

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

На правах рукописи



ХАБРИЕВ ИЛЬНАР ШАМИЛЕВИЧ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ  
ДИСПЕРГИРОВАНИЯ И ЭКСТРАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕД**

1.4.4. Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант:

доктор технических наук, доцент

Хайрутдинов Венер Фаилевич

Казань – 2025

## Оглавление

Список принятых сокращений и условных обозначений.....	8
Введение.....	9
ГЛАВА 1 КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ.....	20
1.1 Принцип универсальности критических явлений .....	20
1.2 Основные положения флуктационной (скейлинговой) теории критических явлений. Гипотеза масштабной инвариантности.....	26
1.3 Асимптотические поведения термодинамических свойств чистых веществ вблизи КТ. Степенные законы масштабной теории критических явлений.....	28
1.4 Неасимптотические поправки к асимптотическим степенным законам. Разложение Вегнера.....	29
1.5 Кривая сосуществования жидкость-газ. Неасимптотические и асимметричные поправки.....	32
1.6 Скейлинговые уравнения состояния вблизи критической точки...	35
1.7 Шести - членное кроссоверное (реномализованное) разложение Ландау для свободной энергии Гельмгольца для чистых флюидов вблизи КТ.....	41
1.8 Уравнения состояния.....	44
1.9 Сверхкритические «фазовые переходы». Кроссовер от «жидко- подобного» к «газо-подобному» поведению сверхкритических флюидов. Линии Видома.....	46
Выводы по первой главе.....	54
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	57
2.1 Исследование фазового равновесия “пар-жидкость” в бинарных системах .....	57
2.1.1 Описание экспериментальной установки.....	57

2.1.2	Методика проведения эксперимента.....	58
2.1.3	Неопределенность измерений.....	60
2.1.4	Результаты пробных измерений.....	62
2.2	Экспериментальная установка для изучения растворимости веществ в СКФ среде при условиях непрерывного потока .....	63
2.2.1	Результаты пробных измерений.....	65
2.3	Исследование растворимости полимеров в органических растворителях .....	66
2.4	Описание экспериментальной установки для измерения теплопроводности методом импульсного нагрева .....	67
2.5	Методика исследования вязкости АСПО .....	71
2.6	Методика исследования плотности АСПО .....	72
2.7	Описание экспериментальной установки, предназначенной для диспергирования смесей полимеров по методу SEDS.....	74
2.8	Экспериментальная реализация экстракционного процесса с растворителем в СКФ состоянии.....	76
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ОСНОВ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ, УЧАСТВУЮЩИХ В СКФ ЭКСТРАКЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ...		
3.1	Состав асфальтосмолопарафиновых отложений .....	77
3.2	Фазовое равновесие системы «углеводород - экстрагент».....	80
3.2.1	Результаты экспериментального исследования.....	80
3.2.1.1	Фазовое равновесие системы «СО <sub>2</sub> - н-тетрадекан» и «пропан/бутан - н-тетрадекан».....	80
3.2.1.2	Фазовое равновесие системы «пропан/бутан – октадекан».....	86
3.2.1.3	Фазовое равновесие систем «пропан - гексадекан» и «пропан/бутан - гексадекан».....	87
3.2.1.4	Фазовое равновесие системы «СО <sub>2</sub> – н-трикозан».....	90
3.2.1.5	Фазовое равновесие системы «трикозан - пропан/н-бутан».....	92
3.2.1.6	Фазовое равновесие системы «тетракозан +пропан/н-бутан».	92

3.2.1.7	Фазовое равновесие системы «пропан + фенол».....	94
3.2.1.8	Фазовое равновесие системы «бифенил - пропан/н-бутан»....	95
3.2.1.9	Фазовое равновесие систем «этилбензол - CO <sub>2</sub> » и «этилбензол – пропан».....	97
3.2.1.10	Фазовое равновесие системы «бензиламин – пропан».....	99
3.2.1.11	Фазовое равновесие системы «CO <sub>2</sub> + анилин».....	101
3.2.1.12	Фазовое равновесие системы «пропан - анилин».....	103
3.2.1.13	Фазовое равновесие системы «CO <sub>2</sub> - о-толуидин» и «пропан - о-толуидин».....	106
3.2.1.14	Фазовое равновесие системы «CO <sub>2</sub> - пиридин».....	110
3.2.2	Математическое описание результатов исследования фазового равновесия бинарных систем и растворимости веществ в СКФ средах.....	111
3.2.2.1	Уравнения состояния, основанные на статистической теории ассоциирующих жидкостей.....	113
3.2.2.2	Уравнение состояния Пенга-робинсона (PR78 EoS).....	117
3.2.2.3	Результаты описания фазового равновесия систем «CO <sub>2</sub> - н-тетрадекан».....	119
3.2.2.4	Описание результатов измерения фазового равновесия систем «пропан-гексадекан» и «пропан/бутан - гексадекан»...	122
3.2.2.5	Описание результатов измерения фазового равновесия системы «н-трикозан - CO <sub>2</sub> ».....	124
3.2.2.6	Описание результатов измерения фазового равновесия систем «н-алкан+фенол».....	129
3.2.2.7	Описание результатов измерения фазового равновесия систем «CO <sub>2</sub> -этилбензол» и «пропан-этилбензол».....	134
3.2.2.8	Описание результатов измерения фазового равновесия системы «пропан - бензиламин».....	137
3.2.2.9	Описание результатов измерения фазового равновесия систем «CO <sub>2</sub> -анилин» и «пропан-анилин».....	141

3.2.2.10	Описание результатов измерения фазового равновесия систем «CO <sub>2</sub> -толуидин» и «пропан - толуидин».....	147
3.2.2.11	Описание результатов измерения фазового равновесия систем «CO <sub>2</sub> - пиридин».....	154
3.2.3	Критические линии, параметр Кричевского и расчет термодинамических свойств вблизи критической точки чистого растворителя.....	158
3.2.3.1	Результаты расчета для систем «CO <sub>2</sub> - н-тетрадекан» и «пропан/бутан - н-тетрадекан».....	166
3.2.3.2	Результаты расчета для системы «н-трикозан + CO <sub>2</sub> ».....	171
3.2.3.3	Результаты расчета для системы «тетракозан + пропан/н-бутан».....	178
3.2.3.4	Результаты расчета для системы «фенол + пропан/н-бутан»...	179
3.2.3.5	Результаты расчета для системы «бифенил + пропан/н-бутан»	182
3.2.3.6	Результаты расчета для систем этилбензол+CO <sub>2</sub> и этилбензол+C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	185
3.2.3.7	Результаты расчета для системы «бензиламин +C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ».....	193
3.2.3.8	Результаты расчета для системы «CO <sub>2</sub> + анилин».....	194
3.2.3.9	Результаты расчета для систем «CO <sub>2</sub> - о-толуидин» и «пропан - о-толуидин».....	196
3.2.3.10	Результаты расчета для системы «CO <sub>2</sub> + пиридин».....	199
3.3	Реализация СКФ экстракционного метода выделения углеводородов из АСПО .....	204
3.4	Вязкость и плотность АСПО.....	209
3.4.1	Плотность АСПО.....	209
3.4.2	Вязкость АСПО.....	212
	Выводы по третьей главе.....	219
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССА ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА СКФ		

	АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ.....	219
4.1	Физико-химические свойства объектов исследования.....	220
4.2	Смешение термодинамически несовместимых сополимера этилена с винилацетатом и поликарбоната в процессе диспергирования по методу SEDS.....	221
4.3	Смешение термодинамически несовместимых поликарбоната и полиэтилена высокого давления в процессе диспергирования по методу SEDS.....	239
4.4	Смешение термодинамически несовместимых поливинилхлорида и полиэтилена высокого давления в процессе диспергирования по методу SEDS.....	252
4.5	Смешение термодинамически несовместимых сополимера этилена с винилацетатом и бутадиен-нитрильного каучука в процессе диспергирования по методу SEDS.....	261
4.6	Получение композиционного материала из термодинамически несовместимых полимеров поликарбоната и полиэтилентерефталата в процессе диспергирования по методу SEDS.....	268
4.7	Смешение термодинамически несовместимых ПЭНД и СКЭПТ в процессе диспергирования по методу SEDS.....	274
4.8	Смешение термодинамически несовместимых полипропилена и синтетического каучука этилен-пропиленовый тройной в процессе диспергирования по методу SEDS.....	280
4.9	Теплофизические свойства систем участвующих в процессе диспергирования.....	287
4.9.1	Энтальпия смешения и теплоемкости систем участвующих в процессе совместного диспергирования поликарбоната и СЭВА.....	288
4.9.2	Энтальпия смешения и теплоемкости систем участвующих в процессе совместного диспергирования поликарбоната и	

	полиэтилена.....	292
4.9.3	Энтальпии смешения и теплоемкости систем участвующих в процессе совместного диспергирования полипропилена и СКЭПТ.....	295
4.10	Теплопроводность полученных образцов полимерных композитов методом SEDS.....	300
4.11	Математическое моделирование процесса диспергирования полимеров по методу SEDS.....	302
4.12	Обобщенная схема по подбору оптимального потенциального экстрагента в процессе СКФ экстракции и растворителя в процессе СКФ диспергирования.....	309
	Выводы по четвертой главе.....	311
	Заключение.....	313
	Список литературы.....	318

## Список принятых сокращений и условных обозначений

- АСМ – атомно-силовая микроскопия;
- АСПО – асфальтосмолопарафиновые отложения;
- ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия;
- ПК – поликарбонат;
- ПП – полипропилен;
- ПЭ – полиэтилен;
- СЭВА – сополимер этилена с винилацетатом;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- СК – сверхкритический;
- СКФ – сверхкритический флюид;
- СКФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция;
- ТГА – термогравиметрический анализ;
- УС – уравнение состояния;
- $T_{кр}$  – критическая температура;
- $P_{кр}$  – критическое давление;
- $\rho_{кр}$  – критическая плотность;
- $T_{п}$  – температура плавления;
- КТ – критическая точка;
- LV – жидкость-пар;
- L-L-V – жидкость-жидкость-пар;
- у – растворимость;
- $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость;
- M – молярная масса;
- m – массовая доля;
- $\rho$  – плотность;
- x – мольная доля;
- $\nu$  – кинематический коэффициент вязкости;
- $\eta$  – динамический коэффициент вязкости;
- $C_p$  – изобарная теплоёмкость.

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Сверхкритические флюиды (СКФ) представляют собой область науки, вызывающую огромный интерес в различных научных дисциплинах: геологии, минералогии, химии, нефтегазовой промышленности, материаловедении, астрономии, а также в области разработки инновационных технологий разделения смесей. Ведущие отрасли современной промышленности также продолжают широко использовать критические аномалии термодинамических и транспортных свойств веществ в суб- и сверхкритических флюидах для повышения эффективности технологических процессов. В настоящее время технологии, основанные на использовании СКФ сред в качестве растворителей и реакционных сред в нефтепереработке и полимерной химии, стали особенно актуальными.

СКФ являются предметом растущего научного интереса в нефтехимической отрасли ввиду их решающей роли из-за появления новых технологических методов для экологически безопасного уничтожения токсичных и опасных отходов.

Необычные критические аномалии СКФ делают их уникальными для использования и в области полимерной химии. СКФ позволяет эффективно управлять процессами полимеризации, деполимеризации и смешения. Это открывает новые возможности для создания материалов с улучшенными характеристиками, такими как повышенная прочность, устойчивость к внешним воздействиям и улучшенные механические свойства. Таким образом, СКФ становятся важным инструментом для разработки инновационных полимерных материалов.

Для более глубокого представления механизма вышеназванных процессов, происходящих с участием СКФ, необходимо знание природы фазовых превращений и структурных изменений в суб- и в сверхкритических флюидах на микроскопическом уровне. Понимание природы фазовых превращений в сверхкритических флюидах на сегодняшний день является актуальной задачей в области физической химии фазовых переходов в конденсированных средах. Точное определение положения критической точки

(КТ) флюидов и его свойств важно и для точного предсказания и построения фазовой диаграммы, так как КТ является ключевой точкой в фазовой диаграмме и определяет положение верхней границы линии, разделяющей одно- и двухфазное состояние системы. Это особенно важно для бинарных систем, где положение КТ позволяет оценить границы ретроградной области и соответственно определить подходящие эксплуатационные условия (параметры) для сверхкритических технологических процессов, в том числе для процессов СКФ экстракции и диспергирования.

**Степень научной разработанности проблемы.** Первые исследования сверхкритического состояния вещества начались с наблюдения Каньяра де ла Тура в 1822 году. Он обнаружил, что при достижении определенной температуры звуковые и световые волны исчезают при переходе через фазовую границу. Это явление получило название критической опалесценции. Позднее Д. И. Менделеев обозначил эту точку как температуру абсолютного кипения, а Т. Эндрюс ввел термин «сверхкритический флюид».

Исследования в этом направлении велись и ведутся в ряде научно-образовательных учреждениях нашей страны (ОИВТ РАН, ИХР РАН, Институт теплофизики имени С.С. Кутателадзе СО РАН, Институт теплофизики УрО РАН, Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН, СПбГУ, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, КНИТУ, МГУ, ДГУ, КФУ и др.). Большой вклад в области исследования термодинамических и теплофизических свойств веществ в околокритической и критической областях состояния вещества внесли А.Г. Усманов, Х.И. Амирханов, М.Ш. Гитерман, А.В. Воронель, А.М. Сирота, Б.А. Григорьев, И.М. Абдулагатов, А.А. Герасимов, V.Le Neindre, R. Tufeu, М.А. Анисимов, С.Б. Киселев, М.Г. Киселев, С.В. Станкус, А.И. Викторов, Ф.М. Гумеров, И.С. Александров и др.

Однако многие фундаментальные вопросы термодинамического поведения СКФ сред на молекулярном уровне до сих пор остаются невыясненными. Например, не вполне понятна физическая природа и механизм перехода системы из «газоподобного» в «жидкоподобное» состояние в СКФ. До сих пор существует недостаток данных по фазовому равновесию бинарных

и многокомпонентных систем и их теплофизических свойств в околокритической и критической областях. Решение многих фундаментальных вопросов сверхкритического состояния флюидов позволит значительно повысить их эффективность для многих практических задач.

**Целью диссертационной работы** является установление термодинамических и теплофизических свойств бинарных и тройных систем, участвующих в процессах экстракции углеводородов и диспергирования полимерных смесей в сверхкритических флюидных условиях, с последующим их использованием для разработки научных основ этих процессов и их практической реализации.

**Задачи, решаемые для достижения поставленной цели:**

1. Разработка новых методов исследования комплекса термодинамических и теплофизических свойств систем, участвующих в процессах СКФ диспергирования и СКФ экстракции углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) с целью снижения неопределенности измерения и создания базы экспериментальных установок, реализующих эти методы исследования, в том числе, с использованием цифровых систем сбора и обработки первичных экспериментальных данных.

2. Исследование и расширение базы экспериментальных данных о фазовых равновесиях в бинарных и тройных системах, одним из компонентов которых является СКФ среда ( $\text{CO}_2$ , пропан и пропан-бутан) в широком интервале температур и давлений, а также определение критических параметров смеси ( $T_{\text{кр}}$ ,  $P_{\text{кр}}$ , критическая концентрация компонентов смеси) и установление принадлежности фазовых диаграмм исследованных систем к типу диаграмм по известной классификации Скотта и Коненбурга.

3. Математическое описание результатов исследования фазовых равновесий.

4. Экспериментальное исследование и расчет теплофизических свойств бинарных систем, участвующих в процессах СКФ диспергирования и СКФ экстракции.

5. Установление предпочтительности использования СКФ или жидкостного экстракционных процессов применительно к процессам утилизации АСПО в зависимости от типа фазовых диаграмм «извлекаемая компонента-экстрагент».

6. Исследование кинетики экстракционного процесса выделения углеводородов из АСПО в широком диапазоне изменения температур и давлений.

7. Исследование процесса совместной кристаллизации полимерных смесей в рамках метода SEDS (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids – усиленное диспергирование растворов сверхкритическими флюидами).

8. Математическое моделирование процесса диспергирования полимеров методом SEDS.

9. Обобщение и разработка алгоритма подбора оптимального потенциального экстрагента в процессах СКФ экстракции и диспергирования.

#### **Научная новизна.**

1. Для достижения поставленной в работе цели впервые получены следующие экспериментальные данные:

- фазовое равновесие бинарных и тройных систем: «СО<sub>2</sub> – н-тетрадекан», «пропан / н-бутан – н-тетрадекан», «октадекан – пропан / н-бутан», «пропан – гексадекан», «пропан / н-бутан – н-гексадекан», «СО<sub>2</sub> – н-трикозан», «пропан / н-бутан – н-тетракозан», «пропан / н-бутан – н-тетрадекан», «пропан – фенол», «пропан / н-бутан – бифенил», «СО<sub>2</sub> – этилбензол», «пропан – этилбензол», «пропан – этилбензол», «СО<sub>2</sub> – анилин», «пропан – анилин», «СО<sub>2</sub> – о-толуидин», «пропан – о-толуидин», «СО<sub>2</sub> – пиридин», «СО<sub>2</sub> – толуол/дихлорметан», СО<sub>2</sub> – (N-метилпирролидон/хлороформ = 1 / 1), «СО<sub>2</sub> – толуол / хлороформ». Установлены критические параметры (давление, температура и состав) и принадлежность фазовых диаграмм исследованных систем к типу диаграмм по известной классификации Скотта и Коненбурга;

- изобарная теплоемкость полимеров и их смесей: СЭВА113 (сополимер этилена с винилацетатом), «СК СО<sub>2</sub> – толуол – СЭВА-113»; «СК СО<sub>2</sub> – толуол – СЭВА-113»; «СК СО<sub>2</sub> – ПК (поликарбонат)», «СК СО<sub>2</sub> – ПП

(полипропилен)»; «(ПП- СКЭПТ (синтетический каучук этилен-пропиленовый тройной)) – толуол – СК CO<sub>2</sub>», «СК CO<sub>2</sub> – (ПК-010U и ПЭ 5118 QM (полиэтилен) в растворе толуол / хлороформ)»;

- молярная энтальпия смешения смесей: «СК CO<sub>2</sub> – толуол – СЭВА-113»; «ПП – СКЭПТ – толуол»; «СК CO<sub>2</sub> – полипропилен»; СКCO<sub>2</sub> – (PC-010Uи ПЭ 5118 QM в растворе толуол / хлороформ)»;

- теплота плавления смесей полимеров, полученных при разных давлениях и температурах методом SEDS и традиционным методом (смешением в расплаве);

- коэффициенты теплопроводности образцов полимерных композитов, полученных при разных давлениях и температурах методом SEDS.

2. Проведено описание полученных экспериментальных данных по фазовому равновесию с использованием уравнений состояния Пенга-Робинсона, PC-SAFT и CP-PC-SAFT.

3. Впервые, с использованием параметра Кричевского, получены расчетные значения парциальной молярной изобарной теплоемкости, молярного объема, энтальпии, критической плотности и размера кластера смеси в зависимости от плотности СКФ растворителя для систем: «CO<sub>2</sub> – н-тетрадекана», «CO<sub>2</sub> – н-трикозан», «пропан – фенол», «пропан – этилбензол», «пропан – о-толуидин».

4. Впервые реализован процесс очистки скважин от АСПО с использованием СКФЭ процесса с использованием различных экстрагентов в жидкофазном и сверхкритическом флюидном состояниях. Установлены оптимальные растворители и термодинамические параметры проведения процесса.

5. Определены кинетические характеристики выделения углеводородов из АСПО с использованием СК пропан/бутанового экстракционного процесса.

6. Получены новые данные по реологическим свойствам АСПО в интервале температур  $T = (293 - 373)$  К при атмосферном давлении.

7. Впервые, с использованием метода СКФ диспергирования в модификации SEDS, осуществлено смешение полярных и неполярных

полимеров: поливинилхлорид (ПВХ) и линейный полиэтилен высокого давления (ЛПЭВД); СЭВА и ПК, СЭВА и бутадиен-нитрильный каучука (СКН), ПК и ЛПЭВД, полиэтилен низкого давления (ПЭНД) и СКЭПТ, ПП и СКЭПТ. Установлено характер влияния термодинамических условий осуществления процесса на физико-механические показатели и морфологию композиций.

8. Осуществлено моделирование процесса диспергирования полимеров по методу SEDS.

9. Разработан впервые алгоритм подбора оптимального потенциального экстрагента в процессах СКФ экстракции и диспергирования.

10. Разработана база данных по фазовому равновесию в бинарных системах «пар-жидкость» (Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2025621810 от 22.04.2025).

11. Разработана авторская модификация способа измерения растворимости вещества в растворителе, находящемся в сверхкритическом флюидном состоянии, обладающая патентной новизной (патент на изобретение РФ № 2703613).

12. Разработана ячейка для исследования фазового равновесия в системе газ-жидкость (варианты), обладающая патентной новизной (патент на изобретение РФ № 2751301). Предложено два варианта способа измерения в одном эксперименте взаимно согласованных значений растворимости и плотности с неопределенностью соответственно 6-10% и  $\pm 0,00002 \text{ м}^3/\text{кг}$ .

13. Разработан способ определения теплофизических свойств веществ в области фазовых переходов (патент на изобретение РФ №2830045). На основе импульсно нагреваемого зонда с использованием цифровых систем сбора и обработки первичных экспериментальных данных в одном эксперименте получают взаимосвязанные значения коэффициента теплопроводности, теплоты фазового перехода и температуры перехода с неопределенностью соответственно 1%, 2,7% и  $\pm 0,2 \text{ К}$ .

14. Разработан способ определения теплофизических свойств веществ при химической реакции (патент на изобретение РФ № 2841507). На основе

импульсно нагреваемого зонда с использованием цифровых систем сбора и обработки первичных экспериментальных данных в одном эксперименте получают взаимосвязанные значения коэффициента теплопроводности и теплоты химической реакции или адсорбции с неопределенностью соответственно 1% и 2,7%.

15. Разработан способ изготовления полимерной композиции по методу SEDS, обладающий патентной новизной (патент на изобретение РФ №2789615).

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам и кинетическим характеристикам систем, участвующих в процессах СКФ диспергирования и СКФ экстракции, формируют профильный сегмент общей базы данных в области физической химии. Вышеотмеченные данные в сочетании с результатами осуществления самих процессов диспергирования и экстракции необходимы на этапах моделирования, оптимизации и масштабирования разрабатываемых инновационных технологий.

Рассматриваемая работа замыкает цикл исследований по направлению «Термодинамические и теплофизические основы процессов диспергирования и экстракции с использованием сверхкритических флюидных сред» и является хорошей методологической основой для разработки технологий на основе подобных процессов, предполагаемых к проведению в сверхкритических флюидных условиях.

Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам систем, участвующих в процессе СКФ экстракции углеводородов из АСПО, а также технико-технологические решения самого процесса интегрированы в базу данных ОАО «Татнефтехиминвест-Холдинг». Результаты исследования процесса смешения полимеров внесены в базу данных ПАО «Казаньоргсинтез».

**Методология и методы исследований.** Используются современные методы экспериментального и теоретического исследования термодинамических свойств веществ; теплофизических свойств бинарных и тройных систем; растворимости веществ в СКФ средах; совместной кристаллизации полимерных смесей в процессе диспергирования по методу

СКФ антирастворителя; физико-химических свойств новых полимерных композитов; СКФ экстракции углеводов; кинетики экстракционного процесса.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Методы измерения теплофизических и термодинамических свойств, расширяющие возможности экспериментальных исследований в области диспергирования и экстракции.

