкая фаза, ПФ – паровая фаза, СКФ – сверхкритический флюид, К – критическая точка.

следованном диапазоне параметров состояния по характеру изохор зависимости p от T и ФП такие же, что и фазовые диаграммы индивидуальных жидкостей – компонентов системы.

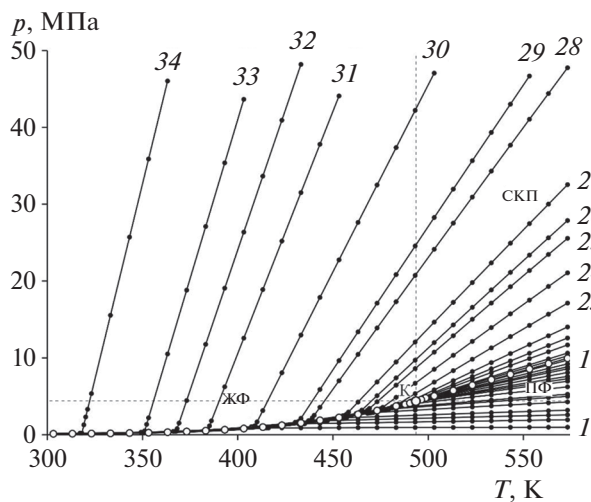


Рис. 3. Зависимости давления от температуры системы 1-пропанол + 0.5*n*-пентан на различных изохорах: 1 – 15.60, 2 – 30.11, 3 – 40.74, 4 – 51.42, 5 – 72.80, 6 – 89.42, 7 – 96.39, 8 – 122.57, 9 – 144.86, 10 – 155.35, 11 – 165.95, 12 – 183.80, 13 – 201.37, 14 – 211.25, 15 – 225.18, 16 – 242.62, 17 – 250.95, 18 – 260.94, 19 – 271.81, 20 – 300.15, 21 – 320.39, 22 – 346.46, 23 – 386.13, 24 – 418.54, 25 – 443.81, 26 – 454.15, 27 – 471.39, 28 – 510.01, 29 – 521.59, 30 – 558.40, 31 – 592.93, 32 – 613.29, 33 – 631.95, 34 – 663.73.

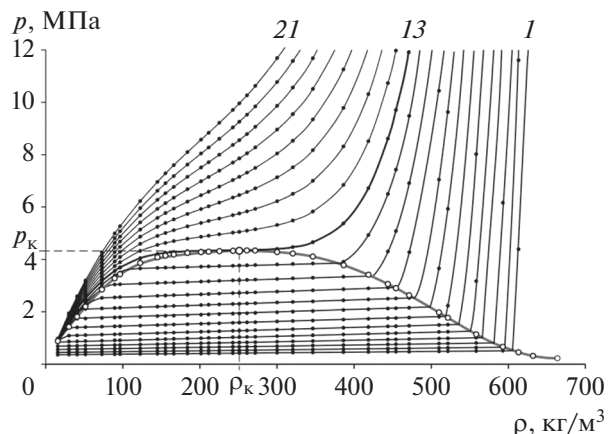


Рис. 4. Зависимости давления от плотности системы 1-пропанол–*n*-пентан с содержанием $x = 0.5$ мол. долей *n*-пентана на различных изотермах: 1–12, 14–21 – 373.15–573.15 К с шагом 10 К; 13 – $T_k = 492.6$ К.

Определение значений точек ФП двухфазной области системы в однофазную (жидкую, паровую) по изломам и изгибам экспериментальной фазовой диаграммы в (p, T) -координатах не составляет труда (табл. 1). Значения параметров КС системы, оцененные графоаналитическим методом (рис. 4, 5), уточнены с помощью степенных законов [25] (табл. 2).

Вид кривых сосуществования фаз, их проекций на координатные плоскости и критической кривой системы 1-пропанол–*n*-пентан показаны на рис. 6. Критическая кривая данной системы, в отличие от критической кривой системы 1-пропанол–*n*-гексан [26, 27], гладкая по виду (рис. 6, 7). Полученные в эксперименте зависимости величин критических температуры и давления от компонентного состава системы 1-пропанол–*n*-пен-

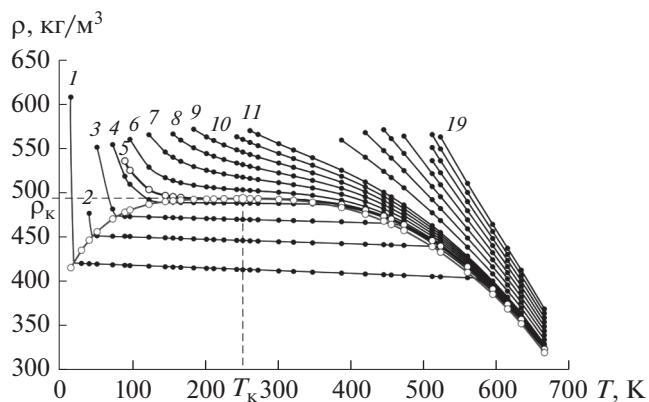


Рис. 5. Зависимости плотности от температуры системы 1-пропанол + 0.5*n*-пентан на различных изобарах: 1–11 – 1–10 МПа с шагом 1 МПа; 11–19 – 15–50 МПа с шагом 5 МПа; 5 – $p_k = 4.31$ МПа.

Таблица 1. Экспериментальные значения параметров точек ФП системы 1-пропанол–*n*-пентан в зависимости от *x*

<i>T</i> , К	<i>p</i> , МПа	ρ , кг/м ³	<i>Z</i>	<i>T</i> , К	<i>p</i> , МПа	ρ , кг/м ³	<i>Z</i>	<i>T</i> , К	<i>p</i> , МПа	ρ , кг/м ³	<i>Z</i>
<i>x</i> = 0.0 мол. доли*				516.60	4.85	246.70	0.286	490.70	4.16	320.39	0.210
462.15	1.32	25.82	0.801	516.60	4.86	260.49	0.271	488.45	4.01	346.46	0.188
473.15	1.68	33.89	0.758	516.60	4.86	264.21	0.268	482.55	3.68	386.13	0.157
479.15	1.92	39.92	0.727	516.55	4.86	273.72	0.258	474.95	3.32	418.54	0.133
486.15	2.23	46.83	0.708	516.30	4.84	291.99	0.241	467.15	2.98	443.81	0.114
498.15	2.75	61.72	0.647	515.90	4.81	308.36	0.227	463.40	2.83	454.15	0.107
509.15	3.33	80.01	0.591	515.75	4.79	312.67	0.223	456.55	2.58	471.39	0.095
522.15	4.13	111.39	0.513	515.40	4.77	320.31	0.217	438.20	1.96	510.01	0.070
530.95	4.72	150.20	0.428	514.25	4.68	341.44	0.200	431.90	1.77	521.59	0.062
533.65	4.95	170.89	0.392	514.10	4.67	342.98	0.199	407.90	1.15	560.46	0.040
535.60	5.10	197.67	0.348	513.40	4.62	352.47	0.192	384.35	0.70	592.93	0.025
536.62	5.18	228.56	0.305	510.35	4.42	380.53	0.171	367.70	0.48	613.29	0.017
536.83	5.21	251.89	0.279	509.70	4.38	385.52	0.168	350.90	0.32	631.95	0.012
536.85	5.22	266.82	0.264	508.55	4.31	393.18	0.162	318.10	0.21	663.73	0.008
536.85	5.23	273.22	0.258	503.50	4.03	421.00	0.143	<i>x</i> = 0.8			
536.85	5.22	282.20	0.249	489.55	3.34	473.14	0.108	395.40	0.83	22.71	0.776
536.83	5.23	294.89	0.239	477.35	2.82	506.59	0.088	413.0	1.34	36.97	0.733
536.61	5.23	318.13	0.221	457.20	2.08	551.06	0.062	434.70	1.97	58.82	0.647
535.85	5.16	345.12	0.202	438.00	1.52	586.06	0.045	445.55	2.34	74.31	0.592
535.15	5.11	358.71	0.192	429.35	1.31	600.05	0.038	460.65	2.92	107.12	0.497
533.25	4.95	383.55	0.175	416.70	1.05	619.07	0.030	469.05	3.34	141.23	0.422
529.15	4.64	416.19	0.152	400.60	0.78	640.87	0.023	471.35	3.47	157.01	0.394
524.65	4.34	442.02	0.135	381.35	0.55	663.85	0.016	472.90	3.57	170.90	0.371
519.85	4.03	462.61	0.121	<i>x</i> = 0.5				473.45	3.61	177.15	0.361
515.55	3.76	478.16	0.110	414.40	0.648	15.60	0.797	473.75	3.63	180.86	0.355
508.55	3.34	500.37	0.095	434.00	1.319	30.11	0.803	474.65	3.69	194.35	0.336
504.95	3.14	511.21	0.088	445.55	1.740	40.74	0.762	475.55	3.76	215.13	0.308
498.55	2.81	528.55	0.077	455.20	2.110	51.42	0.717	475.75	3.77	220.82	0.301
491.35	2.49	545.28	0.067	469.60	2.716	72.80	0.632	476.00	3.79	235.97	0.283
474.35	1.77	580.99	0.046	477.25	3.085	89.42	0.575	476.00	3.79	239.50	0.279
457.15	1.24	611.97	0.032	479.70	3.217	96.39	0.553	476.00	3.79	246.74	0.270
441.00	0.91	638.59	0.023	486.20	3.617	122.57	0.483	476.00	3.78	248.49	0.268
430.90	0.74	652.79	0.019	489.25	3.863	144.86	0.433	475.85	3.77	260.12	0.256
427.75	0.69	658.12	0.018	490.15	3.954	155.35	0.413	475.45	3.74	274.27	0.241
<i>x</i> = 0.2				490.85	4.033	165.95	0.394	475.20	3.72	280.83	0.234
452.90	1.27	25.10	0.841	491.65	4.140	183.80	0.364	473.90	3.64	301.06	0.214
480.55	2.51	53.34	0.736	492.10	4.218	201.37	0.339	472.80	3.57	313.40	0.202
501.55	3.58	91.94	0.584	492.30	4.251	211.25	0.325	472.35	3.55	317.41	0.199
508.15	4.00	114.97	0.514	492.45	4.285	225.18	0.307	470.15	3.43	334.59	0.183
513.10	4.38	147.11	0.437	492.60	4.308	242.62	0.287	468.05	3.32	347.71	0.171
515.20	4.61	176.56	0.381	492.60	4.312	249.50	0.279	464.75	3.17	364.41	0.157
515.35	4.63	179.62	0.376	492.60	4.312	251.88	0.276	447.95	2.50	421.35	0.111
515.75	4.69	190.66	0.358	492.55	4.31	260.94	0.267	425.95	1.79	470.53	0.075
516.30	4.78	214.19	0.325	492.45	4.30	271.81	0.256	409.05	1.35	500.68	0.055
516.40	4.80	221.19	0.316	491.75	4.24	300.15	0.228	393.05	0.99	525.77	0.040