2. База экспериментальных данных о фазовых равновесиях в бинарных и тройных системах и теплофизические свойства термодинамических систем в процессах диспергирования и экстракции, включая системы «CO<sub>2</sub> - углеводороды парафинового ряда», «CO<sub>2</sub> - ароматический углеводород», «CO<sub>2</sub> - растворы полимеров», «пропан - углеводороды парафинового ряда», «пропан - ароматический углеводород», «пропан/н-бутан - углеводороды парафинового ряда», «пропан/н-бутан - ароматический углеводород».

3. Результаты математического описания фазовых равновесий с использованием уравнений состояния Пенга–Робинсона, PC-SAFT и CP-PC-SAFT, адекватно описывающие экспериментальные данные.

4. Расчетные параметры термодинамических свойств смесей в сверхкритических флюидных растворителях, включая парциальную молярную изобарную теплоемкость, молярный объем, энтальпию, критическую плотность и размер кластера.

5. Зависимость выхода углеводов из АСПО от термодинамических условий (температура и давление) и природы растворителя в процессе сверхкритической флюидной экстракции.

6. Кинетические характеристики выделения углеводов из АСПО в сверхкритическом пропан/бутановом экстракционном процессе.

7. Зависимость реологических свойств (вязкость и плотность) АСПО от температуры при атмосферном давлении.

8. Способ изготовления полимерной композиции по методу SEDS.

9. Зависимость физико-химических свойств и морфологии композиций полярных и неполярных полимеров от термодинамических условий осуществления сверхкритического флюидного диспергирования.

10. Математическая модель процесса диспергирования полимеров методом SEDS, подтвердившая эффективность метода для получения высокодисперсных полимерных композиций.

11. Алгоритм подбора оптимального потенциального экстрагента в процессах СКФ экстракции и диспергирования.

**Достоверность и обоснованность результатов** подтверждается соблюдением фундаментальных законов термодинамики, тепло- и массообмена, использованием общепринятых методов экспериментальных исследований, согласованностью полученных экспериментальных данных с литературными и расчетом неопределенности результатов измерений.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: V конференция молодых ученых РФ «СКФ технологии в решении экологических проблем» (с. Соловки, Архангельская область, 2014); XIV Российская конференция по ТФС веществ (г. Казань, 2014); Научно-практическая конференция «СКФ: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Зеленоградск, 2015; г. Сочи, 2017; г. Новосибирск, 2021, г. Тверь, 2023); Конференция молодых ученых РФ «СКФ технологии в решении экологических проблем: создание перспективных материалов». (г. Архангельск. 2016, 2020, 2022; Барнаул, 2018); Всероссийская научно-практическая конференция «Экология, ресурсосбережение и охрана окружающей среды на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки» (г. Нижнекамск, 2017); VII Российская научно-техническая студенческая конференция «Интенсификация тепло-массообменных процессов в химической технологии» (г. Казань, 2020); III международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (Москва, 2020); II научно-техническая конференция «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии» (г. Москва, 2020); 18th European Meeting on Supercritical Fluids (Бордо (Франция), 2021); Всероссийская

конференции «Сибирский теплофизический семинар» (г. Новосибирск, 2022, 2023); XI-й Международной научно-технической конференции «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы – 2022» (г. Казань, 2022); Международной научно-практической конференции (г. Петрозаводск, 2023); XVI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-16) (г. Махачкала, 2023); III Всероссийская научная конференция преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (г. Казань, 2023); 22nd European Conference on Thermophysical Properties (Венеция (Италия), 2023); XXIV Международная конференция по химической термодинамике в России (г. Иваново 2024).

**Личный вклад автора** состоит в постановке задач, выборе методов и разработке алгоритмов их решения, в непосредственном проведении экспериментальных и расчетно-теоретических исследований, обработке и анализе полученных результатов, установлении основных закономерностей и формулировке основных выводов диссертационной работы, подготовке публикаций.

**Публикации.** Результаты диссертационной работы изложены в 101 научном труде, в том числе – в 55 статьях в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по группе научных специальностей 1.4. Химические науки, в 6 статьях в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по другим группам научных специальностей, в 2 статьях в иных источниках; 1 монографии и 29 тезисах докладов на конференциях различного уровня. Зарегистрировано 5 патентов на изобретение, 2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ и 1 свидетельство о государственной регистрации базы данных.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы из 410 наименований. Диссертационная работа изложена на 365 страницах машинописного текста, включая 45 таблиц и 204 рисунка.

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «КНИТУ» при финансовой поддержке Минобрнауки России (гос. задания от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007)) и РНФ (соглашения № 22-79-10129 и № 19-73-10029), гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях РТ в рамках Государственной программы РТ «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан».

# ГЛАВА 1 КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Рассмотрим современное состояние проблемы описания поведения вблизи СКФ на основе флуктационной теории критических явлений, в частности, проблемы кроссоверного описания критического поведения термодинамических и транспортных свойств СКФ, т.е. кроссоверного уравнения состояния (УС) и кроссоверные динамические явления [1]. Особое место занимает интерпретация сверхкритических фазовых переходов с точки зрения кроссоверной теории критических явлений, влияния крупномасштабных флуктуаций на поведения термодинамических и транспортных свойств СКФ. В литературе имеются много обзоров и публикаций, посвященных проблеме кроссоверного УС СКФ в широкой окрестности КТ, в частности, серия работ проф. Jan и Anneke Sengers, и соав. [2-5], проф. Kiselev и соав. [6-8], проф. Anisimov и соав. [9-11] и других.

## 1.1. Принцип универсальности критических явлений

В конце 19 столетия стало ясно, что критические показатели чистых веществ не согласуются с классическими представлениями о природе критических явлений. Например, кривая сосуществования жидкость – газ не является квадратичным, т.е. критический показатель  $\beta = 0.5$  ( $t \propto \Delta\rho^2$ ), а имеет явно кубический вид  $\beta \approx 0.3$  ( $t \propto \Delta\rho^3$ ), или показатель изотермической сжимаемости  $\gamma = 1$  ( $\bar{\chi}_T \propto \frac{1}{a_0} t^{-1}$ ), а не  $\gamma \approx 1.24$ , критическая изотерма имеет кубическое поведение  $\delta = 3$  ( $\Delta P \propto (1/3!) u_0 \Delta\rho^3 + \dots$ ), хотя эксперимент показывает, что  $\delta \approx 4.8$ , даже при грубом описании. Однако, сильным толчком для неклассического описания критических явлений были уникальные эксперименты по измерению изохорной теплоемкости вблизи КТ, где впервые были экспериментально обнаружены сингулярности (слабую расходимость)

$C_V \propto t^{-\alpha}$  в КТ с значением критического показателя порядка  $\alpha \approx 0.11$ , а не  $C_V \propto \text{constant} (\alpha \approx 0)$  по классическим представлениям [12] (рис.1.1).

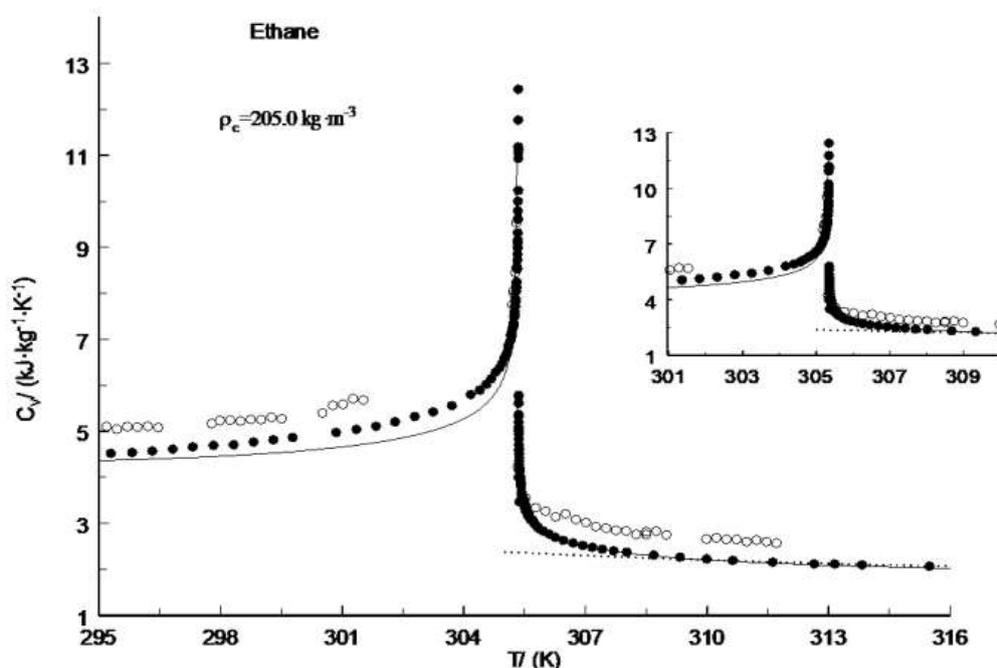


Рисунок 1.1 – Экспериментально наблюдаемые критические аномалии изохорной теплоемкости молекулярных жидкостей [13-15]

Полученные на основе флуктуационной (скейлинговой) теории критических явлений строгие результаты и их микроскопические обоснования позволяют описать критические явления на основе принципа универсальности. Согласно принципу универсальности критического поведения вещества, микроскопическая структура флюида и детали межмолекулярных взаимодействий становятся не существенным в окрестности критической точки [16-20]. Как известно, поведение всех термодинамических и транспортных свойства флюидов вблизи КТ определяются корреляционной длиной ( $\xi$ ) крупномасштабных флуктуаций параметра порядка ( $\Delta\rho$ ), которая расходиться в КТ как  $\xi \propto (T - T_c)^{-\nu} \rightarrow \infty$ , где  $\nu = 0.67$  универсальный критический показатель. Соответственно, все термодинамические и транспортные свойства флюидов в КТ становится бесконечным, так как

$$C_p \propto \xi^{2-z}, \alpha_p \propto \xi^{\gamma/\nu}, C_p - C_v \propto \xi^{\gamma/\nu}, \eta \propto \xi^z, \Delta_c \lambda \propto \xi^{1-z-\eta} \rightarrow \infty,$$

или обращаются в нуль  $\Delta_c D \propto \xi^{-1-\eta}$  и  $W \propto \xi^{-\gamma/2\nu} \rightarrow 0$  [12]. Так как размеры флуктуаций параметра порядка становятся намного больше, чем микроскопические масштабы, например, характерное расстояние межмолекулярных взаимодействий,  $\xi \gg r_0$ , следовательно, свойства флюидов вблизи КТ независят от деталей межмолекулярных взаимодействий и полностью определяются только пространственным распределением критических флуктуаций параметра порядка, т.е. корреляционным радиусом,  $\xi$ . Это приводит к универсальности в поведении термодинамических свойств веществ вблизи КТ, т.е. независимости критических показателей от природы флюида- жидкости, металлы, электролиты, и т.д. Это делает неприменимыми классические методы описания критического поведения веществ на основе последовательного учета двух-, трех- и многочастичных взаимодействий между молекулами.

Когда флюид в околоскритической области (не строго в самой КТ), то  $\xi \neq \infty$ , но корреляционный радиус все еще достаточно большой по сравнению с характерным межмолекулярным расстоянием. Следовательно, вклад критических флуктуаций на аномальное увеличение термодинамических величин флюида все еще ощутимый в довольно широкой области вокруг КТ. Околоскритическая область по температуре и плотности довольно широкая [21, 22], так как изотермическая сжимаемость  $K_T$ , которая определяет значение корреляционного радиуса,  $\xi \propto \rho K_T^{1/2}$ , проявляет критическое возрастание термодинамических и транспортных свойств флюидов в довольно широкой области параметров состояния. Эта область называется расширенной или глобальной критической областью [23]. Следовательно, возникает принципиальная возможность распространить принцип универсальности на всю глобальную критическую область. В работах [24-27] впервые была выдвинута идея о модификации классических УС и объединить их с неклассическим (скейлинговым) поведением флюидов вблизи КТ. Такой

подход позволяет трансформировать классическое УС, которое справедливо далеко от КТ, где проявляется регулярное поведение (влияние флуктуации пренебрежимо мало) термодинамических свойств, в УС, которое передает все сингулярные особенности критической области в виде скейлинговых степенных законов с универсальными критическими показателями.

Современные достижения в области неклассической (скейлинговой) теории критических явлений [28-35] и ее экспериментальное подтверждение [34-54] позволило принципиально по новому рассмотреть проблему скейлингового УС вблизи сверхкритических флюидов для точного и универсального описания всех экспериментально наблюдаемых критических аномалий термодинамических свойств флюидов [55-59]) в широкой окрестности КТ, т.е., разработка глобального УС флюидов в критической и сверхкритической областях. Важный вклад в экспериментальном исследовании и теоретическом описании неклассического поведения флюидов вблизи КТ внесли Российские [6-8, 55-59 и др.] и зарубежные ученые [2-4, 18-20 и др.]. Кроссоверный подход к решению проблемы УС в глобальной критической области позволяет описать термодинамическое поведение вблизи сверхкритических флюидов и точно передать все особенности изменения их структурных свойств. Однако, как было отмечено выше, до сих пор нет достаточно глубокого понимания на микроскопическом уровне природы сверхкритических фазовых превращений, которые вызывают необычное термодинамическое поведение.

На основе выше сказанного, на термодинамической поверхности чистых веществ можно выделить две области, где поведение свойств веществ сильно отличаются:

(1) Критическая область, где изотермическая сжимаемость высокая ( $K_T \rightarrow \infty$  при приближении к КТ) или, так называемая область с сильно развитой флуктуацией параметра порядка,  $\langle (N - \bar{N}) \rangle \propto \rho K_T^{1/2} \gg r_0$ , где  $\Delta N = (N - \bar{N})$ ,  $N$  число частиц в объеме  $V$ ,  $\bar{N}$  среднее число частиц в объеме  $V$ . При приближении к КТ  $\langle (N - \bar{N})^2 \rangle \rightarrow \infty$ , так как  $\xi \propto \rho K_T^{1/2} \gg r_0$ . Средний квадрат флуктуаций числа частиц

в объеме  $V$ ,  $\frac{\langle(N-\bar{N})^2\rangle}{N} \propto Z^2 \left(\frac{N}{V}\right) K_T k_B T$ , т.к.  $K_T \rightarrow \infty$ ,  $\frac{\langle(N-\bar{N})^2\rangle}{N} \propto \xi^{\gamma/\nu} \rightarrow \infty$ , где  $\xi$  имеет степенную расходимость  $\xi = \xi_0 t^{-\nu}$  (см. ниже). Очевидно, сингулярность корреляционного радиуса  $\xi$  в КТ и связанных с ним других термодинамических функций (см. выше), определяются с расходимостью изотермической сжимаемости,  $K_T \rightarrow \infty$ , т.е., критические явления возникают в системах с высокой изотермической сжимаемостью. Таким образом, в этой области корреляционный радиус ( $\xi$ ) критических флуктуацией становится бесконечным ( $\xi \rightarrow \infty$ ), т.е. имеет дальнедействующий характер, и термодинамическое поведение системы хорошо описывается неклассическим не аналитическим в КТ УС, (скейлинговой теорией, см. ниже);

(2) Регулярная область, где изотермическая сжимаемость  $K_T$  низкая. Эта область хорошо описывается классическими УС типа разложение Ландау для свободной энергии

$$\frac{A}{P_c V} = -P_0(T) + g_0(T)\Delta\rho + \frac{1}{2}a_0 t \Delta\rho^2 + \left(\frac{1}{4!}\right)u_0 \Delta\rho^4 + \dots \quad (1.1)$$

или для давления

$$\Delta P = \alpha_0 t + a_0 t \Delta\rho + (1/3!)u_0 \Delta\rho^3 + \dots \quad , \quad (1.2)$$

где  $\alpha_0 = 4$ ;  $a_0 = 6$ ;  $u_0 = 9$ ;  $t = \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)$  и  $\Delta\rho = \left(\frac{\rho-\rho_c}{\rho_c}\right)$  приведенные разности температур и плотностей, соответственно;  $T_c$  и  $\rho_c$  критическая температура и плотность, соответственно. Очевидно, что вдоль критической изотермы,  $t=0$ , давление  $\Delta P \approx (1/3!)u_0 \Delta\rho^3 + \dots$  имеет кубический вид,  $\Delta\rho = \pm \left(\frac{6a_0}{u_0}\right)^{1/2} t^{1/2}$ ,  $\bar{\chi}_T = \frac{1}{a_0} t^{-1}$  подобно модели Ван-дер-Ваальса (теория среднего поля [27]). Изохорная теплоемкость при этом остается конечной в критической точке  $C_v \propto t^{-\alpha}$ , где  $\alpha=0$ . Существуют и другие типы теоретически обоснованных аналитических в КТ УС, как например, вириальное разложение

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3 + \dots \quad (1.3)$$

где вириальные коэффициенты  $B(T)$ ,  $C(T)$ , и  $D(T)$  непосредственно связаны с потенциалом межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, классическая теория среднего поля предполагает, что УС флюидов остается аналитической в КТ. Очевидно, физически обоснованное УС, описывающая глобальную критическую область, должно охватить обе области –регулярную, вдали от флуктуационной области (КТ) и флуктуационную, вблизи КТ, т.е. учесть особенности термодинамического поведения флюида в обеих областях. Следовательно, для описания термодинамических свойств флюидов в широком диапазоне температур и давлений вокруг КТ, необходимо кроссоверное УС (кроссоверная функция), которое плавно переходит из неклассической флуктуационной (критической, скейлинговой) области в регулярную (теорию среднего поля), т.е., кроссоверная функция плавно переводит (трансформирует) классическое поведение флюида далеко от КТ в неклассическое вблизи КТ. Причем, при таком переходе скейлинговые части всех термодинамических и транспортных свойств должны удовлетворять асимптотическим степенным законам, предсказываемых масштабной теорией критических явлений (скейлинга), а регулярная часть в теоретически обоснованные УС классической теории (в разложение Ландау ур. 1.1 или 1.2) или вириальное разложение, ур. 1.3, например). Кроссоверный подход к проблеме УС, основанное на флуктуационной теории фазовых переходов и критических явлений позволяет по-новому интерпретировать физические основы сверхкритических фазовых превращений, и термодинамические и структурные свойства СКФ.

Термодинамика фазовых переходов достаточно хорошо описывается классической теорией Ландау [60]. Согласно теории Ландау (теория среднего поля), УС представляет собой разложение термодинамического потенциала в ряд по степеням параметра порядка, приведенной разности плотностей,  $\Delta\rho$ , в случае чистых веществ (ур. 1.2). Приближение Ландау справедливо лишь для системы с дальнедействующим потенциалом взаимодействия в области температур

$$1 \gg t \gg Gi = \left( \frac{\bar{r}}{r_0} \right)^6, \quad (1.4)$$

где  $\bar{r}$  среднее расстояние между частицами,  $r_0$  радиус прямого межмолекулярного взаимодействия,  $Gi$  число Гинзбурга, и  $t$  приведенная разность температур.

Теория Ландау не применим в области температур  $t \ll Gi$ , то есть в области, где сильно развиты флуктуации параметра порядка  $\Delta\rho$  (в критической области). В системах, где преобладают дальнедействующий потенциал взаимодействия, например Кулоновские,  $\phi_c(r) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{r}$ , очевидно реализуется классическое поведение термодинамических функций вблизи КТ. Сегодня нет сомнений в том, что системы с сильно развитой флуктуацией, достаточно хорошо описываются масштабной гипотезой [61, 62], которая в дальнейшем получила строгое теоретическое обоснование [63, 64] и подтверждена многочисленными экспериментами [37-52].

## 1.2 Основные положения флуктационной (скейлинговой) теории критических явлений. Гипотеза масштабной инвариантности

Согласно теории скейлинга [19, 65] термодинамический потенциал  $h_3$  (независимое «скейлинговое поле») становится обобщенной однородной функцией своих двух независимых скейлинговых полей  $h_1$  и  $h_2$

$$h_3 = |h_2|^{2-\alpha} f^\pm \left( \frac{h_1}{|h_2|^{2-\alpha-\beta}} \right), \quad (1.5)$$

где  $h_1 = \Delta\mu$ ,  $h_2 = \Delta T$ , и  $h_3 = \Delta P$ . Скейлинговая функция  $f(h_1, h_2)$  универсальна с двумя системно-зависимыми критическими амплитудами асимптотических степенных законов (ур. 1.8-1.18). Выражение (1.5) для свободной энергии имеет вид

$$\frac{F(\rho, T)}{|\Delta T|^{2-\alpha}} = f_0 \left( \frac{\Delta\rho}{\Delta T^\beta} \right) \quad (1.6)$$

Из этого выражения вытекает следующее УС

$$\frac{\Delta\bar{\mu}(\rho, T)}{D\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1}} = f\left(\frac{\Delta T}{\Delta\rho^{1/\beta}}\right), \quad (1.7)$$

где  $f\left(\frac{\Delta T}{\Delta\rho^{1/\beta}}\right)$  универсальная однородная функция от скейлинговой переменной  $x = \frac{\Delta T}{\Delta\rho^{1/\beta}}$ , которая зависит от обеих термодинамических переменных ( $T$  и  $\rho$ ). Очевидно, что для критической изотермы  $x=0$ , для критической изохоры  $x=\infty$ , и на кривой сосуществования жидкость–газ  $f_0(x=-x_0)=0$ , где  $x=-x_0=-B_0^{-1/\beta}$  и  $B_0$  асимптотическая критическая амплитуда кривой сосуществования жидкость–пар (см. ниже ур. 1.11). Все остальные термодинамические функции могут быть выражены через функции  $f(x)$  и  $f_0(x)$ . К сожалению, теория скейлинга не предсказывает явный вид функции  $f(x)$ , а дает лишь значения в асимптотической окрестности КТ вдоль выделенных линиях на термодинамической поверхности (критической изохоры, критической изотермы и кривой сосуществования фаз). Фишер [66] сформулировал основные требования (свойства) этой функции  $f(x)$ , например,  $f(x=0)=1$ , то есть вдоль критической изотермы  $\Delta\bar{\mu}(\rho, T)$  переходит в степенной закон скейлинговой теории.

Согласно основным положениям масштабной (флуктуационной) теории критических явлений, в асимптотической вблизи КТ, все термодинамические и транспортные свойства флюидов, описываются простыми степенными законами с универсальными критическими показателями [67] (иррациональные константы,  $\alpha=0.110$ ,  $\beta=0.326$ ,  $\gamma=1.239$ ,  $\delta=4.801$ ,  $\nu=0.63$  [5, 6] для неклассической теории и целочисленные значения,  $\alpha=0.0$ ,  $\beta=0.5$ ,  $\gamma=1.0$ ,  $\delta=3.0$ ,  $\nu=0.5$  для классической теории среднего поля, где  $\gamma=2-\alpha-2\beta$  или  $\beta(\delta-1)=\gamma$ ,  $\nu=(2-\alpha)/3$  [26,29]. В области, где справедливо соотношение  $t \ll Gi$  неклассические критические показатели переходят в значения, соответствующие классической теории (т.е. теории среднего поля).

### 1.3 Асимптотические поведения термодинамических свойств чистых веществ вблизи КТ. Степенные законы масштабной теории критических явлений

Согласно основной идее масштабной теории критических явлений, асимптотические поведения термодинамических функций вдоль критической изохоры ( $\Delta\rho=0$  и кривой сосуществования жидкость-газ,  $\Delta\rho=\Delta\rho_{cxc}$ ) как функция температуры описываются простыми степенными функциями [23]:

$$\bar{\chi}_T = \Gamma_0^\pm t^{-\gamma}, \quad (\Delta\rho=0, \quad t \geq 0, \quad \text{and} \quad \Delta\rho = \Delta\rho_{cxc}), \quad (1.8)$$

где  $\chi_T = \left( \frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_T = \rho \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T$  -восприимчивость,  $\bar{\chi}_T = \frac{RT_c}{\rho_c} \chi_T$ ,

$$\bar{C}_V = A_0^\pm t^{-\alpha}, \quad (\text{изохорная теплоемкость}), \quad \bar{C}_V = \left( \frac{\rho C_V}{\rho_c R} \right), \quad (1.9)$$

$$\Delta\mu = D_0 t^{2-\alpha}, \quad (\text{химический потенциал}), \quad \Delta\mu = \left( \frac{\mu}{RT_c} \right), \quad (1.10)$$

$$\Delta\rho = B_0 t^\beta, \quad (\text{плотность на кривой сосуществования жидкость-газ}), \quad (1.11)$$

$$\xi = \xi_0^\pm t^{-\nu}, \quad (\text{корреляционный радиус флуктуаций плотности}), \quad (1.12)$$

$$W = W_0^\pm t^{\alpha/2} \quad (\text{скорость распространения звука}). \quad (1.13)$$

А вдоль критической изотермы ( $\Delta T=0$ ), как функция плотности, асимптотические степенные законы имеют вид:

$$\bar{C}_V = A_0^\pm |\Delta\rho|^{-\alpha/\beta}, \quad (1.14)$$

$$\bar{\chi}_T = \Gamma_0^\pm |\Delta\rho|^{-\gamma/\beta}, \quad (1.15)$$

$$\Delta\bar{\mu} = D_0^\pm \Delta\rho |\Delta\rho|^{\delta-1}, \quad (1.16)$$

$$\xi = \xi_0^\pm |\Delta\rho|^{-\nu/\beta}, \quad (1.17)$$

$$W = W_0^\pm |\Delta\rho|^{\alpha/2\beta}, \quad (1.18)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \nu$  универсальные критические показатели и  $A_0^\pm, \Gamma_0^\pm, D_0, B_0, \xi_0^\pm, W_0^\pm$  не универсальные критические амплитуды соответствующих свойств,

которые определяются из экспериментальных данных. Однако, существуют ряд универсальных соотношений между критическими показателями  $\gamma = 2 - \alpha - 2\beta$  или  $\gamma = \beta(\delta - 1)$ ,  $\nu = (2 - \alpha)/3$  и критическими амплитудами. Только две из этих критических показателей и амплитуд независимы. Остальные могут быть предсказаны, используя эти универсальные соотношения.

Современная теория критических явлений не только точно предсказывает значения универсальных критических показателей  $\alpha=0.110$ ,  $\beta=0.326$ ,  $\gamma=1.239$ ,  $\delta=4.801$ , и  $\nu=0.63$  [68], и асимптотические поведения термодинамических величин ур. (8-18), но и позволяет сформулировать УС масштабной теории, которая при выполнении условий (4) переходит в УС теории среднего поля.

#### 1.4 Неасимптотические поправки к асимптотическим степенным законам.

##### Разложение Вегнера

Асимптотические степенные законы масштабной теории (1.8-1.18) применимы в очень узком интервале температур и плотностей (примерно в пределах  $t < 10^{-2}$ , или приблизительно 3-5 К от КТ), поэтому они не практичны, т.е., не могут быть использованы для описания экспериментальных данных. К сожалению, теория не может предсказать точно область применимости асимптотических законов (1.8)-(1.18). Более того, область вокруг критической точки (3-5 К), где эти асимптотические законы применимы, очень трудно для исследований, из-за ряда экспериментальных трудностей. Например, влияние гравитации из-за высокой сжимаемости (неоднородность плотности по высоте образца), очень долгие времена релаксации (время жизни флуктуаций) системы в КТ,  $\tau_c = \frac{\xi^2}{D} = \frac{6\pi\eta\xi^2}{kT} \propto t^{-(3\nu+\phi)} \rightarrow \infty$ , влияние малых примесей и ряд других технических трудностей. Это неизбежно приводит к большим погрешностям измеряемых величин в непосредственно вблизи КТ и соответственно к большим неопределенностям в определении асимптотических критических амплитуд ( $A_0^\pm$ ,  $\Gamma_0^\pm$ ,  $D_0$ ,  $B_0$ ,  $W_0^\pm$ ). Поэтому, для сравнения с реальным

экспериментом, очень важна учесть неасимптотические поправки к степенным законам (1.8-1.18), где могут быть получены надежные экспериментальные данные для определения физически (теоретически) важных критических амплитуд. На самом деле влияние критических флуктуаций на поведение термодинамических свойств проявляется в довольно широком диапазоне температур и плотностей (см. ниже). Вагнеровские [69-72] поправки позволяют значительно расширить область применимости асимптотических законов (1.8)-(1.18). Например, для теплоемкости, изотермической сжимаемости и плотности на кривой сосуществования фаз жидкость-газ разложение Вегнера имеет вид

$$\frac{C_V T_C}{VP_C} = \frac{A_0^+}{\alpha} t^{-\alpha} \left[ 1 + A_1^+ t^\Delta + A_2^+ |\Delta\rho|^{2\Delta} + \dots \right] - B_{cr}, \quad \text{для } \rho = \rho_C \quad (1.19)$$

$$\frac{C_V T_C}{VP_C} = \frac{A_0^+}{\alpha} |\Delta\rho|^{-\alpha/\beta} \left[ 1 + A_1^+ |\Delta\rho|^{\Delta/\beta} + A_2^+ |\Delta\rho|^{2\Delta/\beta} + \dots \right] \text{ для } T = T_C, \quad (1.20)$$

$$\frac{K_T T_C}{VP_C} = \frac{\Gamma_0^+}{\gamma} t^{-\gamma} \left[ 1 + \Gamma_1^+ t^\Delta + \Gamma_2^+ t^{2\Delta} + \dots \right], \quad \text{для } \rho = \rho_C \quad (1.21)$$

$$\frac{K_T T_C}{VP_C} = \Gamma_0^+ |\Delta\rho|^{-\gamma/\beta} \left[ 1 + \Gamma_1^+ |\Delta\rho|^{\Delta/\beta} + \Gamma_2^+ |\Delta\rho|^{2\Delta/\beta} + \dots \right] \text{ для } T = T_C, \quad (1.22)$$

$$\Delta\rho = B_0 t^\beta \left( 1 + B_1 t^\Delta + B_2 t^{2\Delta} + \dots \right) \text{ для кривой сосуществования жидкость-пар, } (1.23)$$

где универсальный неасимптотический критический показатель Вегнера равна  $\Delta = 0.51$ .

Хотя сами асимптотические критические амплитуды ( $A_0^\pm$ ,  $\Gamma_0^\pm$ ,  $D_0$ ,  $B_0$ ) степенных законов (1.8-1.13) не универсальны (т.е. индивидуальные характеристики флюида), но существует ряд комплексов (комбинаций) между ними, которые универсальны с точностью универсальности самих критических показателей ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , и  $\nu$ ). Благодаря этим универсальным соотношениям, любые две из этих критических амплитуд независимы, а остальные легко выражаются через них. Эти универсальные соотношения между критическими амплитудами точно предсказываются теорией и хорошо подтверждены экспериментом. Например, отношение критических амплитуд изохорной теплоемкости  $A_0^+$  вдоль критической изохоры со стороны однофазной области (

$T > T_c$ ) и  $A_0^-$  для двухфазной области ( $T < T_c$ ), есть величина универсальная и определяется через критические показатели как

$$\frac{A_0^-}{A_0^+} = \left[ \frac{(1-2\beta)}{(\gamma-1)} \right]^2 (b^2 - 1)^\alpha, \quad (1.24)$$

где  $b^2 = (\gamma - 2\beta) / \gamma(1 - 2\beta)$  универсальный параметр, определяемый через универсальные критические показатели. Аналогично, отношения критических амплитуд изотермической сжимаемости в однофазной области ( $T > T_c$ ) и вдоль линии насыщения ( $T < T_c$ ) определяется как

$$\frac{\Gamma_0^+}{\Gamma_0^-} = \frac{2}{(b^2 - 1)^{\gamma-1} [1 - b^2(1 - 2\beta)]}. \quad (1.25)$$

Из соотношений (1.24) и (1.25) следует, что, зная значения критических амплитуд  $A_0^-$  и  $\Gamma_0^-$  в области  $T < T_c$ , легко и точно можно рассчитать зная значений  $A_0^+$  и  $\Gamma_0^+$  в сверхкритической однофазной области ( $T > T_c$ ), т.е., рассчитать значения  $C_v$  и  $K_T$  в однофазной области вдоль критической изохоры,  $\rho = \rho_c$ , как функцию по температуре. Существуют и ряд других универсальных комбинаций между разнородными критическими амплитудами других термодинамических функций, так, например,

$$D_0 \Gamma_0^+ B_0^{\delta-1} = \frac{b^{\delta-3}}{(b^2 - 1)^{\gamma-1}}, \quad (1.26)$$

$$\frac{A_0^+ \Gamma_0^+}{B_0^2} = \left( \frac{\gamma - 2\beta - b^2 \alpha \gamma}{2b^2 \alpha} \right) (b^2 - 1)^{2\beta} \quad (1.27)$$

$$\xi_0 \left( \frac{\alpha A_0^+}{v_c} \right)^{1/3} = 0.266, \quad (1.28)$$

где  $v_c = N\rho_c$  молярный объем в критической точке и  $N$  число Авагадро. Универсальные комбинации (соотношения) между критическими амплитудами не зависят от природы вещества (жидкости, магнитные материалы, и т.д.). Эти универсальные комплексы критических амплитуд не только позволяют точно предсказать значения термодинамических функций в асимптотической окрестности КТ на основе минимума экспериментальных данных, но оценить взаимную согласованность независимых измерений различного рода

термодинамических свойств (теплоемкости,  $PVT$ , плотности на кривой сосуществования жидкость-газ). Значения универсальных комбинаций критических амплитуд, предсказываемой классической теорией среднего поля равны  $D_0\Gamma_0^+B_0^{\delta-1}=1$ ,  $\frac{\Gamma_0^+}{\Gamma_0^-}=2$ , и  $A_0^+\Gamma_0^+B_0^{-2}=0.5$  и сильно отличаются от предсказаний теории скейлинга (неклассических моделей) и эксперимента. Ниже приведены сопоставления предсказаний значений универсальных соотношений между асимптотическими критическими амплитудами различных теоретических моделей и экспериментом для бензола [73].

Таблица 2.1 – Значения универсальных соотношений между асимптотическими критическими амплитудами различных теоретических моделей и экспериментом для бензола [73]

Модели	$\alpha A_0^+\Gamma_0^+B_0^{-2}$	$D_0\Gamma_0^+B_0^{\delta-1}$	$A_0^+/A_0^-$	$\Gamma_0^+/\Gamma_0^-$
Кроссоверная модель [104]	0.052	1.64	0.524	4.96
$\mathcal{E}$ -разложения	0.048 [94]	1.67	$0.520\pm 0.01$ [177]	4.90 [94]
d=3 полевая теория [157]	$0.0594\pm 0.001$	-	$0.541\pm 0.014$	$4.77\pm 0.30$
3D Модель Изинга [158]	$0.058\pm 0.001$	-	$0.523\pm 0.009$	$4.95\pm 0.15$
Эксперимент [156]	0.058	1.69	0.524	-

### 1.5 Кривая сосуществования жидкость-газ. Неасимптотические и асимметричные поправки

Неасимптотические поправки к кривой сосуществования жидкость-газ имеют свои особенности и связаны с асимметрией кривой сосуществования при удалении от КТ [12]. Диаметр кривой сосуществования  $\rho_d = (\rho_L + \rho_G)/2$ , согласно классической теории, имеет линейный характер, так называемый закон «прямолинейного диаметра» (рис. 1.2)

$$\rho_d = 1 + B_3 t, \quad (1.29)$$

Однако эксперимент показывает, что реальные флюиды отклоняются от закона «прямолинейного диаметра» (Widom [74-76]). Согласно неклассической теории критических явлений (незавершенный скейлинг), кривая сосуществования имеет несимметричную поправку и сингулярный диаметр, т.е.

$$\Delta\rho = \pm B_0 t^\beta \pm B_1 t^{\beta+\Delta} + B_2 t^{1-\alpha} - B_3 t, \quad (1.30)$$

где диаметр кривой сосуществования определяется как

$$\rho_d = 1 + (B_2 t^{1-\alpha} - B_3 t), \quad (1.31)$$

где производная  $(d\rho_d / dT) \propto B_2 t^{-\alpha}$  расходится в КТ как и изохорная теплоемкость (ур. 1.9). Как видно из рисунка 1.2, флуктуации снижают критическую температуру ( $T_c$ ), т.е., классическая критическая температура выше, чем флуктуационная  $T_c$ .

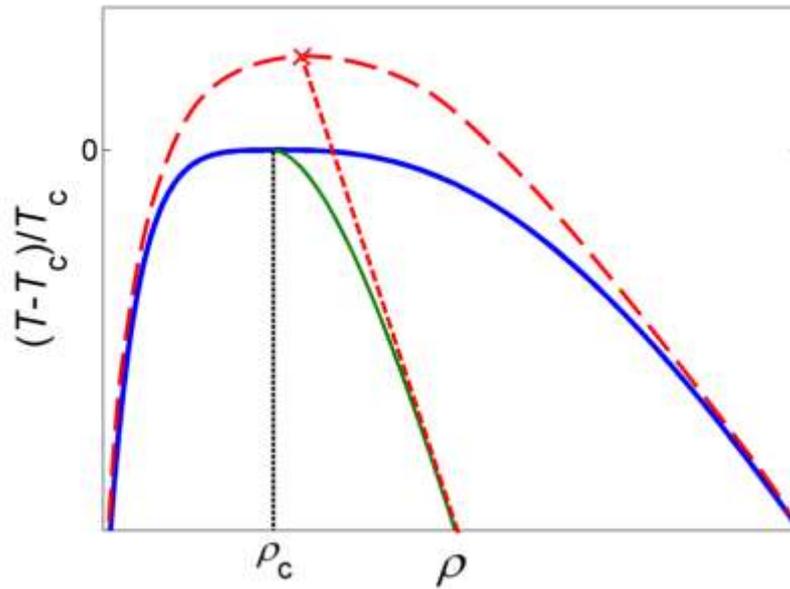


Рисунок 1.2 – Влияние критических флуктуаций на поведение кривой сосуществования «жидкость-пар» вблизи КТ. Прямолинейный (классический-пунктирная линия) и сингулярный (неклассический-сплошная кривая) диаметр кривой сосуществования

Последние исследования критических явления (теория «завершенного» скейлинга [77-82]) показали, диаметр кривой сосуществования имеет более сильную расходимость, чем предсказывает теория «незавершенного» скейлинга, а именно « $2\beta$ » - расходимость, т.е.

$$\Delta\rho = \pm B_0 t^\beta \pm B_1 t^{\beta+\Delta} + B_2 t^{1-\alpha} - B_3 t + B_4 t^{2\beta}, \quad (1.32)$$

$$\rho_d = 1 + (B_2 t^{1-\alpha} - B_3 t + B_4 t^{2\beta}), \quad (12.33)$$

$$(d\rho_d / dT) \propto (B_2 t^{-\alpha} + B_4 t^{2\beta-1}), \quad (2.34)$$

где  $2\beta-1=-0.352$ , а  $\alpha=0.106$ .

Приведены расчеты (рис. 1.3) поведения диаметра кривой сосуществования бензола вблизи КТ на основе теории «незавершенного» скейлинга и сопоставления с экспериментом [73]. На самом деле значения критических амплитуд  $B_i$  в ур. (1.32) зависят от критических амплитуды теплоемкости ( $A_0^-$ ) и асимметричных параметров  $a_3$  и  $b_2$  в теории «незавершенного» скейлинга, т.е., поведение двухфазной изохорной теплоемкости определяет природу асимметрии кривой сосуществования жидкость-газ.

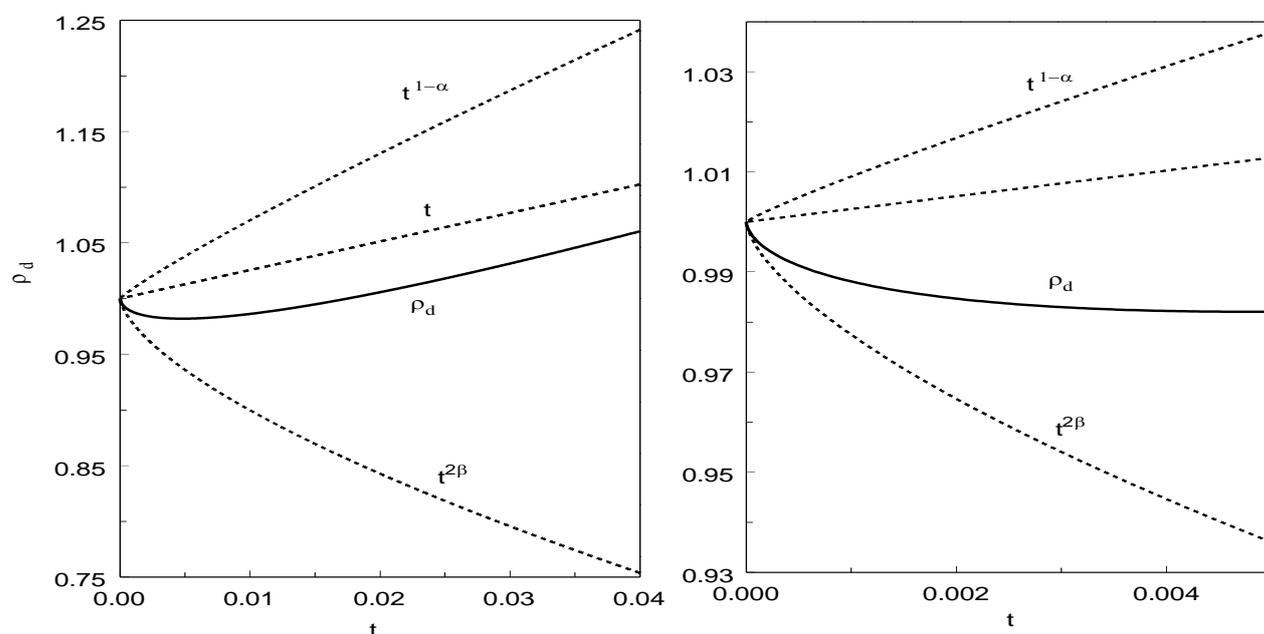


Рисунок 1.3 – Поведение диаметра кривой сосуществования жидкость-газ вблизи КТ и вклад асимметричных членов «завершенного» ( $t^{2\beta}$ ) и «незавершенного» ( $t^{1-\alpha}$ ) скейлингов для бензола [73]

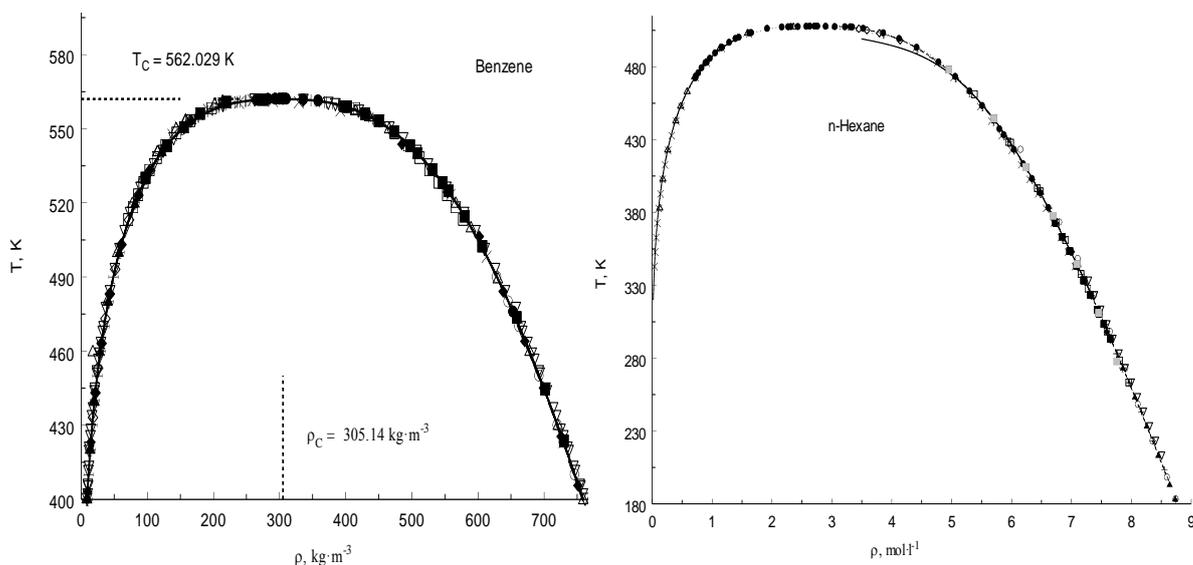


Рисунок 1.4 Кривая сосуществования жидкость-газ для бензола [73] и н-гексана [83]. Символы экспериментальные данные разных авторов. Сплошная кривая расчет по ур. (1.32) [73]

### 1.6 Скейлинговые уравнения состояния вблизи критической точки

Как было отмечено выше, экспериментально наблюдаемые значения всех термодинамических функций можно разделить на критическую (флуктуационную) ( $\Delta_c X$ ) и регулярную ( $X_b$ ) составляющие, т.е., можно представить в виде  $X = \Delta_c X + X_b$ . Критические или флуктуационные составляющие  $\Delta_c X$  всех термодинамических функций (а также и транспортных свойств, см. ниже) чистых веществ должны удовлетворять скейлинговым законам (ур. 1.8-1.13), а регулярные члены должны переходить в классические УС (в разложение Ландау или разложение в ряд Тейлора). Ниже приведен краткий анализ основных скейлинговых моделей УС, используемых для описания критических аномалий термодинамических свойств чистых (однокомпонентных) веществ вблизи КТ, обусловленных крупномасштабными флуктуациями параметра порядка.