Таблица 1. Окончание

T, K	p, MPa	$\rho, \text{кг/м}^3$	Z	T, K	p, MPa	$\rho, \text{кг/м}^3$	Z	T, K	p, MPa	$\rho, \text{кг/м}^3$	Z
372.80	0.63	554.19	0.026	470.70	3.44	164.68	0.379	472.30	3.563	242.35	0.266
355.25	0.41	576.50	0.017	471.85	3.52	190.29	0.334	472.30	3.563	245.26	0.262
333.75	0.23	601.37	0.009	472.10	3.54	203.24	0.315	471.80	3.528	283.26	0.225
304.80	0.14	631.10	0.006	472.25	3.557	221.63	0.290	471.15	3.49	296.68	0.213
$x = 0.9$				472.30	3.563	234.01	0.275	470.10	3.44	310.63	0.201
450.95	2.52	83.81	0.569	472.30	3.563	235.50	0.273	467.35	3.30	332.62	0.181
465.05	3.14	123.92	0.464	472.30	3.563	237.52	0.271	462.75	3.08	355.88	0.160
467.25	3.24	134.72	0.440	472.30	3.563	241.94	0.266	447.55	2.44	409.66	0.114

* Данные взяты из работы [24].

Таблица 2. Значения параметров точек КС 1-пропанола, n -пентана и их смесей

x , мол. доли n -пентана	T, K	p, MPa	$\rho, \text{кг/м}^3$	Источник
0.0	536.85	5.23	273.22	[24]
0.2	516.60	4.86	264.21	Данная работа
0.5	492.60	4.31	250.95	
0.8	476.00	3.79	239.50	
0.9	472.30	3.56	235.50	
1.0	469.70	3.37	232.00	NIST Chemistry WebBook ¹

¹ <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.

тан (рис. 7) хорошо согласуются с приведенными в работах [19, 20].

Зависимость давления от плотности, температуры и состава системы вдоль кривой сосуществования описывается трехпараметрическим полиномиальным уравнением состояния, полученным разложением фактора сжимаемости $Z_s = p_s/(RT_s\rho_{ms})$ в ряды по степеням приведенных плотности $\omega = \rho/\rho_k$, температуры $\tau = T/T_k$ и от состава x [25]:

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

откуда

$$p_s = RT_s\rho_{ms} \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i x^k / \tau^j \right). \quad (1)$$

Здесь a_{ijk} – коэффициенты, ρ_m – молярная плотность (моль/м³), x – концентрация n -пентана (мол. доли), $R = 8.314$ – универсальная (молярная) газовая постоянная (Дж/(моль К)).

Коэффициенты уравнения (1) определены обобщенным методом наименьших квадратов [28] с выполнением критических условий (табл. 3):

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

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{T=T_k} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{T=T_k, \rho=\rho_k}.$$

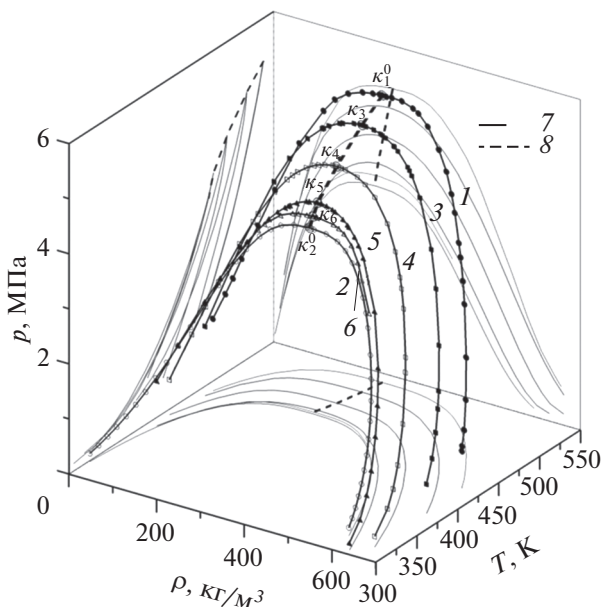


Рис. 6. Диаграмма $(p_s, \rho_s, T_s)_x$ -зависимостей кривых сосуществования фаз: 1 – 1-пропанола, 2 – n -пентана; 3 – смеси, $x = 0.2$ мол. долей; 4 – 0.5, 5 – 0.8, 6 – 0.9; K_1^0, K_2^0 – критические точки 1-пропанола и n -пентана; $K_3 - K_6$ – критические точки смесей с $x = 0.2, 0.5, 0.8, 0.9$ мол. долей n -пентана; $K_1^0 - K_2^0$ – критическая линия системы; 7 – проекции кривых сосуществования фаз 1-пропанола, n -пентана и их смесей на координатные плоскости; 8 – проекции критической кривой системы $K_1^0 - K_2^0$.

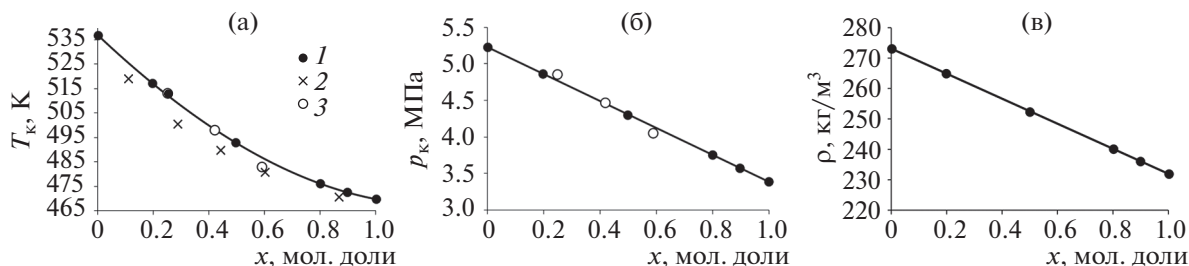


Рис. 7. Зависимости критической температуры (а), критического давления (б), критической плотности (в) от состава системы 1-пропанол–*n*-пентан: 1 – данная работа, 2 – [19], 3 – [20].