Расширенное параметрическое УС, удовлетворяющее всем требованиям скейлинговой теории, имеет вид [84]

$$\Delta\mu = ar^{\beta\delta}\theta(1-\theta)^2 + cr^{\beta\delta+\Delta}\theta, \quad (1.35)$$

где  $\Delta\mu = \mu - \mu_0(T)$ ;  $\mu$  химический потенциал;  $\mu_0(T)$  аналитическая (регулярная) составляющая химического потенциала;  $a$  и  $c$  системно-зависимые параметры;  $\beta$ ,  $\delta$  и  $\Delta$  универсальные критические показатели кривой сосуществования жидкость-газ, критической изотермы  $P$ - $\rho$ , и неасимптотической поправки Вегнера (см. выше);  $r$  и  $\theta$  параметрические переменные. УС (1.35) получено Берестовым [84] на основе  $\varepsilon$ -разложения с точностью  $\varepsilon^2$ . Трансформация термодинамических переменных ( $T$  и  $\rho$ ) в параметрические ( $r$  и  $\theta$ ) осуществляется путем решения системы трансцендентных уравнений

$$t = r(1 - b^2\theta^2) \quad \text{и} \quad \Delta\rho = kr^\beta\theta, \quad (1.36)$$

где  $b^2 = (\gamma - 2\beta)/\gamma(1 - 2\beta)$  универсальный параметр линейной- модели параметрического УС, определяемый через универсальные критические индексы, и  $k = (b^2 - 1)/x_0$ , где  $x_0$  значение скейлингового параметра,  $x = t/|\Delta\rho|^{1/\beta}$ , на кривой сосуществования жидкость-газ. Соотношения (1.35) и (1.36) определяют УС флюидов в приближении симметричной модели решеточного газа с учетом неасимптотических членов. Уравнение состояния (2.36) через давление записывается в виде

$$\Delta P = (1 + \Delta\rho)\Delta\mu - \Phi(r, \theta) - \Phi_0(T), \quad (1.37)$$

где

$$\Phi(r, \theta) = \frac{ak}{2b^4} r^{2-\alpha} \left[ \frac{2\beta(b^2-1)}{2-\alpha} + \frac{2\beta(2\gamma-1)}{\gamma(1-\alpha)} (1-b^2\theta^2) + \frac{(2\beta-1)}{\alpha} (1-b^2\theta^2)^2 \right] - \frac{kc}{2b^2} \frac{r^{2-\alpha+\Delta}}{1-\alpha+\Delta} \left[ (1-2\beta)b^2\theta^2 - \frac{\gamma+\Delta}{2-\alpha+\Delta} \right]$$

и аналитическая функция температуры  $\Phi_0(T)$  имеет вид

$$\Phi_0(T) = a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3. \quad (1.38)$$

Скейлинговое поведение изохорной теплоемкости, рассчитанное из УС (1.37) имеет вид

$$\frac{\rho C_V}{T} = \frac{P_C}{T_C^2} \left[ \frac{ak}{2\alpha b^2} \gamma(\gamma-1) r^{-\alpha} - \frac{kc}{2b^2} (\gamma+\Delta) \frac{r^{-\alpha+\Delta}}{1-(1-2\beta)b^2\theta^2} - \mu''(\rho_C, T) \Delta\rho + f_0(T) \right], \quad (1.39)$$

где  $f_0(T) = f_1 + f_2 t$  и  $\mu''(\rho_C, T) = m_1 + m_2 t$  аналитические в КТ функции приведенной температуры, а изобарная теплоемкость имеет вид

$$\frac{\rho C_p}{T} = \frac{P_c}{T_c^2} \left[ \frac{ak}{2ab^2} \gamma(\gamma-1)r^{-\alpha} - \frac{kc}{2b^2}(\gamma+\Delta) \frac{r^{-\alpha+\Delta}}{1-(1-2\beta)b^2\theta^2} + (1+kr^\beta\theta)^{-2} \left\{ akr^{1-\alpha}(s_0(\theta) + \gamma\theta^2) + ar^{\beta\delta-1}\gamma\theta + cr^{\beta\delta-1+\Delta} \frac{(\gamma+\Delta)\theta}{1-(1-2\beta)B^2\theta^2} + F \right\}^2 \right], \quad (1.40)$$

$$F = ckr^{1-\alpha+\Delta} \left[ \frac{(\gamma+\Delta)\theta^2}{1-(1-2\beta)B^2\theta^2} - \frac{(\gamma+\Delta)}{2B^2(1-\alpha+\Delta)} \right] - f'(t),$$

$$\Psi = kr^{-\gamma} \left\{ a \left( 1 + \frac{2\beta\delta-3}{1-2\beta} \theta^2 \right) + cr^\Delta \left[ 1 + \frac{2(\gamma+\Delta)B^2\theta^2}{1-(1-2\beta)B^2\theta^2} \right] \right\}^{-1} - (1+kr^\beta\theta)\mu''(v_c, t) - f''(t),$$

где  $s_0(\theta) = s_{00} + s_{02}\theta^2$ ,  $s_{00}$  и  $s_{02}$  универсальные постоянные, определяемые критическими показателями. Данное УС успешно применена многими авторами для описания термодинамических свойств широкого класса флюидов (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> и др.) в сверхкритической области в интервале  $|\Delta\rho| \leq 0.3$  и  $-0.002 \leq t \leq 0.1$ . Как видно из соотношения (1.34) при  $\theta=0$ ,  $r=t$  и  $\Delta\rho=0$ , т.е. мы имеем критическую изохору. Тогда все сингулярные члены соотношений (1.37), (1.38) и (1.40) переходят в известные асимптотические степенные законы масштабной теории (ур. 1.8-1.13). А при  $\theta^2 = b^{-2}$ ,  $t=0$ , мы имеем критическую изотерму и  $r = \Delta\rho^{1/\beta} (b/k)^{1/\beta}$ . Очевидно, в этом случае, поведение всех термодинамических функций переходят в асимптотические степенные зависимости, описываемые скейлинговой теорией (ур.1.14-1.18). Аналогичные скейлинговые соотношения можно получить и для описания термодинамических функций вдоль кривой сосуществования жидкость – газ. Это УС также хорошо предсказывает и универсальные соотношения между критическими амплитудами.

Описанное выше параметрическая модель УС (1.35)-(1.37) хорошо описывает все характерные скейлинговые особенности чистых флюидов в довольно широкой окрестности КТ. Однако, это УС при удалении от КТ не переходит в хорошо известные теоретически обоснованные классические УС типа разложение Ландау или вириальное разложение. Как было отмечено выше, эта проблема решается на основе теории кроссоверных явлений. Согласно кроссоверной модели параметрического УС, безразмерная свободная энергия Гельмгольца может быть записана в виде [24]

$$\overline{\rho A}(T, \rho) = \Delta \overline{A}(t, \Delta \rho) + \rho \overline{\mu}_0(T) + \overline{A}_0(T), \quad (1.41)$$

где  $\Delta \overline{A}$  описывает вклад критических флуктуаций на свободную энергию Гельмгольца, в то время как  $\overline{\mu}_0(T)$  и  $\overline{A}_0(T)$  аналитические (регулярные составляющие) функции температуры, которых можно представить в виде обрезанных разложений Тейлора

$$\overline{\mu}_0(T) = m_0 + \sum_{j=1} m_j t^j, \quad \overline{A}_0(T) = -1 + \sum_{j=1} A_j t^j. \quad (1.42)$$

В ур. (41) и (42)  $A$  свободная энергия Гельмгольца на 1 моль и безразмерном виде  $\overline{A} = \frac{\rho_c A}{P_c}$ ,  $\rho$  плотность,  $T$  температура. Флуктуационная (скейлинговая) часть свободной энергии Гельмгольца  $\Delta \overline{A}$ , которая учитывает влияние дальнедействующих критических флуктуаций, имеет вид

$$\Delta \overline{A}(r, \theta) = k r^{2-\alpha} R^\alpha(q) \left[ a \Psi_0(\theta) + \sum_{i=1}^4 c_i r^{\Delta_i} R^{-\Delta_i}(q) \Psi_i(\theta) \right], \quad (1.43)$$

$$\Psi_i(\theta) = \sum_{j=0}^5 \alpha_{ij} \theta^j \quad (i=0, 1, \dots, 5),$$

Параметрические переменные  $r$  и  $\theta$  определяются из решения системы трансцендентных уравнений

$$t = r(1 - b^2 \theta), \quad (1.44)$$

$$\Delta \rho = k r^\beta R^{-\beta+1/2}(q) \theta + d_1 t, \quad (1.45)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$ , универсальные критические показатели асимптотических степенных законов изохорной теплоемкости и кривой сосуществования жидкость-газ (ур. 1.9 и 1.11),  $\Delta_i$  комбинация универсальных критических показателей (Таблицу 1.2),  $d_i$  и  $c_i$  системно-зависимые параметры, определяемые из эксперимента,  $R(q)$  кроссоверная функция и  $\Psi_i(\theta)$  универсальные скейлинговые функции, которые не зависят от природы вещества (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Универсальные скейлинговые функции [83]

$\Psi_0(g) = \frac{1}{2b^4} \left[ \frac{2\beta(b^2 - 1)}{2 - \alpha} + \frac{2\beta(2\gamma - 1)}{\gamma(1 - \alpha)}(1 - b^2g^2) - \frac{(1 - 2\beta)}{\alpha}(1 - b^2g^2)^2 \right]$	
$\Psi_1(g) = \frac{1}{2b^2(1 - \alpha + \Delta_1)} \left[ \frac{\gamma + \Delta_1}{2 - \alpha + \Delta_1} - (1 - 2\beta)b^2g^2 \right]$	
$\Psi_2(g) = \frac{1}{2b^2(1 - \alpha + \Delta_2)} \left[ \frac{\gamma + \Delta_2}{2 - \alpha + \Delta_2} - (1 - 2\beta)b^2g^2 \right]$	
$\Psi_3(g) = g - \frac{2}{3}(e_0 - \beta)b^2g^3 + \frac{e_1(1 - 2\beta)}{(5 - 2e_0)}b^4g^5$	
$\Psi_4(g) = \frac{1}{3}b^2g^3 - \frac{e_2(1 - 2\beta)}{(5 - 2e_0)}b^4g^5$	
$\Psi_5(g) = \frac{1}{3}b^2g^3 - \frac{e_4(1 - 2\beta)}{(2e_3 - 5)}b^4g^5$	
<b>Универсальные константы</b>	
$\alpha = 0.110$	$\tilde{\Delta}_3 = \tilde{\Delta}_4 = \Delta_3 - 0.5 = 0.065$
$\beta = 0.325$	$\tilde{\Delta}_5 = \Delta_5 - 0.5 = 0.69$
$\gamma = 2 - \alpha - 2\beta = 1.24$	$e_0 = 2\gamma + 3\beta - 1 = 2.455$
$b^2 = (\lambda - 2\beta)/\gamma(1 - 2\beta) \cong 1.359$	$e_1 = (5 - 2e_0)(e_0 - \beta)(2e_0 - 3)/3(e_0 - 5\beta) \cong 0.147$
$\Delta_1 = \tilde{\Delta}_1 = 0.51$	$e_2 = (5 - 2e_0)(e_0 - 3\beta)/3(e_0 - 5\beta) \cong 5.35 \cdot 10^{-2}$
$\Delta_2 = \tilde{\Delta}_2 = 2\Delta_1 = 1.02$	$e_3 = 2 - \alpha - \Delta_5 = 3.08$
$\Delta_3 = \Delta_4 = \gamma + \beta - 1 = 0.565$	$e_4 = (2e_3 - 5)(e_3 - 3\beta)/3(e_3 - 5\beta) \cong 0.559$
$\Delta_5 = 1.19$	$\Delta_0 = 0.5$

Кроссоверная функция  $R(q)$  в УС (1.43) определяется в виде

$$R(q) = \left( 1 + \frac{q^2}{1+q} \right)^2, \quad (1.46)$$

где кроссоверный параметр  $q$  связан с параметрическим переменным  $r$ , который определяет расстояние от КТ по  $T$  и  $\rho$  имеет вид

$$q = (rg)^{1/2}. \quad (1.47)$$

Системно-зависящий параметр  $g$  обратно пропорционально числу Гинзбурга  $Gi$ , которая определяется как [23]

$$Gi = \frac{a_0^2}{64\pi^2 u_0^4} \left( \frac{V_0}{\xi_0^3} \right)^2, \quad (1.48)$$

где  $a_0$  и  $u_0$  коэффициенты во втором (линейный,  $t\Delta\rho$ ) и третьем (кубический,  $\Delta\rho^3$ ) членах разложения Ландау, ур. (1.2). Для Ван-дер-Ваальсовского газа  $a_0=6$  и  $u_0=3/2$ ;  $V_0$ -характерный объем молекул;  $4\pi\xi_0^3$  «корреляционный» или «флуктуационный» объем. Как было отмечено выше, классическая теория Ландау (теория среднего поля) справедлива при температурах  $1 \gg |t| \gg Gi$ , т.е.  $Gi$  определяет границу применимости теории Ландау. При  $|t| \ll Gi$ , применима скейлинговая теория (флуктуационная область). Следовательно, в критической области, где влияние флуктуаций на термодинамическое поведение флюида высокое,  $rg \ll 1$  (или  $|t| \ll Gi$  вдоль критической изохоры и кривой сосуществования жидкость-газ),  $R(q)=1$  и ур. (1.43) переходит в разложение Вегнера (1.19-1.23) для 3-мерной модели Изинга [85]

$$\Delta\bar{A}(t, \Delta\rho) = kr^{2-\alpha} \left[ \bar{a}f_0(\Delta\rho/|t|^\beta) + \sum_{i=1}^4 \bar{c}_i t^{\Delta_i} f_i(\Delta\rho/|t|^\beta) \right]. \quad (1.49)$$

Для больших значений кроссоверного параметра  $q$  при  $rg \gg 1$  ( $|t| \gg Gi$ , вдоль критической изохоры, параметр  $r=t$  ( ур. 1.44 и 1.45), кроссоверная функция  $R(q)$  преобразовывает каждый член в ур. (1.49) так, чтобы все они становятся аналитическими в КТ, и ур. (1.49) трансформируется в расширенное разложение Ландау

$$\Delta\bar{A}(t, \Delta\rho) = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=1}^5 \bar{\alpha}_{ij} t^i \Delta\rho^j, \quad (1.50)$$

которое соответствует теории среднего поля (классической теории). В области где  $r \approx g$  ( $|t| \approx Gi$ ), имеет место кроссовер от сингулярного (неклассического, скейлинговского) поведения к аналитическому (классическому) поведению.

Описанное выше скейлингового типа параметрическое кроссоверное УС было успешно применена для многих, экспериментально хорошо изученных, чистых флюидов. Данная модель параметрического кроссоверного УС описывает экспериментально наблюдаемое критические аномалии

термодинамических свойств чистых веществ в довольно широкой области параметров состояния, ограниченные условием

$$t + 0.625(\Delta\rho)^2 \leq 0.25, \quad T \geq 0.995T_c.$$

Для  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , например, эта область охватывает интервал температур до  $T=808$  К и  $T=380$  К, соответственно, вдоль критической изохоры и плотностей в интервале

$$120 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \leq \rho \leq 525 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \text{ (для } \text{H}_2\text{O)} \text{ и } 171 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \leq \rho \leq 764 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \text{ (для } \text{CO}_2\text{)}$$

по критической изотерме. В этой области кроссоверная модель воспроизводит все характерные особенности критических аномалии термодинамических свойств вещества с точностью в пределах ошибки эксперимента.

### **1.7 Шести - членное кроссоверное (реномализованное) разложение Ландау для свободной энергии Гельмгольца для чистых флюидов вблизи КТ**

Существует и другой альтернативный подход к решению кроссоверного описания термодинамических свойств чистых веществ в широкой окрестности КТ жидкость-газ, которое правильно передает все характерные особенности скейлингового поведения в асимптотической окрестности КТ и плавно переходит в хорошо известное разложение Ландау в классической области регулярного поведения вещества (см., например Wyczalkowska и др. [86]). Энергия Гельмгольца определяется, как и в случае параметрического скейлинга (ур. 1.41) уравнением:

$$\bar{A}(T, \rho) = \Delta\bar{A} + \rho\bar{\mu}_0(\Delta T) + \bar{A}_0(\Delta T), \quad (1.51)$$

где  $\bar{\mu}_0(\Delta T)$  и  $\bar{A}_0(\Delta T)$  аналитические функции, которые имеют вид обрезанного разложения Тейлора [87, 88]:

$$\bar{A}_0(\Delta T) = -1 + \sum_{k=1}^4 \bar{A}_k(\Delta T)^k, \quad \bar{\mu}_0(\Delta T) = \sum_{k=0}^3 \bar{\mu}_k(\Delta T)^k. \quad (1.52)$$

Скейлинговый член  $\Delta\bar{A}$  энергии Гельмгольца, обусловленный крупномасштабными критическими флуктуациями может быть получен путем

переобразования выражения для классического (средне-полевого) разложения Ландау для  $\bar{\Delta A}$  на основе выражения [89]:

$$\bar{\Delta A}_x = \frac{1}{2}tM^2\Gamma D + \frac{u^*\bar{u}\Lambda}{4!}M^4D^2U + \frac{1}{5!}a_{05}M^5D^{5/2}VU + \frac{1}{6!}a_{06}M^6D^3U^{3/2} + \frac{1}{4!}a_{14}tM^4\Gamma D^2U^{1/2} + \frac{1}{2!}a_{22}t^2M^2\Gamma^2DU^{-1/2} - \frac{1}{2}t^2K, \quad (1.53)$$

где  $\Gamma$ ,  $D$ ,  $U$ ,  $V$ , и  $K$  перемасштабируемые (ренориализируемые) функции, которые определяются через кроссоверную функцию  $Y$  в виде  $\Gamma = Y^{(2\nu-1)/\Delta_s}$ ,  $D = Y^{-\eta\nu/\Delta_s}$ ,  $U = Y^{\nu/\Delta_s}$ ,  $V = Y^{(\Delta_A-1/2)/\Delta_s}$ ,  $K = \frac{\nu}{\alpha\bar{u}\Lambda} \left( Y^{-\alpha/\Delta_s} - 1 \right)$  (1.54)

В уравнении (1.53)  $u^*=0.472$  универсальный "fixed-point" постоянная связи,  $\eta=0.033$ ,  $\nu=0.63$ , и  $\alpha=2-3\nu=0.11$  универсальные критические показатели для асимптотических степенных законов (ур. 1.8-1.13), описывающие поведения вязкости, корреляционного радиуса, и изохорной теплоемкости (ур. 1.8-1.13),  $\Delta_s=0.51$  и  $\Delta_A=1.32$  универсальные критические показатели для главных симметричных и асимметричных поправок к асимптотическим членам (неасимптотические поправки),  $\bar{u}$  и  $\Lambda$  (кроссоверные параметры), которые контролируют влияние флуктуаций на термодинамические свойства флюида. Эти два кроссоверные параметра ( $\bar{u}$  и  $\Lambda$ ) управляют кроссоверным поведением термодинамических свойств от асимптотического сингулярного поведения к асимптотическому классическому поведению [52], т.е., играют такую же роль, как и параметр  $g \propto Gi^{-1}$  обратно пропорциональный числу Гинзбурга  $Gi$  в модели параметрического кроссоверного УС (см. выше). Таким образом, ( $\bar{u}$  и  $\Lambda$ ) и  $Gi$  контролируют поведением флюидов в критической и сверхкритической областях, где существенно влияние флуктуаций параметра порядка, т.е., количественно определяют вклад флуктуаций на критический рост термодинамических свойств сверхкритических флюидов.

Кроссоверная функция  $Y$  в ур. (1.54) определяется решением трансцендентного уравнения [48]

$$1 - (1 - \bar{u})Y = \bar{u}Y^{\nu/\Delta_s} \left[ 1 + \left( \frac{\Lambda}{k} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (1.55)$$

где

$$k^2 = t\Gamma + \frac{u^*\bar{u}\Lambda}{2} M^2 DU + \frac{1}{3!} a_{05} M^3 D^{3/2} VU + \frac{1}{4!} a_{06} M^4 D^2 U^{3/2} + \frac{1}{2} a_{14} t M^2 \Gamma DU^{1/2} + \frac{1}{2} a_{22} t^2 \Gamma^2 U^{-1/2}. \quad (1.56)$$

Для расчета значений термодинамических функций на основе данного УС (1.53), приходится численно решать трансцендентное ур. (1.55) для каждой заданной  $T$  и  $P$ . Это недостаток данной модели кроссоверного УС при практическом использовании его. Функция  $k$ , определяемое ур. (1.56), выполняет функцию, определяемая расстояние от КТ по плотности и температуре (аналогия параметра  $r$  в параметрическом кроссоверном УС 1.44 и 1.45). Сингулярные асимптотические поведения термодинамических функций следует из этой модели при условии  $Y \rightarrow 0$  and  $\Lambda/k \rightarrow \infty$ , а классическое разложение Ландау (ур. 1.1) для энергии Гельмгольца вытекает из этого УС при условии  $Y \rightarrow 1$  и  $\Lambda/k \rightarrow 0$ . Переменные Ландау  $t$  и  $M$  связаны с реальными термодинамическими переменными ( $\Delta T$  и  $\Delta \rho$ ) следующими соотношениями [87]:

$$t = C_t \Delta T + C \left( \frac{\partial \Delta \bar{A}_x}{\partial M} \right)_t \quad \text{и} \quad M = C_\rho (\Delta \rho - d_1 \Delta T) + C \left( \frac{\partial \Delta \bar{A}_x}{\partial t} \right)_M, \quad (1.57)$$

где  $C_t$ ,  $C_\rho$ ,  $C$ , и  $d_1$  системно - зависимые параметры (скейлинговские-поля).

Соответствующее выражение для  $\Delta \bar{A}$  в ур. (1.51) определяется соотношением [87]:

$$\Delta \bar{A} = \Delta \bar{A}_x - C \left( \frac{\partial \Delta \bar{A}_x}{\partial M} \right)_t \left( \frac{\partial \Delta \bar{A}_x}{\partial t} \right)_M \quad (1.58)$$

Коэффициенты  $C_t$  и  $C_\rho$  определяют амплитуды асимптотических степенных законов (ур. 1.8-1.13), а коэффициенты  $C$  и  $d_1$  определяют поправки к асимптотическим степенным законам Изинга-подобному критическому поведению. Системно - зависимые параметры  $\bar{u}$ ,  $\Lambda$ ,  $C_t$ ,  $C_\rho$ ,  $C$ , и  $d_1$  в кроссоверном УС,  $a_{ij}$  коэффициенты при высококого- порядка членов разложения Ландау и  $A_k$  ( $k \geq 1$ ) эмпирические коэффициенты в классической (регулярной) составляющей энергии Гельмгольца  $\bar{A}$  определяются путем подгонки к

экспериментальных данных к кроссоверному УС. Коэффициенты  $\mu_k$  ( $k \geq 2$ ) в выражении для  $\mu_0(\Delta T)$  определяют классический вклад к теплоемкости (регулярный член).

Кроссоверное УС (1.51) было успешно применено для описания термодинамических свойств многих технологически важных веществ как легкая и тяжелая вода,  $\text{CO}_2$ , углеводороды, фреоны, аммиака, и других в критической и сверхкритической областях.

## 1.8 Уравнения состояния

В данном исследовании были выбраны модели Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) [90], ее улучшенная версия на основе критической точки (CP-PC-SAFT) [91]. Как хорошо известно, PC-SAFT — это широко используемая и успешная теоретически обоснованная модель. Для неассоциативных и неполярных соединений ей требуются значения трех молекулярных параметров:  $m$  (эффективное число сегментов),  $\sigma$  (диаметр сегмента, Å) и  $\varepsilon/k_B$  (глубина потенциала, деленная на постоянную Больцмана,  $k_B$ ). В настоящем исследовании мы приняли значения этих параметров, представленные в работе Gross и Sadowski [90]. CP-PC-SAFT - это пересмотр PC-SAFT, подход направлен на устранение нежелательных численных недостатков [91] и обеспечение точного описания плотностей и вспомогательных свойств при экстремальных давлениях, наряду с критическими температурами ( $T_{кр}$ ) и давлениями ( $P_{кр}$ ) чистых веществ.

Как упоминалось во вводной части настоящей работы (см. выше), термодинамические модели (предсказание фазовых диаграмм P-T и P-x) компонентов тяжелой нефти, содержащих  $\text{CO}_2$ , играют важную роль в разработке EOR и  $\text{CO}_2$  связанных процессов. Модель из уравнения состояния, которое основано на теории возмущений (PC-SAFT) - это усовершенствованный SAFT (уравнение состояния, основанное на статистической теории ассоциирующих жидкостей), предложенное Гроссом и

Садовски [90]. В PC-SAFT основой для теории возмущений служила твердоцепочечная жидкость, а не мономерная жидкость, как в оригинальной версии SAFT. Цепочка и ассоциативные термины такие же, как и для модели SAFT.