Средняя относительная погрешность рассчитанных по (1) значений давления относительно экспериментальных не превышает 1% (рис. 8).

Зависимости плотностей жидкой $\rho_{ж}$ и паровой $\rho_{п}$ фаз системы состава x от температуры вдоль кривой сосуществования и симметричной ее части описывают степенные функции [29]

$$\rho_{ж,п} = \rho_{к} (1 \pm B_0 T_{пр}^{\beta_0} + B_1 T_{пр}^{\beta_1} \pm B_2 T_{пр}^{\beta_2} + \dots),$$

$$(\rho_{ж} - \rho_{п}) / 2\rho_{к} = B_0 T_{пр}^{\beta_0} + B_2 T_{пр}^{\beta_2} + B_4 T_{пр}^{\beta_4} + \dots,$$

где $T_{пр} = (T_{к} - T) / T_{к}$ – приведенное отклонение температуры от критического значения. Значения критических показателей β_i и амплитуд B_i приведены в работе [23], в частности $\beta_0 = 0.338 \pm$

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (1)

a_{000}	-25.9064	a_{100}	-307.3891	a_{200}	375.5783	a_{300}	-157.6419	a_{400}	22.7801
a_{001}	1222.2989	a_{101}	270.2253	a_{201}	-394.0649	a_{301}	118.7587	a_{401}	-33.4797
a_{002}	-2530.8722	a_{102}	-992.3902	a_{202}	206.1238	a_{302}	261.0017	a_{402}	31.7969
a_{003}	1994.7689	a_{103}	797.9772	a_{203}	67.0599	a_{303}	-277.6292	a_{403}	-111.0493
a_{004}	-1377.5700	a_{104}	1632.9905	a_{204}	-1076.7543	a_{304}	235.4885	a_{404}	83.1383
a_{010}	212.4178	a_{110}	706.7927	a_{210}	-926.8421	a_{310}	395.1886	a_{410}	-58.6034
a_{011}	-5087.7276	a_{111}	84.4982	a_{211}	617.6236	a_{311}	-118.6366	a_{411}	70.4801
a_{012}	7865.6754	a_{112}	2481.4843	a_{212}	-42.9992	a_{312}	-896.8995	a_{412}	-92.6422
a_{013}	-1593.6598	a_{113}	-3003.8967	a_{213}	-238.1436	a_{313}	394.5729	a_{413}	395.0445
a_{014}	1296.3047	a_{114}	-5469.3097	a_{214}	3422.9353	a_{314}	-333.4843	a_{414}	-292.7011
a_{020}	-468.2822	a_{120}	-288.5961	a_{220}	523.9698	a_{320}	-232.5027	a_{420}	37.3482
a_{021}	7837.6815	a_{121}	-1246.9866	a_{221}	-215.8192	a_{321}	-70.6917	a_{421}	-44.3687
a_{022}	-8092.5961	a_{122}	-2772.8050	a_{222}	132.7016	a_{322}	783.3907	a_{422}	89.1051
a_{023}	-7817.6587	a_{123}	5012.9859	a_{223}	175.1656	a_{323}	127.5103	a_{423}	-367.8708
a_{024}	4822.9041	a_{124}	6365.3625	a_{224}	-4079.8592	a_{324}	-34.4430	a_{424}	260.6850
a_{030}	402.8944	a_{130}	-315.6904	a_{230}	232.0249	a_{330}	-90.6334	a_{430}	10.1984
a_{031}	-5294.7879	a_{131}	1076.0710	a_{231}	274.0532	a_{331}	-36.7208	a_{431}	20.9951
a_{032}	2718.4847	a_{132}	2250.9303	a_{232}	-1269.5240	a_{332}	242.7403	a_{432}	-54.2270
a_{033}	12370.2102	a_{133}	-4202.8196	a_{233}	248.6002	a_{333}	-434.2326	a_{433}	12.2175
a_{034}	-7970.7728	a_{134}	-2961.8323	a_{234}	2244.5512	a_{334}	124.1551	a_{434}	24.9497
a_{040}	-122.4418	a_{140}	205.3084	a_{240}	-204.2160	a_{340}	85.0877	a_{440}	-11.5892
a_{041}	1325.1657	a_{141}	-191.7127	a_{241}	-272.8359	a_{341}	102.9155	a_{441}	-12.8406
a_{042}	25.2596	a_{142}	-922.2971	a_{242}	922.1793	a_{342}	-365.4853	a_{442}	21.7025
a_{043}	-4928.4743	a_{143}	1315.0364	a_{243}	-161.0308	a_{343}	146.5066	a_{443}	78.9505
a_{044}	3214.9452	a_{144}	477.8274	a_{244}	-561.2983	a_{344}	31.6500	a_{444}	-79.9216