Представленные новые данные по VLE дают возможность оценить надежность различных моделей EoS. Широко используемая модель PC-SAFT [90] характеризуется глубокими теоретическими основами. Однако три ее не связанных между собой молекулярных параметра обычно получают путем подгонки плотностей насыщенной жидкости и давлений паров чистых соединений. Следовательно, отсутствие данных может затруднить реализацию этой модели, в то время как использование различных баз данных может заметно повлиять на значения параметров. В случае диоксида углерода и н-тетрадекана эти значения приведены в оригинальной публикации модели [90]. Кроме того, PC-SAFT имеет тенденцию завышать критические температуры и давления для чистых соединений. Для преодоления этих проблем была разработана его редакция, основанная на критических точках (CP-PC-SAFT) [91]. В частности, его параметры вычисляются численно с помощью стандартной процедуры в стиле кубического EoS с использованием критической точки чистого соединения и данных о плотности низкотемпературной жидкости, обычно относящихся к тройной точке. Для повышения прогностических возможностей этих моделей при оценке фазовых равновесий систем CO<sub>2</sub> + n-алканы было предложено принять универсальные значения бинарного параметра, а именно  $k_{12} = 0,12$  для PC-SAFT [92, 93] и  $k_{12} = 0,09$  в случае CP-PC-SAFT [94]. Эти значения также были использованы в настоящем исследовании.

Теоретическая база кубических моделей EoS невелика по сравнению с подходами SAFT. Тем не менее, благодаря своей простоте, эти модели представляют собой эффективный инструмент для прогнозирования свойств фазовых равновесий. В частности, хорошо известная EoS Пенга и Робинсона (PR 78) [95] имеет только два параметра, заданных простыми выражениями. Более того, этот EoS становится прогностическим благодаря использованию

успешного метода группового анализа, обеспечивающего зависящие от температуры значения двоичного параметра  $k_{12}$ , известного как Enhanced-Predictive-Peng-Robinson-78 (E-PPR78) [96]. Этот метод позволяет оценить фазовые равновесия без необходимости предварительного обращения к экспериментальным данным VLE и применим как к критическим, так и к подкритическим областям. Важно отметить, что он охватывает особенно большое разнообразие химических групп и систем. В этом исследовании сравниваются прогнозы CP-PC-SAFT, PC-SAFT и E-PPR78 для настоящего исследования и некоторые ранее опубликованные данные VLE для смеси  $\text{CO}_2 + n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ .

### **1.9 Сверхкритические «фазовые переходы». Кроссовер от «жидко-подобного» к «газо-подобному» поведению сверхкритических флюидов.**

#### **Линии Видома**

Как было показано выше, в настоящее время физика фазовых переходов и критических явлений в жидких системах достигла больших успехов. Термодинамические свойства и поведение фазовой диаграммы чистых веществ ниже КТ достаточно хорошо известны и довольно точно описываются классической теорией. Современная кроссоверная теория критических явлений позволяет в основном правильно описать все основные характерные особенности критического поведения вещества с точностью близкой к эксперименту в широком диапазоне температур и давлений, включая регулярную область, где применима классическая теория. Как известно, для чистых флюидов линия кипения прерывается в КТ. За пределами этой кривой выше КТ, появляются линия Видома [74], Френкеля [97-102], или другие подобные характеристические [103-105] линии, которые основаны вблизи критических аномалиях различных термодинамических и транспортных свойств, которые подробно описаны выше. Многие авторы связывают эти характеристические линии с сверхкритическими «фазовыми переходами» от

«жидко-подобного» к «газо-подобному» поведению, т.е. кроссовер от «жидко-подобного» к «газоподобному» состоянию [102, 106-115].

Впервые Видом [74] предложил, что сверхкритические «фазовые переходы» жидкость-газ могут быть условно представлены как линии, описывающие максимумы или минимумы различных термодинамических или транспортных свойств сверхкритических флюидов. Многие авторы стали определять линии Видома [74] как некую кривую (границу), описывающую «фазовый переход» в сверхкритической области, хотя сам Видом не рассматривал положение максимумов термодинамических или транспортных свойств сверхкритических флюидов как строгую границу (линию) «фазового перехода». Скорее всего, линии Видома — это линии, которые косвенно свидетельствующие начало и конец непрерывного процесса «фазового перехода» жидкости в газ или наоборот в сверхкритическом состоянии. Однако, в  $T$ - $\rho$  и  $P$ - $T$  плоскостях, линии максимумов или минимумов различных термодинамических и транспортных свойств сверхкритических флюидов имеют совершенно разные поведения и размеры по  $T$  и  $P$ . Очевидно, что это зависит от характера поведения критических аномалий конкретного свойства, предсказываемое скейлинговой теорией (см. выше), а именно, от критического показателя расходимости в асимптотических степенных законах (ур. 1.8-1.13). В зависимости от значения критического показателя, все термодинамические функции и транспортные свойства можно разделить на слабо расходимые, связанные с критическим индексом изохорная теплоемкость  $\alpha = 0.106$  (например, скорость звука  $W \approx (T - T_c)^{\alpha/2}$ , или вязкость  $\eta \approx (T - T_c)^{-z\nu}$ , где  $z\nu = 0.04$ , и др.) и сильно расходящиеся термодинамические функции и транспортные свойства с критическим индексом  $\gamma = 1.24$  (например, изобарная теплоемкость  $C_p \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ , изотермическая сжимаемость  $K_T \propto (T - T_c)^{-\gamma}$  или теплопроводность,  $\lambda \approx (T - T_c)^{-\gamma + \nu(1+z)} \propto (T - T_c)^{-0.63}$ , и др.). Очевидно, что сильно расходящиеся в КТ свойства более чувствительные к влиянию флуктуаций даже вдали от КТ и они проявляют критические аномалии в широкой области параметров состояния, чем слабо расходимые свойства. Например, вязкость имеет критический

показатель расходимости  $z_V=0.04$  и следовательно, аномалии вязкости сверхкритических флюидов проявляются в очень узкой области параметров ( $P$  и  $T$ ), в то время как изотермическая сжимаемость и изобарная теплоемкость или теплопроводность имеют сильную расходимость с критическим показателем  $\gamma=1.24$ . Поэтому, эти свойства более чувствительны к критическим флуктуациям и проявляют аномалию в более широкой области параметров, чем другие свойства (например,  $C_V$ ,  $W$ , и т.д.). Многие авторы даже не смогли экспериментально обнаружить аномалии вязкости в сверхкритических флюидах и утверждали, что вязкость не имеет критических аномалий (см., например [115]). Поэтому, определить границу «фазового перехода» в сверхкритических флюидах по поведению какого конкретного свойства невозможно и это неправильно. Следовательно, и это очевидно, что согласно по определению линий Видома, мы имеем множество линий Видома в сверхкритической области, соответствующие разным свойствам, которые отражают структурные изменения, происходящих в сверхкритических флюидах и связанные с ними «фазовые переходы». Качественно эти линии для различных молекулярных флюидов ведут себя одинаково, но количественно они сильно отличаются друг от друга по очевидным причинам упомянутым выше. Поэтому, линии Видома не могут служить точным критерием оценки сторогой границы области фазового перехода от «жидко-подобного» к «газо-подобному» состоянию. По своему термодинамическому определению, изохорная теплоемкость один из чувствительных параметров (свойств) флюидов, которая непосредственно связана с внутренней энергией как  $C_V(T,V)=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ , где  $U(V,T)-U_0(V \rightarrow \infty, T)=\int g(r)\phi(r)dr$  внутренняя энергия как функция температуры и объема, межмолекулярный потенциал  $\phi(r)$  взаимодействия и парную корреляционную функцию  $g(r)$ . Поэтому, поведение  $C_V(T,V)$  в сверхкритической области дает очень ценную информацию о структурных изменениях при сверхкритических «фазовых переходах». Очевидно,  $C_V(T,V)$ , в отличие от других термодинамических свойств (например, изобарная

теплоемкость  $C_p(T, P)$ , которая в основном используется для инженерных расчетов), имеет важное значение для фундаментальных научных исследований в том числе при исследовании сверхкритических переходов.

Двухфазная теплоемкость вблизи КТ почти в два раза больше, чем однофазная. Физически это очевидно, так как в двухфазной области чтобы нагреть единицу массы двухфазной системы на 1 К при постоянном объеме требуется больше энергии, чем того же количества массы однофазной системы, так как в первом случае требуется дополнительная энергия для перехода молекул из жидкости в пар и обратно. Аналогичная ситуация имеет место и в сверхкритической области, а именно, в сверхкритическом состоянии существует «квазидвухфазная» область, состоящая из «жидко-подобных» и «газо-подобных» кластеров (флуктуаций плотности. рис. 1.5), где  $C_v$  имеет ярко выраженный максимум за счет дополнительной энергии, расходуемой на образование (формирование) и распад этих кластеров (флуктуаций).

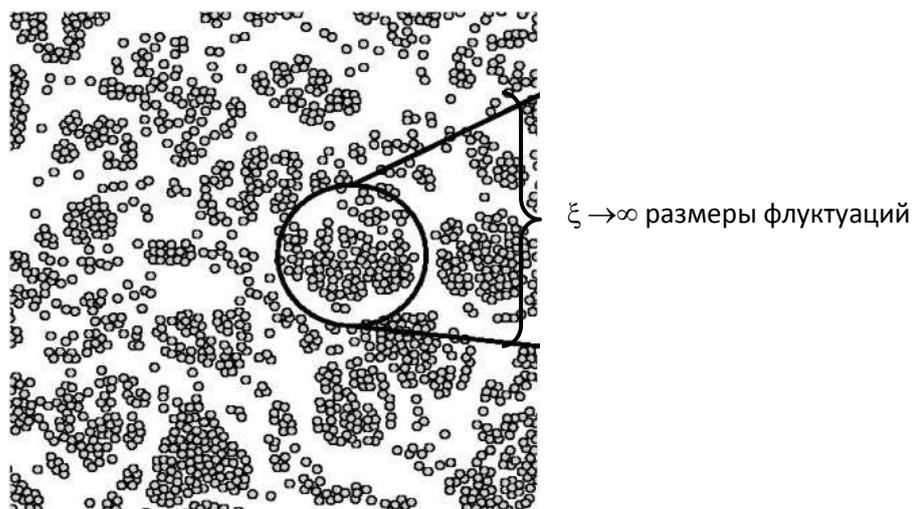


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение «квазидвухфазного» состояния (равновесия «жидко-подобного» и «газо-подобного» состояний, кластерной структуры) сверхкритического флюида

Схематически «квазидвухфазная область» в сверхкритических флюидах изображена на рисунке 1.6. Некоторые авторы [116, 117] называют эту область фазовыми переходами высокого порядка, которая представляет собой расширение кривой сосуществования жидкость-газ в сверхкритическую область.

Область развитых флуктуаций плотности в сверхкритических состояниях образует гребень вдоль продолжения кривой сосуществования жидкость-газ [116,117], которая напоминает линии Видома.

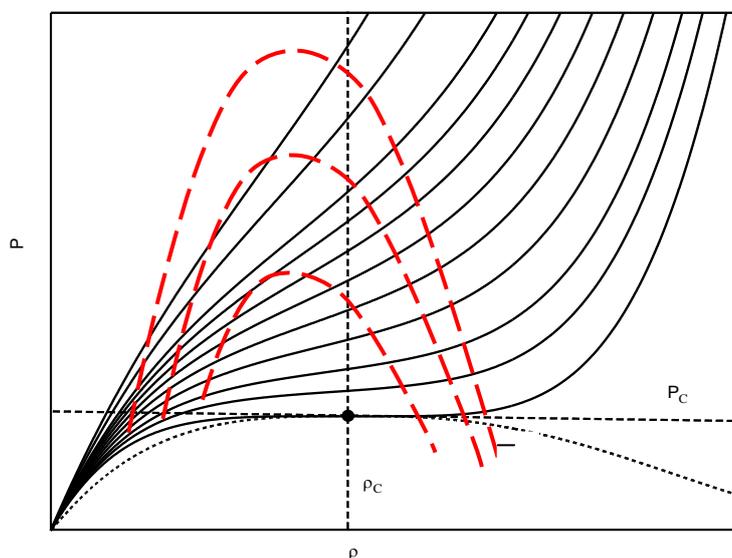


Рисунок 1.6 – Кривые высокого порядка фазовых переходов в сверхкритических флюидах. Контурные линии соответствуют фазовому переходу высокого порядка в сверхкритической области.

Пока не известно термодинамическое определение этой границы «квазидвухфазной» области, т.е., между «жидко-подобным» и «газо-подобным» состояниями. Ниже КТ, термодинамически точно определяется положение кривой сосуществования жидкость- пар, что не возможно точно установить для сверхкритической области, где сосуществуют «жидко-подобные» и «газо-подобные» состояния. Возможно, на термодинамической поверхности ( $PVT$ ) сверхкритического флюида, граница «квазидвухфазной» области определяется как точки перегиба изохор, где  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0$ , что совпадает с линиями максимума

$C_V$ ,  $\left(\frac{\partial C_V}{\partial \rho}\right)_T = 0$ , согласно хорошо известному термодинамическому

соотношению

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_\rho = -\frac{\rho^2}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial \rho}\right)_T = 0. \quad (1.78)$$

Точки перегиба изохор в  $P$ - $T$  диаграмме для  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  приведены на рисунке 2.7. Область внутри этой кривой можно отнести к «квазидвухфазной» области, где влияние флуктуаций на поведение теплоемкости существенно.

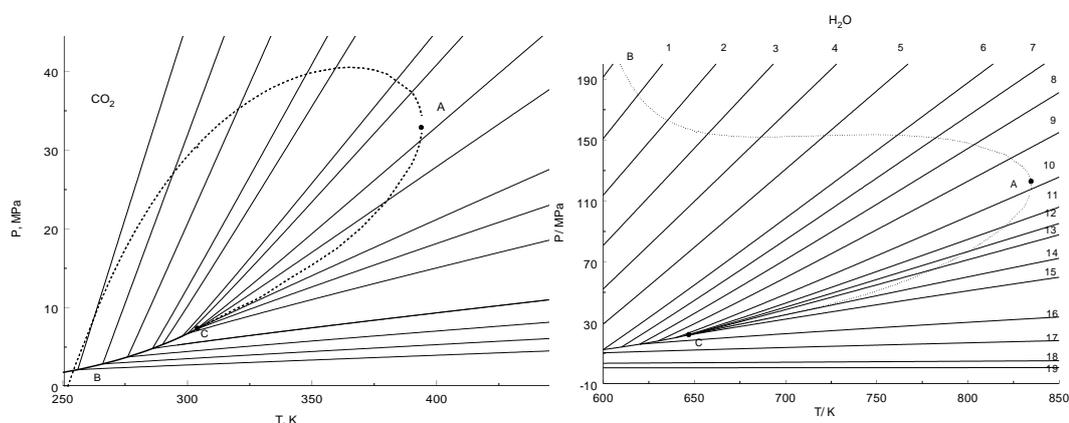


Рисунок 1.7 –  $P$ - $T$  диграмма  $\text{CO}_2$  (слева) и  $\text{H}_2\text{O}$  (справа), рассчитанная на основе кроссоверного УС. СА-линия максимумов  $C_V$ ; АВ- линия минимумов  $C_V$

вдоль сверхкритических изотерм, где  $(\partial C_V / \partial V)_T = 0$  или вторая производная давления по температуре вдоль изохор обращается в нуль,  $(\partial^2 P / \partial T^2)_V = 0$ , т.е.,

точки перегибов изохор в сверхкритической области

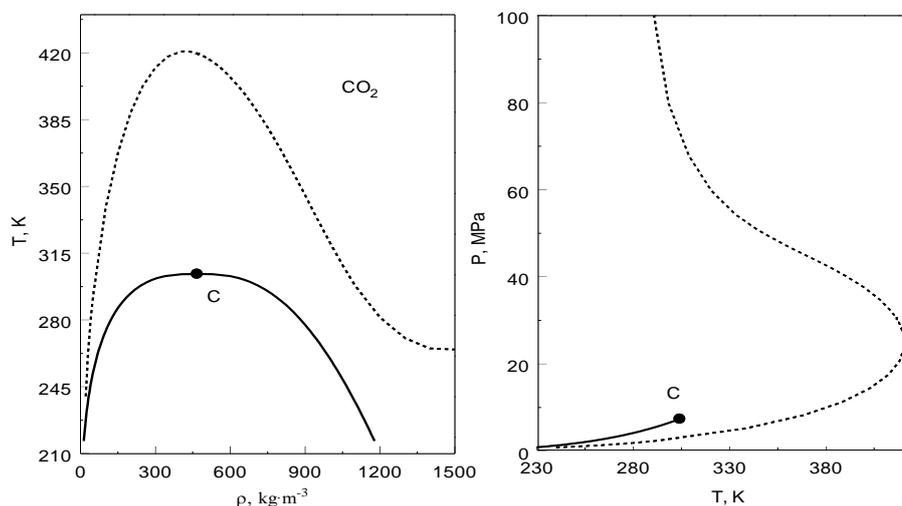


Рисунок 1.8 –  $T$ - $\rho$  и  $P$ - $T$  диграммы  $\text{CO}_2$ , рассчитанные на основе фундаментальных кроссоверного УС. Сплошные линии кривая сосуществования жидкость-газ (слева) и кривая давления насыщенных паров (справа). С-критическая точка. Пунктирные кривые–линии экстремумов  $C_V$

вдоль изохор,  $(\partial C_V / \partial T)_V = 0$ , в сверхкритической области

Внутри «квазидвухфазной» области, в отличие от двухфазной области при нижекритических фазовых переходах первого рода, происходит непрерывное изменение свойств флюида от значений характерных для жидкости к значениям, свойственным только газу. А также в «квазидвухфазной» области плотность вдоль изотерм меняется резко, но непрерывно, в отличие от нижекритических изотерм в двухфазной области, где плотность меняется скачком, и это позволяет визуально наблюдать границу раздела фаз, что невозможно сделать в сверхкритических «фазовых переходах». Поэтому, найти строгую границу (кривую сверхкритических «фазовых переходов») области перехода от «жидко-подобного» состояния к «газо-подобному» невозможно. Линии Видома, качественно напоминают кривую (см. ниже рис. 1.9), определяющую вклад флуктуационной составляющей теплопроводности, теплоемкости и других термодинамических функций в их экспериментально наблюдаемые значения, предсказываемые кроссоверным УС. Кроссоверная теория сверхкритических явлений, в отличие от линий Видома, позволяет количественно оценить вклад флуктуационной составляющей на экспериментально наблюдаемые значения термодинамических функций,  $\Delta_c A(T, \rho)$ ,  $\Delta_c C_V(T, \rho)$ ,  $\Delta_c C_P(T, \rho)$  и транспортных свойств,  $\Delta_c \lambda(T, \rho)$ ,  $\Delta_c D(T, \rho)$ ,  $\Delta_c \eta(T, \rho)$  сверхкритических флюидов (рис. 1.9). Очевидно, область, где вклад флуктуаций на данное свойство составляет, например 5 %, по своим размерам, для каждого свойства разное, более того для каждого флюида свое, так как флуктуационные составляющие зависят от системно-зависимых параметров, имеющих определенный физический смысл. Например, параметр Гинзбурга  $Gi$  или предельная длина крупномасштабных флуктуаций параметра порядка  $q_D$ , определяют границу влияния флуктуаций на свойства сверхкритического флюида. На рисунке 1.9 приведены границы областей в  $T$ - $\rho$  и  $P$ - $T$  плоскостях, где вклад критических флуктуаций на экспериментально наблюдаемое значение теплопроводности, т.е.,  $\Delta_c \lambda / \lambda^{кк}$ , составляет в пределах от 1 % до 5 % и больше 5 % для  $H_2O$ . Аналогичные расчеты на основе кроссоверной модели

приведены и на рисунках 1.10 и 1.11 для теплопроводности сверхкритического  $\text{CO}_2$  и теплоемкости  $\text{H}_2\text{O}$ , соответственно.

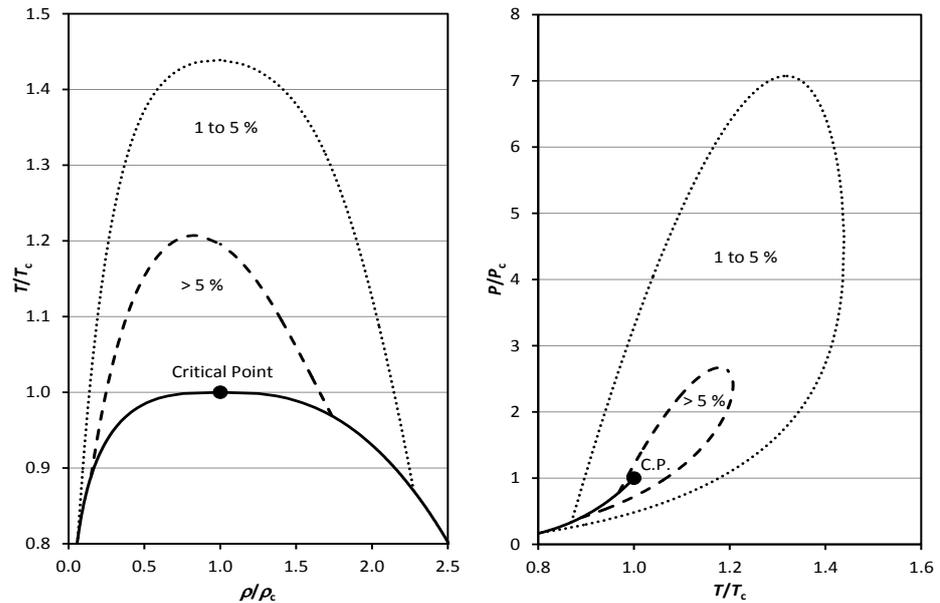


Рисунок 1.9 – Границы областей значений плотности ( $\rho$ ), температуры ( $T$ ), и давления ( $P$ ) в приведенных, относительно критических параметров  $\rho_c$ ,  $T_c$ ,  $P_c$ , параметрах, где вклад флуктуационной составляющей к теплопроводности составляет более 1% для  $\text{H}_2\text{O}$ . Критический рост теплопроводности выше 5 % находится в области между пуктирной кривой 5 % и кривой насыщения (сплошная кривая).