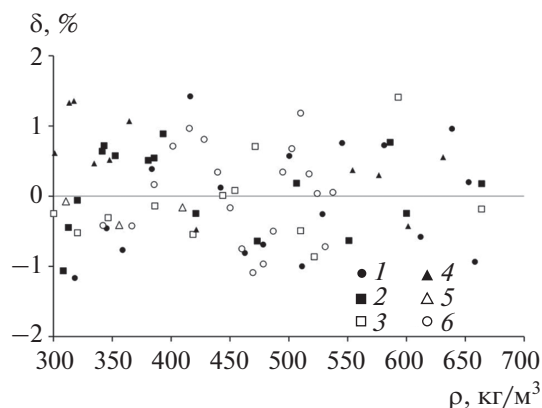


Рис. 8. Относительные отклонения рассчитанных значений давления по уравнению (1) от экспериментальных данных для системы 1-пропанол–*n*-пентан: 1 – $x = 0.0$ мол. доли *n*-пентана, 2 – 0.2, 3 – 0.5, 4 – 0.8, 5 – 0.9, 6 – 1.0.

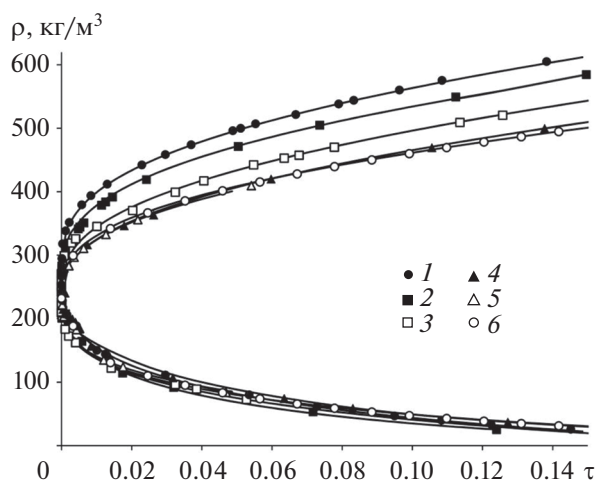


Рис. 9. Зависимости плотности жидкой и паровой фаз от приведенной температуры 1-пропанола, *n*-пентана и их смесей: 1 – $x = 0.0$, 2 – 0.2, 3 – 0.5, 4 – 0.8, 5 – 0.9, 6 – 1.0; точки – эксперимент, линии – расчет.

± 0.002 . Средняя относительная погрешность рассчитанных значений плотности относительно экспериментальных не превышает 1.41% (рис. 9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сжимаемости с помощью безбалластного пьезометра постоянного объема получены новые зависимости $(p, T)_x$ и $(p, \rho, T)_x$ системы 1-пропанол–*n*-пентан на 120 изохорах (15.6–663.9 кг/м³) в диапазоне температур 303.15–573.15 К и давлений до 50 МПа для содержаний *n*-пентана 0.2, 0.5, 0.8, 0.9 мол. долей.

По изломам и изгибам изохор определены значения точек ФП жидкость–пар (p_s, ρ_s, T_s) и графоаналитическим методом с учетом скейлингового

поведения – параметры критических точек (p_k, ρ_k, T_k) . Получена критическая линия системы.