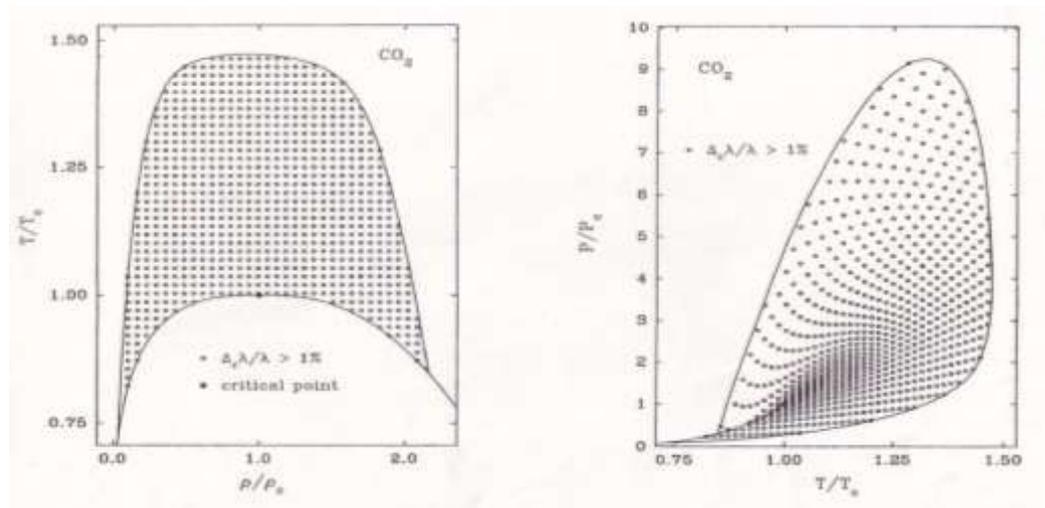


Рисунок 1.10 – Границы областей значений приведенной плотности, температуры, и давления где вклад флуктуационной составляющей  $\Delta_c \lambda$  теплопроводности составляет более 1 %, т.е., отношение  $\Delta_c \lambda / \lambda^{\text{ЭК}} > 1\%$  для  $\text{CO}_2$

[118] в  $T$ - $\rho$  и  $P$ - $T$  координатах

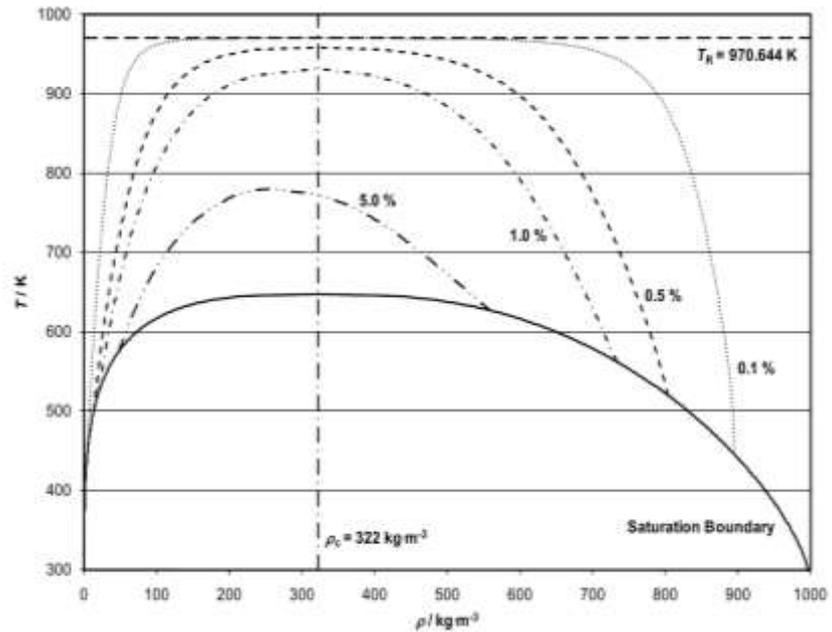


Рисунок 1.11 – Вклад критических флуктуаций на экспериментально наблюдаемые значения теплопроводности воды, рассчитанный по кроссоверной модели [119].

### Выводы по первой главе

1. Кроссоверный подход к описанию влияний крупномасштабных флуктуаций на критические аномалии термодинамических и транспортных свойств позволяет наиболее точно передать как особенности их скейлингового поведения вблизи КТ и в сверхкритической области, так и классическое регулярное поведения за пределами критической области. Сегодня нет сомнений в том, что кроссоверная теория полностью отражает все характерные особенности экспериментально наблюдаемых критических аномалий вблизи и сверхкритических флюидов с точностью близкой к экспериментальной. Очевидно, что критическое поведение флюидов и количественный вклад флуктуаций на экспериментально наблюдаемые значения на термодинамические и транспортные свойства сверхкритических флюидов контролируются кроссоверными параметрами (параметром Гинзбурга и предельным волновым вектором), которые имеют определенный физический смысл. Соответствующая кроссоверная функция плавно трансформирует критическое поведение термодинамических и транспортных свойств

сверхкритического флюида в классическое регулярное поведение. В целом кроссоверное поведение термодинамических и транспортных свойств определяется двумя параметрами, имеющих размерность длины – это волновой вектор и корреляционный радиус крупномасштабных флуктуаций параметра поорядка. Такой подход позволяет довольно наглядно количественно описать (выделить) область в фазовой диаграмме (вблизи и сверхкритической области), которая подтверждена влиянию критических флуктуаций на термодинамические и транспортные свойства флюидов. Очевидно, невозможно четко определить границы области сверхкритических переходов системы из «жидко-подобного» к «газо-подобному» состоянию, т.е., пока нет такого строгого критерия, которая определяет такую границу, потому что этот процесс непрерывный по своей физической природе и попытка к дискретизации этого непрерывного процесса приводит к неконтролируемым ошибкам и неверному истолкования природы этого процесса. С микроскопической точки зрения, это означает, что по количеству молекул в кластере невозможно определить это жидкость или газ, хотя экспериментально очевидно, что при изменении числа молекул в кластере в конечном итоге приводит к переходу газа в жидкость или наоборот. Нужны дополнительные экспериментальные и теоретические исследования в этой области для глубокого понимания на микроскопическом уровне природы сверхкритического фазового перехода и его механизма. Кроссоверный подход к описанию критических аномалий термодинамических и транспортных свойств сверхкритических флюидов может быть рекомендован для научных и практических приложений.

2. В настоящее время можно констатировать практически полное отсутствие информации по ключевым характеристикам процессов для СКФ технологий, как растворимость веществ в углеводородах, вязкость, теплоемкость, теплопроводность и др. в СКФ состоянии. Одно из самых перспективных и наукоемких приложений СКФ технологий связано с рынком нефтедобычи и нефтепереработки.

Из вышеперечисленного можно сделать вывод о том, что данная область интенсивно развивается. Идет поиск новых технологий, обеспечивающих

снижение вязкости нефтей и отвечающий требованиям энерго - и ресурсосбережения.

3. Синтез полимерных композитов обычно включает в себя химические процессы, но использование большого количества органических растворителей может вызвать серьезные опасения по поводу загрязнения воздуха и воды. Поэтому большой интерес представляют эффективные и экологически чистые методы. В последнее время растет интерес к замене традиционных органических растворителей сверхкритическими жидкостями, поскольку они более экологичны. Сверхкритический диоксид углерода (СК  $\text{CO}_2$ ) стал многообещающим кандидатом благодаря своим превосходным характеристикам и свойствам. Успех в применении сверхкритического  $\text{CO}_2$  в качестве растворителя или технологической среды был достигнут в различных областях, от хорошо зарекомендовавших себя процессов, таких как сверхкритическая экстракция и разделение, до более современных применений, таких как инженерное формирование частиц. Одной из областей, в которой достигнут значительный прогресс, является синтез и переработка полимеров. Полимеры могут быть фракционированы, очищены, пропитаны или вспенены с использованием сверхкритического  $\text{CO}_2$  в качестве технологического растворителя. Одним из недавних и интересных применений является синтез полимерных нанокомпозитов.

## **ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Большую часть настоящей диссертационной работы составляет её экспериментальная реализация, в рамках которой была создана полноценная лабораторная база, включающая в себя установки для исследования: фазового равновесия бинарных и тройных систем; растворимости веществ в органических растворителях; диспергирования полимерных частиц методом SEDS; экстракции углеводородов из АСПО; вязкости, плотности и теплопроводности. Настоящая глава диссертационной работы состоит из 9 подглав, каждая из которых в свою очередь содержит описание оборудования с принципиальной схемой, описание методики проведения экспериментов, оценку неопределенности и результаты пробных измерений.

### **2.1 Исследование фазового равновесия “пар-жидкость” в бинарных системах**

#### **2.1.1 Описание оборудования установки**

Принципиальная схема и внешний вид экспериментального стенда [120-131] приведена на рисунке 2.1.

Установку можно условно разделить на несколько образующих систем: 1) систему заполнения; 2) систему терморегулирования; 3) систему создания и поддержания давления; 4) измерительную систему; 5) вакуумную систему; 6) систему перемешивания; 7) систему отбора проб; 8) аналитическую систему.

Ядро установки – оптическая ячейка высокого давления объемом 117 см<sup>3</sup>, изготовленная из нержавеющей стали с сапфировыми окнами, выдерживающая давления до 50 МПа и температуры до 473 К.

Система заполнения и создания давления состоит из насоса высокого давления «Supercritical-24» производства компании «Thar» (США) и грузопоршневого манометра.

Отбор проб: жидкая фаза – через вентиль 8, паровая – через вентиль 7 в термостатированные пробоотборники 9,10. Фильтр на выходе пробоотборника исключает потерю тяжелых компонентов пара.

Фазовое равновесие достигается перемешиванием и подтверждается стационарностью  $T$ ,  $P$  и состава. После 40-минутной стабилизации кюветы в вертикальном положении производился отбор проб для анализа содержания по методике, описанной далее.

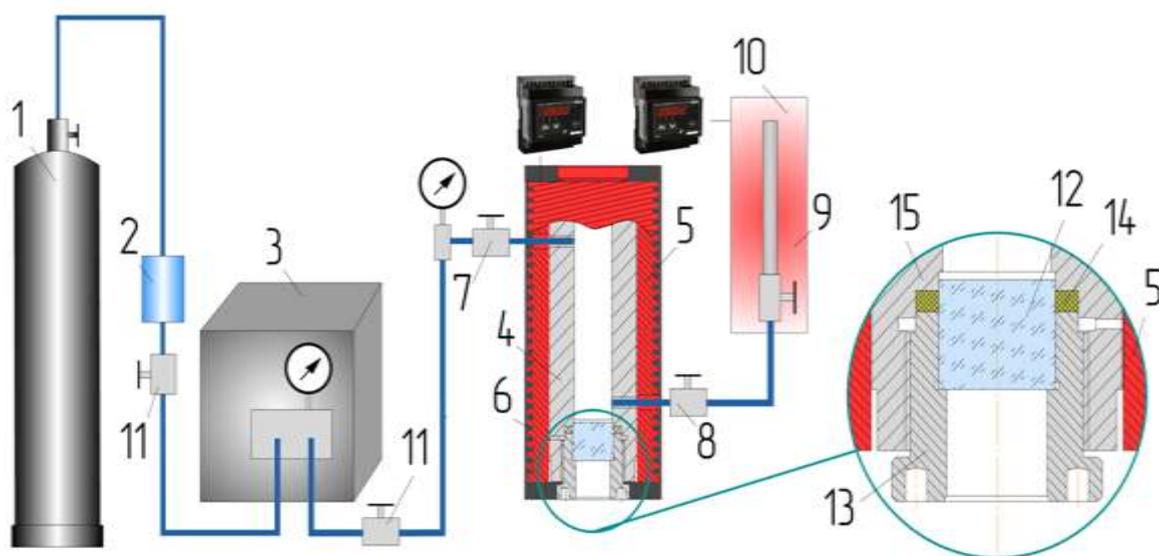


Рисунок 2.1 - Схема экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления: 1 – баллон; 2 – фильтр-осушитель; 3–насос; 4–ячейка высокого давления; 5 – медная рубашка; 6 – термоизоляция; 7, 8 – вентиль для подключения пробоотборника; 9 – пробоотборник; 10 – термостатирующая ванна; 11–вентиль, 12 - сапфировое окно; 13- крышка ячейки; 14-кольцо уплотнительное; 15-корпус ячейки

### 2.1.2 Методика проведения эксперимента

В оптическую ячейку помещали исследуемое вещество, заполняя примерно треть ее объема. Далее система вакуумировалась. После достижения заданной температуры в ячейку насосом высокого давления подавалась смесь пропана и бутана до требуемого давления.

Перед отбором проб необходимо достижение фазового равновесия. Для этого двухфазную систему (жидкость-газ) интенсивно перемешивали 30-40 минут с помощью качательного механизма. О наступлении равновесия свидетельствовала стабилизация температуры, давления в пределах погрешности измерений, а также четкой границы раздела фаз [131]. По достижении равновесия перемешивание прекращали. После 30-40 минут отстаивания для полного разделения фаз производили отбор проб жидкой и паровой фаз при постоянных  $T$  и  $P$ . Ячейку предварительно фиксировали вертикально на 40 минут. Для минимизации погрешности использовали пробоотборник объемом  $4.1 \text{ см}^3$ .

Состав фаз определяли гравиметрически с помощью аналитических весов «Vibra» (Япония). Вначале определялась масса пустого пробоотборника, затем пробоотборника с полученным образцом. По разности этих двух величин определялась масса смеси «пропан/бутан - растворенное вещество». Далее происходило удаление из смеси пропан/бутана. Оставшаяся масса принималась за массу растворенного вещества.

Расчет массовой доли выполнялся по формуле (2.1).

$$y = \frac{\frac{m_{\text{рас.вещ.}}}{M_{\text{рас.вещ.}}}}{\frac{m_{\text{пропан}}}{M_{\text{пропан}}} + \frac{m_{\text{рас.вещ.}}}{M_{\text{рас.вещ.}}}}, \quad (2.1)$$

где  $m_{\text{рас.вещ.}}$  - масса растворенного вещества;  $M_{\text{рас.вещ.}}$  - молярная масса растворенного вещества;  $m_{\text{пропан}}$  - масса пропан-бутановой смеси;  $M_{\text{пропан}}$  - молярная масса пропан-бутановой смеси.

Суммарная расширенная относительная неопределенность определения состава ( $k=2$ ,  $P=0,95$ ) составила 0,035.

Учет влияния отбора проб: Отбор пробы из замкнутой равновесной системы приводит к падению давления и изменению общего состава в ячейке. Для компенсации во время отбора в ячейку дозированно подавали смесь пропан/бутан, поддерживая давление постоянным. Хотя общий состав изменялся, новый состав лежал на исходной конноде, поэтому составы

сосуществующих фаз оставались неизменными (уменьшался лишь объем фазы). После отбора и добавления смеси систему вновь перемешивали 30-40 мин для достижения нового равновесия при новом общем составе. Перед следующим отбором фаз выдерживали 30 мин для расслоения.

Разделение проб: Отобранную пробу (растворенное вещество + пропан/бутан) охлаждали до 294 К (комнатная температура) и выдерживали 40 мин. При этой температуре пропан/бутан (газ) полностью отделялся от жидкого растворенного вещества. Для полного удаления остатков газа из жидкой фазы создавали вакуум. Экспериментально подтверждено, что 294 К оптимальна для разделения; охлаждение ниже температуры кристаллизации не улучшало точность определения н-тетрадекана. На выпускном клапане пробоотборника устанавливали ловушку [120] для предотвращения уноса капель н-тетрадекана с паром.

Верификация методики: Предположение об отсутствии н-тетрадекана в паровой фазе после разделения подтверждено хроматографическим анализом обеих фаз. Хроматография использовалась исключительно для контроля отсутствия следов компонентов в разделенных фазах, а не для прямого определения состава, который рассчитывался гравиметрически.

Особенности отбора фаз: Отбор проб из разных фаз (жидкость/пар) при одинаковых Т и Р невозможен за один цикл равновесия, так как отбор первой пробы смещает состояние системы. Поэтому после отбора одной фазы образец вновь перемешивали 30-40 мин для установления равновесия уже при новых условиях (Т, Р, общий состав), и только затем отбирали пробу другой фазы. Для анализа состав каждой фазы определяли отдельно при соответствующих условиях равновесия.

### **2.1.3 Неопределенность измерений**

Неопределенность измерений давления и температуры формируется двумя основными компонентами:

Инструментальная погрешность:  $u_{T,ins} = 0,05$  К для температуры,  $u_{P,ins} = 0,025$  бар для давления.

Вклад флуктуаций:  $u_{T,fluc} = 0,03$  К для температуры;  $u_{P,fluc}$  для давления, обусловленная температурной нестабильностью.

Стандартная неопределенность температуры рассчитывается как:

$$u(T) = \sqrt{u_{T,ins}^2 + u_{T,fluc}^2} < 0,06 \text{ К} \quad (2.2)$$

Стандартная неопределенность давления  $u(P) = \sqrt{u_{P,ins}^2 + u_{P,fluc}^2}$  зависит от экспериментальных условий. Величина  $u(P)$  варьировалась от 0.006 до 0.05 бар, что давало максимальное значение  $u(P) \approx 0.056$  бар (максимальная относительная стандартная неопределенность  $u_r(P) = 0.0011$ ).

Суммарная расширенная неопределенность ( $k=2$ ,  $P=0.95$ ) составила:

Для температуры:  $U(T) = 0.15$  К (стандартная  $u(T) = 0.075$  К).

Для давления: Относительная  $U_r(P) = 0.0022$  (стандартная  $u_r(P) = 0.0011$ )

Оценка неопределенности состава выполнена согласно рекомендациям NIST и ГОСТ [132, 133] через дисперсию фазовых концентраций ( $x$ ,  $y$ ). Неопределенности концентраций жидкости ( $u(x)$ ) и пара ( $u(y)$ ) определялись выражениями:

$$u_{cal}(z) = \sqrt{u^2 + u_{rep}^2}, \quad (2.3)$$

$$u_{rep}(z_i) = \sqrt{\frac{1}{(N_{sam} - 1)} \sum_{i=1}^{N_{sam}} \left( z_i - \frac{1}{N_{sam}} \sum_{i=1}^{N_{sam}} z_i \right)^2}, \quad (2.4)$$

где  $z$  - концентрация фазы ( $x$  или  $y$ ),  $w_0$  - неопределенность воспроизводимости,  $n$  - число измерений (5-6 для каждой точки  $T, P$ ). Серии из 5-6 экспериментов при фиксированных  $T$ ,  $P$  проводились с компенсацией давления добавлением смеси пропан/бутан при отборе проб. Экспериментальные составы – средние значения по серии.

При допущении независимости входных параметров уравнения (2.1)  $X_i$  ( $m_{C14}$ ,  $m_{C3+C4}$ ,  $T$ ,  $P$ ) дисперсия фазовых концентраций:

$$u^2(z) = \left( \frac{\partial z}{\partial m_{C14}} \right)_{C3+C4,P,T}^2 u^2(m_{C14}) + \left( \frac{\partial z}{\partial m_{C3+C4}} \right)_{C14,P,T}^2 u^2(m_{C3+C4}) + \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_{m_i,P}^2 u^2(T) + \left( \frac{\partial z}{\partial P} \right)_{m_i,T}^2 u^2(P), \quad (2.5)$$

где стандартные неопределенности независимых измеряемых параметров

$X_i$  ( $m_{C14}, m_{C3+C4}, T, P$ );  $\left( \frac{\partial z}{\partial m_i} \right)$ ,  $\left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_{m_i,P}$ , и  $\left( \frac{\partial z}{\partial P} \right)_{m_i,T}$  – коэффициенты

чувствительности. Комбинированная стандартная неопределенность  $u^2(z)$  [140].

Значения частных производных  $\left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P$  и  $\left( \frac{\partial z}{\partial P} \right)_T$  оценивались по

экспериментальным данным.

Итоговые расширенные неопределенности ( $k = 2, P=0.95$ ):

Давление: относительная  $U_r(P) = 0.0022$

Температура: абсолютная  $U(T) = 0.15$  К

Концентрации фаз: относительная  $U_r(z) = 0.035$

Стандартная неопределенность воспроизводимости  $U_{rep}(z) = 0.002$ .

Относительная расширенная комбинированная неопределенность концентрации из-за воспроизводимости:  $U_{c,r}(z) = 0.01$ .

### 2.1.4 Результаты пробных измерений

В целях апробации экспериментальной методики и оценки работоспособности установки проведены измерения фазового равновесия в системе "нафталин-пропан", выбранной в качестве референсной благодаря наличию литературных данных [134]. Несмотря на использование в [134] сходной оптической ячейки высокого давления, состав фаз там определялся спектральным методом (неопределенность 1%). Результаты сопоставления, отраженные на рисунке 2.2, свидетельствуют о согласии полученных данных с результатами работы [134] в пределах суммарных погрешностей.

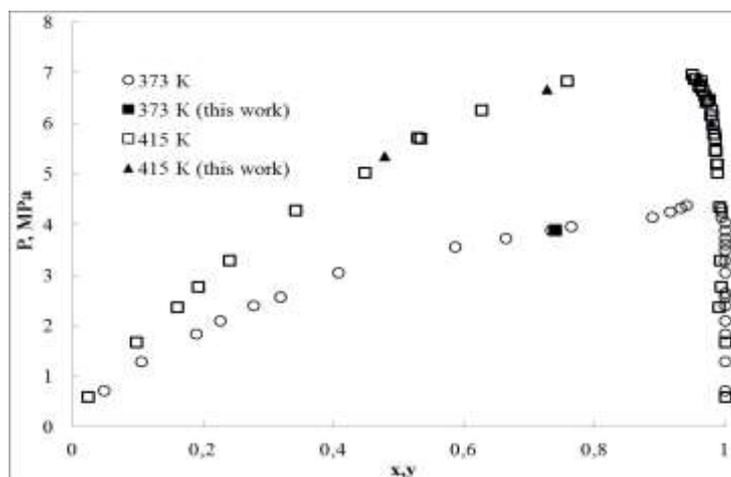


Рисунок 2.2 - Диаграмма фазового равновесия системы «нафталин – пропан»

## 2.2 Экспериментальная установка для изучения растворимости веществ в СКФ среде при условиях непрерывного потока

В настоящей работе разработана и внедрена оригинальная экспериментальная установка для комплексного изучения растворимости различных веществ в сверхкритическом диоксиде углерода (СК- $\text{CO}_2$ ) в динамическом режиме. Установка представляет собой высокотехнологичный комплекс, позволяющий проводить измерения в широком диапазоне температур (303-373 К) и давлений (до 50 МПа), что охватывает практически все технологически значимые условия для сверхкритических процессов.

Основу установки (рис. 2.3) составляет герметичный контур, включающий баллон с высокочистым  $\text{CO}_2$ , систему охлаждения на основе тосола, прецизионный плунжерный насос Р-50 и теплообменник с точным термостатированием. Особенностью конструкции является модульность системы, позволяющая легко адаптировать установку для различных типов исследований, включая эксперименты с добавлением соразтворителей к основному сверхкритическому растворителю.

Ключевым преимуществом разработанной установки является внедрение нового метода измерения массы СК- $\text{CO}_2$ , прошедшего через систему. Этот метод, основанный на комбинации прецизионного взвешивания и объемного учета, обеспечивает беспрецедентную точность определения параметров

растворимости. Точность измерений дополнительно гарантируется использованием образцового манометра для контроля давления и системы высокоточных термостатов с погрешностью поддержания температуры не более  $\pm 0,1$  К.

Экспериментальный модуль установки включает специализированную ячейку для размещения исследуемого вещества, оборудованную механической мешалкой для обеспечения равномерного распределения компонентов.

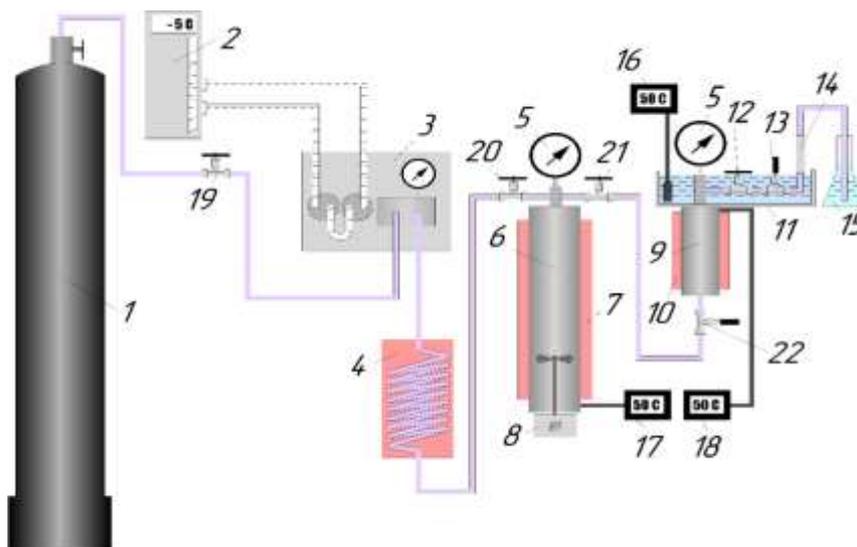


Рисунок 2.3 - Схема экспериментальной установки для изучения растворимости веществ в СКФ среде при условиях непрерывного потока: 1 – баллон с СКФ растворителем; 2 – холодильник с тосолом; 3 – насос высокого давления; 4 – теплообменник; 5 – образцовый манометр; 6 – ячейка для приготовления смеси; 7 – термонагреватель; 8 – мешалка; 9 – ячейка с измеряемым веществом; 10 – термонагреватель; 11 – термостат; 12, 19, 20, 21 – вентиль; 13, 22 – дозирующий вентиль; 14 – пробоотборник; 15 – емкость с водой; 16, 17, 18 – измеритель-регулятор температуры

Экспериментальная установка для изучения растворимости веществ в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  оснащена высокоточным плунжерным насосом P-50 (3) производства Thar Technologies, который является ключевым элементом системы. Этот насос обеспечивает стабильную подачу  $\text{CO}_2$  в диапазоне расходов от 1 до 50 г/мин при рабочих давлениях до 60 МПа.

Для корректной работы насоса критически важно поддерживать  $\text{CO}_2$  в жидком состоянии перед подачей в насос. Это достигается с помощью системы охлаждения, включающей холодильник (2) с тосолом, охлаждаемым до  $-5^\circ\text{C}$ . Охлаждающая жидкость циркулирует как вокруг подающей магистрали  $\text{CO}_2$ , так и вокруг цилиндров насоса, предотвращая кавитацию и обеспечивая оптимальные условия для работы плунжеров.

После выхода из насоса поток  $\text{CO}_2$  проходит через змеевиковый электрический теплообменник (4), где нагревается до требуемой экспериментальной температуры перед поступлением в ячейку (6) с исследуемым веществом. Для точного определения растворимости используется специальная ячейка высокого давления объемом 1.09 литра с электрической обогревательной рубашкой, позволяющая поддерживать стабильные температурные условия. Давление в системе контролируется образцовым манометром МО-1226 с диапазоном измерения 0-60 кгс/см<sup>2</sup>.

После прохождения через ячейку с растворенным веществом смесь поступает в сепарационную систему (14), состоящую из пробоотборника объемом 20 мл, оснащенного микронными фильтрами, и дозирующего вентиля для точного регулирования расхода. Особое внимание уделено термостатированию дозирующего вентиля с помощью отдельного термостата с дистиллированной водой, что предотвращает заторы при дросселировании  $\text{CO}_2$ . Температура контролируется встроенной термопарой с выводом данных на цифровой регулятор ОВЕН ТРМ-202 (16) [135 - 137].

### **2.2.1 Результаты пробных измерений**

Для подтверждения надежности экспериментальной установки и точности применяемой методики проведена серия измерений растворимости дифенила в сверхкритическом диоксиде углерода. Исследования выполнялись с использованием высокочистых реактивов: дифенила (98,3% масс., ООО "Вектон", Казань) и  $\text{CO}_2$  (99%, ООО "ТехГазСервис", Казань). Выбор дифенила в качестве модельного соединения обусловлен его характерной низкой

растворимостью в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , что делает его идеальным объектом для проверки чувствительности и точности измерительной системы.

Эксперименты проводились при температурах 308 К и 328 К в диапазоне давлений от 11 до 22 МПа [138 - 140] (рис. 2.4). Для обеспечения статистической достоверности для каждой комбинации параметров давления и температуры выполнено по пять независимых измерений. Оценка неопределенности [132, 133] проводилась с учетом современных метрологических подходов, что позволило установить расширенную неопределенность измерений температуры  $\pm 0,15$  К, давления  $\pm 0,05\%$  и концентрации  $\pm 5\%$  при доверительной вероятности 95% и  $k=2$ .

Полученные экспериментальные данные демонстрируют характерные закономерности изменения растворимости дифенила в зависимости от параметров системы. Наблюдается четкая зависимость роста растворимости от давления при постоянной температуре, в то время как влияние температуры проявляет более сложный, нелинейный характер. Проведенное сравнение с литературными [141, 142] данными показывает хорошее соответствие - максимальные расхождения не превышают 5%, что полностью согласуется с оценкой экспериментальной погрешности.

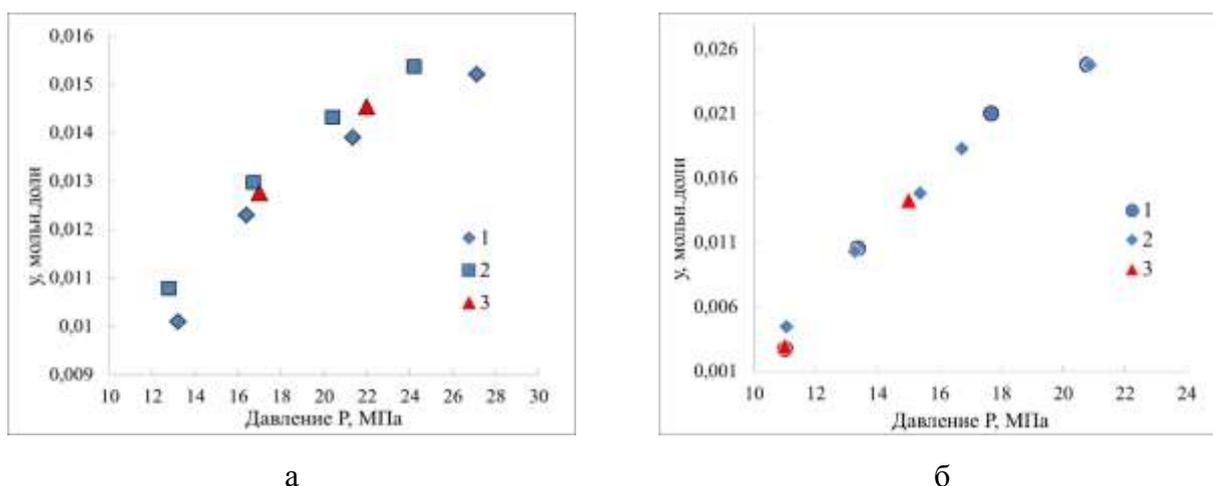


Рисунок 2.4 - Растворимость дифенила в СК- $\text{CO}_2$  : а) - 308 К; б) - 328 К. 1 – [141]; 2 – [142]; 3 – результаты настоящей работы

### 2.3 Исследование растворимости полимеров в органических растворителях

Описываемая в данной подглаве экспериментальная установка использовалась для исследования процесса растворения полимеров в

органических растворителях. Более детальное описание установки приведено в публикациях [143 - 145].

Смесь растворителя и полимера в необходимых пропорциях предварительно взвешивались и загружались в стеклянную колбу, которая, в свою очередь, помещалась в термостат с теплоносителем при заданной температуре, установленной на магнитной мешалке. Для получения каждой экспериментальной точки готовилась отдельная смесь.

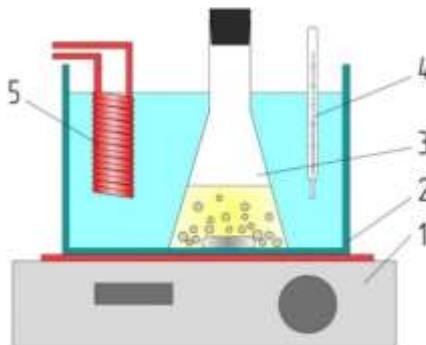


Рисунок 2.5 – Экспериментальной установки по измерению растворимости полимеров в органических растворителях

Запуск магнитной мешалки и секундомера соответствует началу эксперимента. Специальный магнит, помещенный внутри стеклянной колбы со смесью, приводился в движение, тем самым обеспечивал перемешивание смеси.

Отбор образца смеси производился через заданный интервал времени в специальную, предварительно взвешенную, стеклянную емкость. Далее полученный образец вновь взвешивался и помещался в устройство для разделения, путем выпаривания, растворителя из полимера. Полученный полимер взвешивался для дальнейших расчетов.

## 2.4 Описание экспериментальной установки для измерения теплопроводности методом импульсного нагрева

Установка, использованная в рамках настоящего исследования для измерения коэффициентов теплопроводности полученных полимерных

композитов, представляет собой автоматизированную систему измерения, основным компонентом которой является измеритель SKZ1061C с зондами различной чувствительности, подключаемый к персональному компьютеру, программное обеспечение которого выполняет непосредственные вычисления численных значений коэффициентов теплопроводности. В установке реализована технология Transient Plane Source TPS (нестационарного плоского источника тепла), которая используется для быстрого и точного измерения значений коэффициентов теплопроводности металлов, сплавов, керамики, минералов, полимеров, композитных материалов, бумажных и тканых материалов, изоляционных материалов, гелей, жидкостей, порошков, гранулированных и пастообразных материалов. Внешний вид установки представлен на рисунке 2.6.

На рисунке 2.7 приведены варианты зондов с металлической резистивной дорожкой в виде двойной спирали на двусторонней подложке. Зонд одновременно является как источником тепла, так и термометром сопротивления.



Рисунок 2.6 – Внешний вид установки по измерению коэффициентов теплопроводности

Полимерная пленка представляет собой тонкий изоляционный слой, обеспечивающий зонду определенную механическую прочность и поддерживая электрическую изоляцию между зондом и образцом. Во время испытаний зонд помещается посередине тестируемого образца. При прохождении тока через зонд происходит рост температуры, тепло распространяется с обеих сторон образца зонда. При этом, тепловая волна зондирует сначала подложку, а затем

исследуемый образец. Фиксируя время реакции зонда на изменение температуры, можно получить математическую модель для определения теплопроводности. Непосредственное значение коэффициента теплопроводности определяется программным обеспечением через изменение напряжения на зонде включенного в плечо мостовой схемы Уитстона.

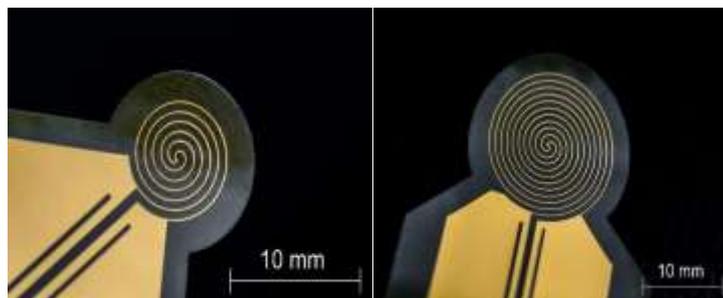


Рисунок 2.7 – Примеры плоских зондов ограниченной ширины с металлической резистивной дорожкой в виде двойной спирали на двусторонней подложке

В качестве подтверждения достоверности получаемых значений коэффициентов теплопроводности были проведены контрольные измерения. В качестве объектов исследования были выбраны теплоизоляционные материалы, значения теплопроводности которых предполагаемо близки к значениям теплопроводности полученных образцов. Характеристики образцов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1– Характеристики апробационных образцов

Характеристика		Образец 1	Образец 2
Материал		Экструдированный пенополистирол	Экструдированный пенополистирол
Марка		УКНА XPS	XPS ТЕХНОПЛЕКС
Производитель		"ПЕНОПЛЭКС"	"ТехноНиколь"
Плотность, кг\м <sup>3</sup>		22	28
Толщина, мм		20	50
$\lambda_{25}$ Вт/(м·К)	заявленные значения	0,034	0,032
	результаты измерения	0,0345±0,0009	0,0334±0,0006
Отклонение, %		1,45	4,06

Степень достоверности результатов определялась в соответствии с рекомендациями по выражению неопределенности измерений ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 [133]. Анализ неопределенности результатов измерения проведен как через указанный производителем интервал возможных значений на основе априорного предположения о прямоугольности функции распределения, так и статистически по типу А. Ниже представлена таблица 2.2 с результатами расчета неопределенности на примере образца теплоизоляционного материала номер 1 (таблица 2.1).

Таблица 2.2 – Результат оценки неопределенности измерения коэффициентов теплопроводности образца №1

<b>Случайная составляющая неопределенности, рассчитанная по типу В</b>			
Математическое ожидание	$\underline{\lambda}$	Вт/(м·К)	0,0345
Выборочное стандартное отклонение	$u(\lambda)$	Вт/(м·К)	$6,14 \cdot 10^{-4}$
Стандартное отклонение среднего значения	$\underline{u}(\lambda)$	Вт/(м·К)	$3,55 \cdot 10^{-4}$
<b>Неопределенность, связанная с неточностью прибора, рассчитанная по типу А</b>			
Полуширина диапазона значений отклонения	$a$	Вт/(м·К)	$5,16 \cdot 10^{-4}$
Дисперсия неопределенности	$u^2(\Delta\lambda)$	Вт <sup>2</sup> /(м·К) <sup>2</sup>	$8,88 \cdot 10^{-8}$
Стандартная неопределенность	$u(\Delta\lambda)$	Вт/(м·К)	$2,98 \cdot 10^{-4}$
<b>Суммарная неопределенность</b>			
Суммарная стандартная неопределенность	$u_c(\lambda)$	Вт/(м·К)	$4,63 \cdot 10^{-4}$
Коэффициент охвата при уровне доверия 95%	$t_{95}(v)$	-	1,96
Расширенная неопределенность	$U_p$	Вт/(м·К)	$9,08 \cdot 10^{-4}$
Относительная расширенная неопределенность	$U_p/\lambda \cdot 100$	%	2,64

Метод импульсно нагреваемого зонда отвечает новым возросшим требованиям, предъявляемым к теплофизическому эксперименту, и в сочетании

с компьютерным сбором и обработкой информации обеспечивает: комплексность измерений в одном эксперименте, прецизионность результатов, решение разнообразных задач в теплотехнике.

## 2.5 Методика исследования вязкости АСПО

Вязкость тех же образцов АСПО измерялась с использованием метода МПГ (реовискозиметр с падающим грузом) [146] для измерения вязкости высоковязких ньютоновских и неньютоновских жидкостей при температурах от (273 до 500) К при атмосферном давлении, которая объединяет методы падающего груза и капиллярного течения. В этом методе определение вязкости основано на измерении напряжения на поршне и времени, необходимого для протекания жидкости объемом  $V$  через капилляр. Внешний вид прибора для измерения вязкости показан на рисунке 2.8.

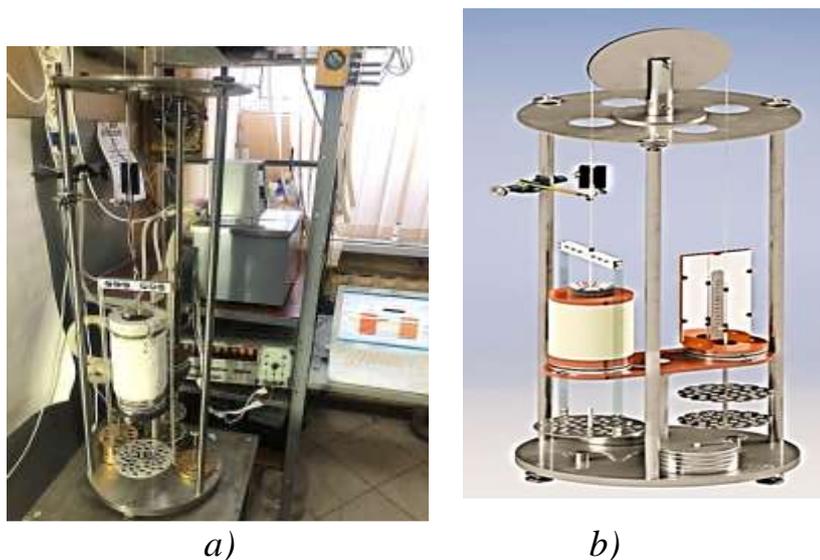


Рисунок 2.8 – Внешний вид реовискозиметра

Калибровка установки проводилась на широко исследованных веществах (полиметилсилоксан, вакуумное масло VM-1С и глицерин). Расширенная неопределенность результатов измерения при коэффициенте охвата  $t_{95}(v_{эфф})$  не превышает 2%.

Техническая характеристика грузов (цилиндров) приведена в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Основные характеристики грузов (цилиндров)

Техническая характеристика	Порядковый номер груза	
	Цилиндр №10	Цилиндр №9
Число зубьев, n	20	30
Диаметр наружного зуба, м	$24,80 \cdot 10^{-3}$	$24,80 \cdot 10^{-3}$
Диаметр внутреннего зуба, м	$20,90 \cdot 10^{-3}$	$20,90 \cdot 10^{-3}$
Высота цилиндрической части, м	$71,51 \cdot 10^{-3}$	$72,23 \cdot 10^{-3}$
Высота груга, м	$75,51 \cdot 10^{-3}$	$75,16 \cdot 10^{-3}$
Верхняя ширина зуба, м	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$
Нижняя ширина зуба, м	$1,097 \cdot 10^{-3}$	$0,829 \cdot 10^{-3}$
Диаметр автоклава, м	$24,92 \cdot 10^{-3}$	$24,92 \cdot 10^{-3}$
F, м <sup>2</sup>	$70,871 \cdot 10^{-6}$	$84,050 \cdot 10^{-6}$
P, м	0,213	0,245
$K=d_{\text{экв}}/D$	0,05337	0,05506
Сумма бок. поверхности, м <sup>2</sup>	10062,48	11913,42
Общая масса груза, кг	$131,95 \cdot 10^{-3}$	$130,00 \cdot 10^{-3}$

Коммерческий ротационный вискозиметр Brookfield (BR) (DV-II+PRO, LVD-II+PRO) дополнительно использовался для подтверждения точности текущих измеренных данных вязкости образцов АСПО. Общая неопределенность и воспроизводимость измерений вязкости с помощью вискозиметра Брукфильда находятся в пределах 1% и 0,2% соответственно

## 2.6 Методика исследования плотности АСПО

Плотность АСПО измерялась двумя различными методами: пикнометрическим методом и методом гидростатического взвешивания (МГВ) [147] с погрешностью от (0,01 до 0,3) %.

Общий вид гидростатического плотномера представлен на рисунке 2.9.



Рисунок 2.9 – Фотография гидростатического весового денситометра (ГВД, слева) и принципиальная схема (справа)

Установка позволяет проводить исследование плотности жидких веществ в диапазоне температур (273 - 473) К при атмосферном давлении.

Принцип работы установки основан на определении массы поплавка, погруженного в исследуемую жидкость. Поплавок, изготовленный из титанового сплава, подвешивается на константановой проволоке, не подверженной удлинению, к аналитическим весам и опускается в сосуд с исследуемым веществом, вокруг которого создана медная термостатируемая оболочка. Создание и поддержание требуемой температуры осуществлялось термостатом «U-10» производства компании «MLV» (Германия). Нестационарность внутри измерительного стакана оценивается  $\pm 0,42$  °С..

Выражение для вычисления плотности исследуемой жидкости  $\rho_{ж_t}$  при различных температурах

$$\rho_{ж_t} = \frac{m - m_1 - \rho_v \cdot (0,9 \cdot V_n + V_k)}{(V_t + 0,1 \cdot V_n)} \quad (2.6)$$

где  $m = m_n + m_h + m_k$  — сумма масс, приведенных к пустоте, поплавок, нити и кольца, соответственно;  $m_1 = m_{1n} + m_{1h} + m_{1k}$  — сумма масс поплавка, нити и кольца, соответственно, взвешенных при проведении эксперимента по определению плотности исследуемой жидкости;  $\rho_v = 1,2 \text{ кг/м}^3$  — плотность воздуха;  $V_n$  — объем константановой нити;  $V_k$  — объем алюминиевого кольца;  $V_t$  — объем титанового поплавка при температуре опыта

Неопределенность измерений плотности оценивалась на основе рабочего уравнения (2.6) на основе стандартной процедуры, рекомендованной ГОСТ. На основе детального анализа всех источников неопределенностей, которые могут повлиять на определение плотности в этом методе, общая объединенная расширенная (уровень достоверности 0,95 и  $k = 2$ ) неопределенность измерений плотности оценивается в 0,016 %, включая процедуру калибровки. Атмосферное давление считывалось с помощью вибрирующего кварцевого датчика давления с неопределенностью  $\pm 0,08$  кПа.

## 2.7 Диспергирование полимерных смесей

Принципиальная схема установки, использованной в рамках настоящей работы для диспергирования полимерных смесей, приведена на рисунке 2.10. Ниже приведено краткое её описание, более подробно установка описана ранее в [148-154].

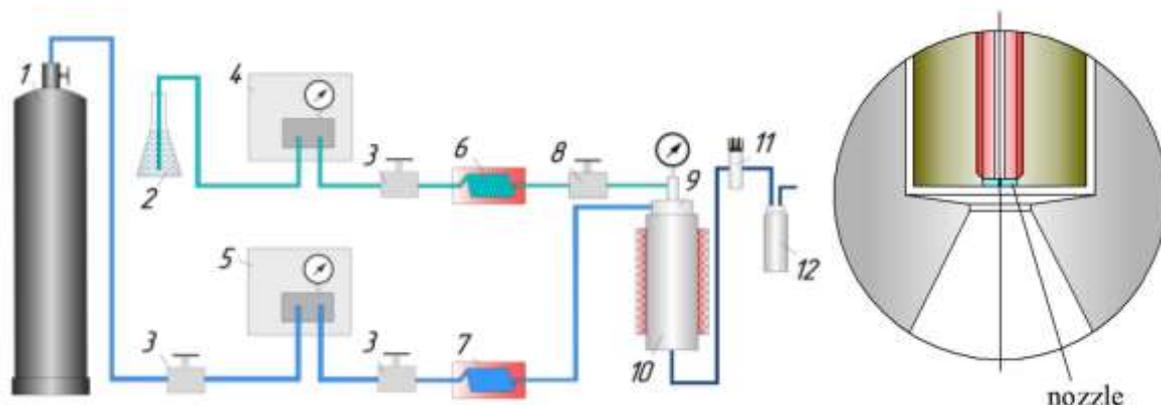


Рисунок 2.10 – Схема установки для диспергирования смесей полимеров:

1 – сосуд с диоксидом углерода, 2 – сосуд с исследуемой смесью и растворителем, 3,8 – запорная арматура, 4,5 - насос, 6,7 – электронагреватель, 9 – коаксиальное сопло, 10 – реактор, 11 – клапан обратного давления, 12 – разделитель

Использованная экспериментальная установка реализует метод SEDS. Диоксид углерода и смесь полимеров с органическим растворителем поступают в реактор 10 при помощи насосов высокого давления производства компании «Thar» (США), попутно нагреваясь до требуемых температур электронагревателями 6,7. Реактор представляет собой цилиндрический сосуд объемом 1 литр, внутри которого происходит непосредственное смешение диоксида углерода со смесью полимеров и растворителя через коаксиальное сопло 9, в котором первый компонент подается через внутреннее отверстие, а второй - через кольцевой зазор. Сбор полученных после диспергирования частиц осуществлялся с помощью подложки, устанавливаемой на дне реактора. Антирастворитель, коим в данном случае выступает диоксид углерода, и экстрагируемый растворитель попадали через регулятор противодавления 11 в разделителе 12.

Методика проведения стандартного эксперимента по диспергированию состоит из следующих основных шагов. Выбор и задание массовых расходов компонентов (смеси полимеров с растворителем, диоксид углерода) до 4 и 40 г/мин, соответственно (скорость потока измерялась с помощью расходомера). Затем шел этап впрыскивания компонентов в реактор через коаксиальное сопло в течение 2 часов (порядка 15 гр полимерной смеси без учета растворителя). По завершению предыдущего этапа начинался этап удаления остатков органического растворителя за счет прокачивания через реактор диоксида углерода в течение 5 минут. Далее в течение 20 минут проходил этап редуцирования давления.