Экспериментальные (p, ρ, T, x) -зависимости описываются трехпараметрическим полиномиальным уравнением состояния во всем диапазоне составов с погрешностью не более 1%. Данное уравнение может быть использовано для аппроксимации ограниченных экспериментальных данных о (p_s, ρ_s, T_s, x) -зависимостях вдоль кривой сосуществования фаз бинарных гомогенных жидких систем, состоящих из соединений различных гомологических рядов, отличающихся молекулярной структурой и температурами кипения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 419 с.
2. Поташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. 2-е изд., перераб. М.: Наука, 1982. 382 с.
3. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271 с.
4. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е. Исследование термодинамических свойств веществ. М.: Госэнергоиздат, 1963. 559 с.
5. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. Изд. 2-е. испр. М.: Едиториал УРСС, 2003. 248 с.
6. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
7. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2007. 336 с.
8. Васильев В.А., Крайнов А.В., Геворков И.Г. Расчет параметров унифицированной геотермальной энергоустановки на водоаммиачной смеси // Теплоэнергетика. 1996. № 5. С. 27.
9. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Ч. 1. М.: Мир, 1989. 304 с.
10. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Ч. 2. М.: Мир, 1989. 360 с.
11. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышева И.В., Поляков В.С. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 27.
12. Новиков И.И., Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е. О возможности построения единого уравнения состояния системы жидкость–газ на основе закономерностей теории критических явлений // Докл. РАН. 1994. Т. 335. № 3. С. 308.
13. Базаев Э.А., Базаев А.Р. Фазовые превращения в двойных системах вода–алифатический спирт // ТВТ. 2013. Т. 51. № 2. С. 253.
14. Morton D.W., Lui M.P.W., Young C.L. The (Gas + Liquid) Critical Properties and Phase Behaviour of Some Binary Alkanol (C₂–C₃) + Alkane (C₅–C₁₂) Mixtures // J. Chem. Thermodyn. 2003. V. 35. № 11. P. 1737.
15. Seungho Jung, Moon Sam Shin, Hwayong Kim. Vapor–Liquid Equilibria for the *n*-Pentane + 1-Propanol and *n*-Pentane + 2-Methyl-1-propanol Systems near the

- Critical Region // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. № 2. P. 656.
16. Singh K.C., Kalra K.C., Maken S., Yadav B.L. Excess Volumes of 1-Propanol and 2-Propanol with Aromatic Hydrocarbons at 298.15 K // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. № 2. P. 241.
 17. Базаев Э.А., Базаев А.Р., Джанпаров Т.А. Исследование фазовых переходов и критических свойств бинарных смесей этанол–*n*-алканы // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2010. № 2. С. 242.
 18. Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Bazaev E.A., Dzhanparov T.A. PVTx Measurements and Other Derived Volumetric Properties of the Binary (1-Propanol + *n*-Pentane) Mixtures in the Critical and Supercritical Regions // J. Chem. Thermodyn. 2017. V. 109. P. 23.
 19. Christou G., Young C.L. Gas–Liquid Critical Properties: Ethanol–Hexanesystem // Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A. 1986. V. 14. P. 245.
 20. Jung S., Shin M.S., Kim H. Vapor–Liquid Equilibria for the *n*-Pentane + 1-Propanol and *n*-Pentane + 2-Methyl-1-propanol Systems near the Critical Region // J. Chem. Eng. 2006. V. 51. № 2. P. 656.
 21. 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.
 22. Абдурашидова А.А., Базаев А.Р., Базаев Э.А., Абдулагатов И.М. Термические свойства системы вода–этанол в около- и сверхкритическом состояниях // ТВТ. 2007. Т. 45. № 2. С. 208.
 23. Базаев Э.А., Базаев А.Р. Расчет критических показателей уравнения кривой фазовых равновесий жидкость–пар водных растворов алифатических спиртов // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 6. С. 973.
 24. Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Bazaev E.A., Dzhanparov T.A. PVT Properties of 1-Propanol in the Critical and Supercritical Regions // J. Supercrit. Fluids. 2016. V. 117. P. 172.
 25. Карабекова Б.К., Базаев А.Р. Уравнение состояния для смесей вода–спирт в широком диапазоне параметров состояния // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 9. С. 1386.
 26. Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Bazaev E.A., Dzhanparov T.A. PVTx Properties of the Binary 1-Propanol + *n*-Hexane Mixtures in the Critical and Supercritical Regions // J. Mol. Liq. 2017. V. 239. P. 14.
 27. Базаев Э.А., Базаев А.Р. Фазовые превращения жидкость–пар и критические свойства системы C₃H₇OH–C₆H₁₄ // ТВТ. 2019. Т. 57. № 3. С. 390.
 28. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А. Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов, 1977. 352 с.
 29. 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.