В условиях контролируемого давления и температуры антирастворитель (диоксид углерода) экстрагирует растворитель из раствора, что приводит к увеличению концентрации полимерной смеси в каплях (насыщению ее) и, как следствие, к быстрому образованию частиц (осаждению). Диаграммы ДСК показали отсутствие остатков органического растворителя в получаемых частицах.

Полученные в ходе экспериментов частицы были исследованы с использованием методов: сканирующей электронной микроскопии («AURIGA CrossBeam» производства компании «Zeiss» (Германия) вместе с энергодисперсионный рентгеновский микроанализатором «INCA X-MAX» (Великобритания)); дифференциальной сканирующей калориметрии («DSC-200» (США) [155]); методов исследования деформационно-прочностных свойств универсальной испытательной машиной «112» производства «Test GmbH» (Германии) в соответствии с ГОСТ 12423-66 [156] и ГОСТ 11262-76 [157]).

Образцы для аналитических исследований СЭМ и ДСК подготавливались в смесителе «350E» производства компании «Brabender» (Германия). Образцы для аналитических исследований деформационно-прочностных свойств подготавливались прессом «YT-30RS» производства компании YATO (КНР) в соответствии с ГОСТ 12019-66 [156].

## 2.8 Сверхкритическая экстракция

Описываемая в настоящей подглаве экспериментальная установка использовалась для реализации процесса извлечения углеводородов (полимеров) из асфальтосмолопарафиновых отложений. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2.11. Ниже приведено краткое описание установки, более расширенное описание представлено ранее в публикациях [158 - 162].

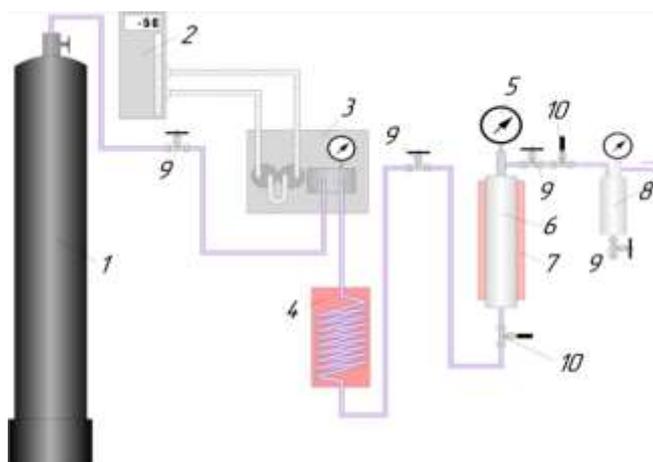


Рисунок 2.11 - Принципиальная схема экстракционной установки: 1 – сосуд с экстрагентом; 2 – холодильник; 3 – насос; 4 – теплообменный аппарат; 5 – манометр; 6 – экстрактор; 7 – электронагреватель; 8 – разделитель; 9 — запорная арматура; 10 – вентиль тонкой регулировки

Экстрагент из сосуда 1 подается в экстрактор 6 при помощи насоса высокого давления 3 производства компании «Thar» (США), попутно охлаждаясь при помощи холодильника 2 производства компании «Thermo Scientific»(США). Объемный расход экстрагента при этом варьируется в диапазоне 0,1 - 50 мл/мин. Регулирование давления производится регулятором обратного давления «BP-66» производства компании «GO Regulator Inc» (США), а измерение - образцовым манометром 5. Поддержание заданной температуры экстрактора осуществляется при помощи воротникового электронагревателя 7 производства компании «Тесей» (РФ).

### **ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ОСНОВ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ, УЧАСТВУЮЩИХ В СКФ ЭКСТРАКЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ**

Асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) представляют собой сложные гетерогенные системы, состоящие из разнообразных углеводородных фракций, полярных соединений и минеральных примесей. Эти отложения формируются в процессе эксплуатации нефтяных скважин и представляют серьезную технологическую проблему. Для эффективного решения задачи очистки скважинного оборудования и извлечения ценных углеводородных компонентов из АСПО [162] особое значение приобретает метод сверхкритической флюидной экстракции, эффективность которого напрямую зависит от глубины понимания фазового равновесия в системах "компонент отложений - экстрагент".

Ключевым аспектом организации процесса экстракции является обоснованный выбор рабочего растворителя. В последние годы наибольший практический интерес вызывают легкие алканы (пропан, н-бутан и их смеси), что обусловлено комплексом их преимущественных характеристик. Эти соединения демонстрируют выраженное химическое сродство с основными компонентами нефтяных отложений, обладают сравнительно низкими критическими параметрами (что снижает энергозатраты процесса), отличаются доступностью и простотой регенерации после экстракции. Однако для оптимизации технологических параметров экстракционного процесса требуется углубленное изучение фазового поведения бинарных систем, состоящих из отдельных компонентов АСПО и потенциальных растворителей.

Именно исследование фазовых равновесий таких систем составило основную цель настоящей работы в ее термодинамической части. Полученные экспериментальные данные по бинарным и многокомпонентным системам, дополненные результатами теоретического моделирования, позволяют не только восполнить существующий дефицит информации в этой области, но и создать научную основу для оптимизации технологических параметров

процесса. Особое значение имеют исследования с использованием реальных образцов АСПО, которые учитывают комплексное взаимодействие всех компонентов отложений с растворителями в сверхкритических условиях.

Результаты проведенных исследований имеют важное практическое значение для разработки ресурсосберегающих технологий очистки скважин от АСПО, позволяя существенно повысить эффективность извлечения углеводородов при одновременном снижении энергетических затрат процесса. Полученные данные о фазовом поведении систем "компонент АСПО - растворитель" открывают новые возможности для целенаправленного подбора оптимальных составов экстрагентов и режимов проведения сверхкритической экстракции.

### **3.1. Состав асфальтосмолопарафиновых отложений**

Образец асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), отобранный на Оренбургском нефтяном месторождении, имеет следующий состав: 33,7% парафинов, 3,9% асфальтенов, 30,55% смол, 3,1% механических примесей и 3,2% серы. Подробный состав углеводородной фазы представлен в таблице 3.1.

На основании детального анализа состава асфальтосмолопарафиновых отложений Оренбургского месторождения для фундаментального исследования были отобраны четыре ключевые модельные системы, отражающие основные типы межкомпонентных взаимодействий в реальных АСПО. В первую группу вошли системы на основе диоксида углерода: " $\text{CO}_2$  + н-алканы ( $\text{C}_{18}$ - $\text{C}_{30}$ )" и " $\text{CO}_2$  + ароматические углеводороды". Вторая группа включает системы с легкими алканами: "пропан/бутан + н-алканы" и "пропан/бутан + ароматические углеводороды", где пропан и бутан выбраны благодаря их высокой растворяющей способности, химическому сродству к парафинам и промышленной доступности.

Таблица 3.1 – Состав углеводородной фазы АСПО

Компонент	Время (мин)	Площадь (мВ*с)	Высота (мВ)	Концентрация
Гептан	20.425	5.993	1.682	0.40218
Циклогексан, метил-	22.456	5.877	1.562	0.39438
Октан	30.210	15.190	2.917	1.0194
Гептан, 2,6-диметил-	33.881	6.270	1.347	0.42079
Гептан, 2,6-диметил-	34.976	10.671	2.078	0.71613
Гептан, 4-пропил-	39.409	8.126	1.550	0.54531
нонан	43.201	26.543	4.763	1.7813
Октан, 2,6-диметил-	48.288	13.672	2.374	0.91755
Гептан, 3-этил-2-метил-	49.446	10.501	1.676	0.70474
Декан	57.829	50.598	7.198	3.3956
Декан, 4-метил-	61.487	21.726	2.916	1.458
Ундекан	72.721	73.553	10.488	4.9361
Бензол, 1,2,3,5-тетраметил-	78.628	24.944	3.322	1.674
Додекан	87.197	59.489	8.761	3.9923
Бензол, 1-этил	88.099	12.754	1.913	0.8559
Ундекан, 2,6-диметил-	89.425	29.541	4.048	1.9825
Циклогексан, 2-бутил-1,1,3-триметил-	91.096	18.335	2.683	1.2304
Ундекан, 6,6-диметил-	97.692	34.268	4.605	2.2997
Тридекан	100.967	57.027	8.395	3.8271
Додекан, 2,7,10-триметил-	111.394	51.596	7.628	3.4626
тетрадекан	114.005	66.106	9.927	4.4364
Бензол, 1-изопентил-2,4,5-триметил-	120.687	22.906	3.305	1.5372
2,6,10-триметилтридекан	122.101	67.181	7.475	4.5085
пентадекан	126.312	87.741	12.119	5.8883
гексадекан	137.951	74.313	10.657	4.9872
Пентадекан, 2,6,10-триметил-	143.831	84.471	6.838	5.6688
гептадекан	148.965	69.399	9.432	4.6574
1Н-Инден, 2,3-дигидро-1,1,3-триметил-3-фенил-	149.325	46.069	6.927	3.0917
Пентадекан, 2,6,10,14-тетраметил-	150.113	85.747	6.950	5.7545
Октадекан	159.429	48.236	6.940	3.2371
трикозан	160.820	143.975	10.940	9.6621
1-(3-Метилбутил)-2,3,4-триметилбензол	164.562	17.305	2.754	1.1613
нонадекан	169.397	88.256	7.045	5.9228
Гептадекан, 9-гексил-	178.901	29.672	4.106	1.9913
Октадекан, 3-этил-5-(2-этилбутил)-	187.990	22.044	3.105	1.4794

## **3.2 Фазовое равновесие системы «углеводород - экстрагент»**

Знание критических свойств смесей имеет большое значение, как для теоретических, так и для практических целей. Одной из основных проблем при разработке применимого качественного прогноза поведения сверхкритической жидкой фазы является отсутствие надежных экспериментальных данных о критических свойствах. Критические свойства смесей предоставляют дополнительную информацию о местоположении и границе двухфазной области. Термодинамические методы, основанные на принципе соответствующих состояний, требуют определения свойств компонентов и критических уровней смеси. Очевидно, что точность термодинамических свойств, прогнозируемых с помощью этих методов, зависит от точности данных о критических свойствах. Знание критических свойств также важно для прогнозирования фазового поведения смесей. Критическая точка является ключевым параметром при построении фазовых диаграмм, поскольку она представляет верхнюю границу области пар-жидкость.

### **3.2.1 Результаты экспериментального исследования**

#### **3.2.1.1 Фазовое равновесие систем «СО<sub>2</sub> - н-тетрадекан» и «пропан/бутан - н-тетрадекан»**

Проведенный анализ литературных данных выявил существенный пробел в изученности фазового равновесия в бинарных системах сверхкритического диоксида углерода с тяжелыми н-алканами (с числом углеродных атомов более 10) [163-165]. Особенно заметен дефицит экспериментальных данных для системы СО<sub>2</sub> + н-тетрадекан (С<sub>14</sub>Н<sub>30</sub>), где имеющиеся в литературе сведения крайне ограничены и фрагментарны. На момент проведения настоящего исследования в научных публикациях было доступно лишь 8 работ, посвященных изучению равновесия пар-жидкость (VLE) в этой системе [166-173], и всего 3 исследования трехфазного равновесия

жидкость-жидкость-пар (L-L-V) [174-177]. При этом существующие данные охватывают относительно узкий диапазон параметров: температуры от 279 до 373 К и давления до 16 МПа, что явно недостаточно для полноценного понимания термодинамики данной системы и ее практического использования.

Особую научную ценность представляют впервые исследованные тройные системы н-тетрадекан + пропан/н-бутан, для которых ранее полностью отсутствовали опубликованные данные по фазовому равновесию. Полученные оригинальные РТху-данные позволяют глубже понять механизмы межмолекулярных взаимодействий в многокомпонентных системах, содержащих тяжелые парафины. Важным аспектом работы стала верификация современных термодинамических моделей (PC-SAFT, CP-PC-SAFT и E-PPR78) на основе новых экспериментальных данных, что подтвердило их прогностическую способность для подобных систем.

Исследуемая бинарная смесь пропана и н-бутана с фиксированным массовым соотношением 0,367:0,633 (таблица 3.2) представляет собой перспективный растворитель для промышленного применения. Ключевой особенностью данной смеси являются умеренные критические параметры: критическая температура 408,79 К (135,64°C) и критическое давление 4,128 МПа (40,8 атм), что обеспечивает относительно легкое достижение сверхкритического состояния при сравнительно низких энергозатратах.

Таблица 3.2 – Описание образцов, использованных в данной работе

Химическое название	CASRN	Содержание воды <sup>b</sup>	Чистота	Поставщик
Диоксид углерода	124-38-9	65 ppm (KF)	≥0.9950 (GC)	ТехГазСервис (Москва)
н-тетрадекан	629-59-4	N/A	≥ 0.9900 (GC)	ООО "РЕАХИМ", Москва
пропан	74-98-6	Не найдено	≥0.9980 (NMR)	ООО "МОНИТОРИНГ" (Москва)
н- пропан	106-97-8	<0.05	>0.9975 (NMR)	ООО "МОНИТОРИНГ" (Москва)
н-тетрадекан	629-59-4	Не найдено	≥ 0.9900 (GC)	ООО "РЕАХИМ", Москва
Массовая доля (пропан) 0,367 / массовая доля (н-бутан) 0,633	-	Не найдено	-	ООО «Уралоргсинтез»

Экспериментальные исследования фазового равновесия «пар-жидкость» в системе «CO<sub>2</sub> + н-тетрадекан» проводились на изотермах (313, 333 и 353 К) и

до 19 МПа. Полученные данные, представленные на рисунке 3.1 (в проекции Р-х), демонстрируют несколько важных закономерностей. Наиболее существенным наблюдением является крайне низкое содержание н-тетрадекана в газовой фазе во всем исследованном диапазоне параметров, что свидетельствует о его незначительной летучести даже при повышенных температурах и давлениях.

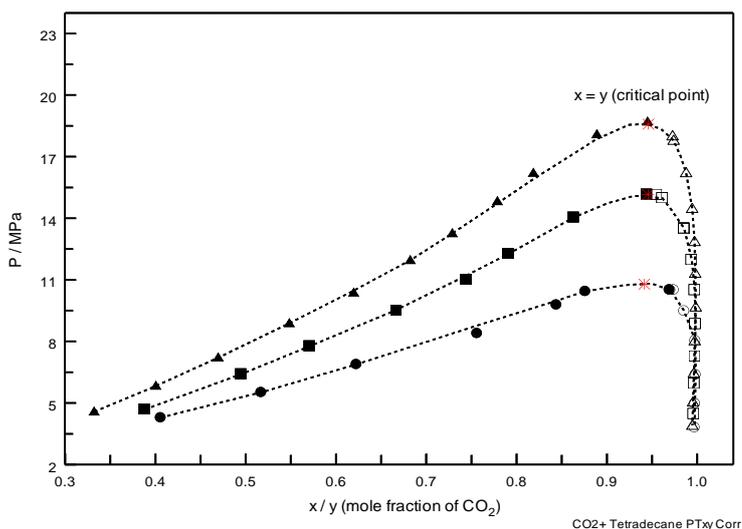


Рисунок 3.1 – Диаграмма фазового равновесия системы (PTxy) «CO<sub>2</sub> -н-тетрадекан» при выбранных изотермах: ●-313 К; ■-333 К; ▲-353 К; \* - критическая точка (x=y)

Неопределенность результатов исследования:  $u(T)=7,5$  мК;  $u_r(P)=0,00025$ ;  $u_r(x)=0,015$ ; и  $u_r(y) =0,015$ .

На рисунке 3.2(a) представлено сопоставление экспериментальных данных по изобарной концентрации жидкой фазы системы «CO<sub>2</sub> + н-тетрадекан» в (Т-х) диаграмме, полученных в настоящем исследовании, с литературными данными из источников [169-172] для двух значений давления: 4,96 МПа и 6,00 МПа.

Результаты исследования фазового равновесия в системе CO<sub>2</sub> + н-тетрадекан демонстрируют высокую степень согласованности с данными, представленными в литературных источниках [166, 169-172]. Как видно из представленных на рисунке 3.2 данных, отклонения между текущими измерениями и ранее опубликованными результатами не превышают (2-3) % по

концентрации компонентов, что находится в пределах допустимой экспериментальной погрешности для подобных исследований. Особенно важно отметить хорошее соответствие при высоких давлениях (11,07 и 15,17 МПа), где совпадение интерполированных значений концентраций  $\text{CO}_2$  в жидкой фазе с данными работы [166] составляет всего 1-2%.

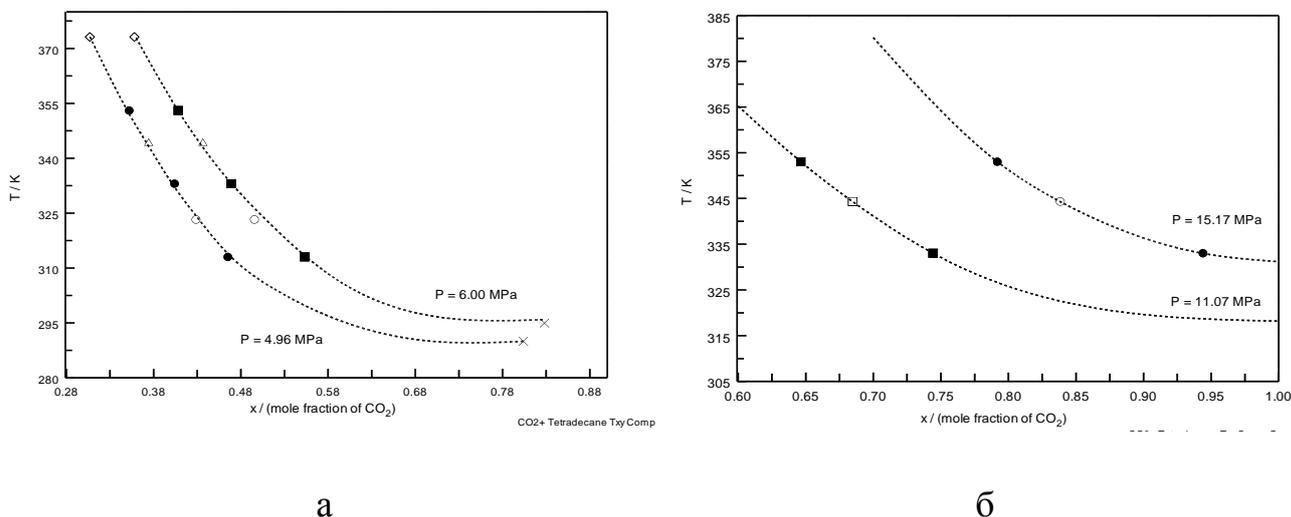


Рисунок 3.2 – Концентрации ( $x$ )  $\text{CO}_2$  в равновесных жидкой и газовой фазах в зависимости от температуры для бинарной смеси « $\text{CO}_2$  + н-тетрадекан»: а) наст. раб.: ●-4,96 МПа; ■-6,00 МПа; ○- [170]; △- [179]; ◇- [171]; ×- [172]; б) наст. раб.: ●-15,17 МПа; ■-11,07 МПа; ○- [167] при 15,17 МПа; и □- [167] при 11,07 МПа

Свойства изотермического фазового равновесия (VLE,  $PTw_Lw_G$ ) н-тетрадекана в сверхкритическом пропан/н-бутане были измерены при трех температурах  $T=(413,15, 433,15$  и  $453,15)$  К, которые превышают критическую температуру бинарной смеси растворителя с массовой долей 0,367 (пропан) / 0,633 массовой доли (н-бутана) или 0,433 мольной доли пропана/0,567 мольной доли н-бутана ( $T_{кр}= 405,49$  К и  $P_{кр}= 4,174$  МПа [178]). Следовательно, критическая температура смеси бинарных растворов ниже критической температуры чистого н-бутана ( $T_{кр} = 425,13$  К), в то время как критическое давление немного выше критического давления чистого н-бутана ( $P_{кр} = 3,796$  МПа).  $T_c$ - $x$  и  $P_c$ - $x$  проекции критических кривых бинарного растворителя пропан/н-бутан показаны на рисунках 3.3.и 3.4. Это является хорошей

проверкой метода и правильной работы экспериментальной установки, использованного в текущем исследовании. Как показано на рисунках 3.3 и 3.4, соответствие между литературными и полученными данными о критических свойствах хорошее. Кривая  $T_c$ - $x$  смеси пропан/н-бутан является непрерывной с небольшой кривизной. Критические температуры и давления смесей находятся в диапазоне значений, характерных для чистых компонентов. Однако, как видно на рисунке 3.4, критическое давление достигает максимума при мольной доле пропана около 0,8, что превышает критические давления отдельных КОМПОНЕНТОВ.

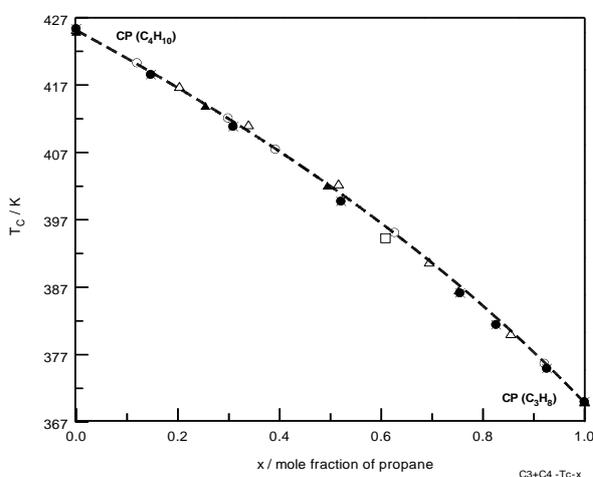


Рисунок 3.3 - Критическая температура бинарной смеси пропан/н-бутан в зависимости от концентрации ( $T$ - $x$ ):  $\blacktriangle$  - [179];  $\square$ - [180];  $\square$ - [178];  $\circ$  - [181];  $\bullet$ - [182];  $\square$ - [183] (наст. Раб) Пунктирная линия рассчитана по уравнению корреляции, разработанному по [181].

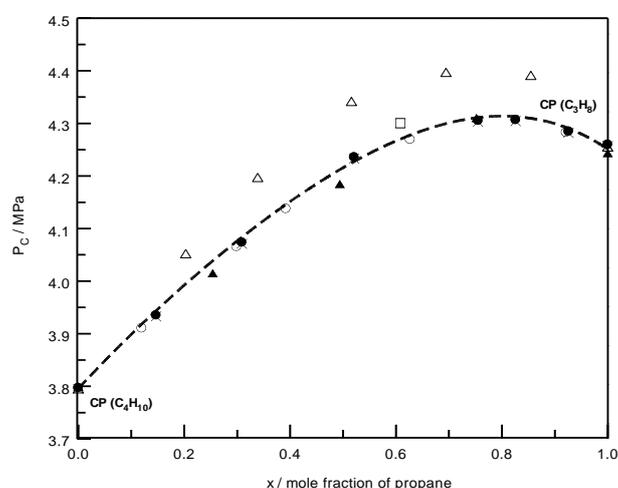


Рисунок 3.4 - Критическое давление бинарной смеси пропан/н-бутана в зависимости от концентрации ( $P_c$  -  $x$ ):  $\blacktriangle$  - [179];  $\times$ - [180];  $\triangle$ - [178];  $\circ$  - [181];  $\bullet$ - [182];  $\square$ - [183] (наст. Раб). Пунктирная линия рассчитана по уравнению корреляции, разработанному по [181].

На рисунке 3.4 представлены результаты исследования фазового равновесия в тройной системе, включающей н-тетрадекан и бинарную смесь пропана (0,367 масс. доли) с н-бутаном (0,633 масс. доли). Эксперименты проводились при трех температурах: 413,15 К, 433,15 К и 453,15 К.

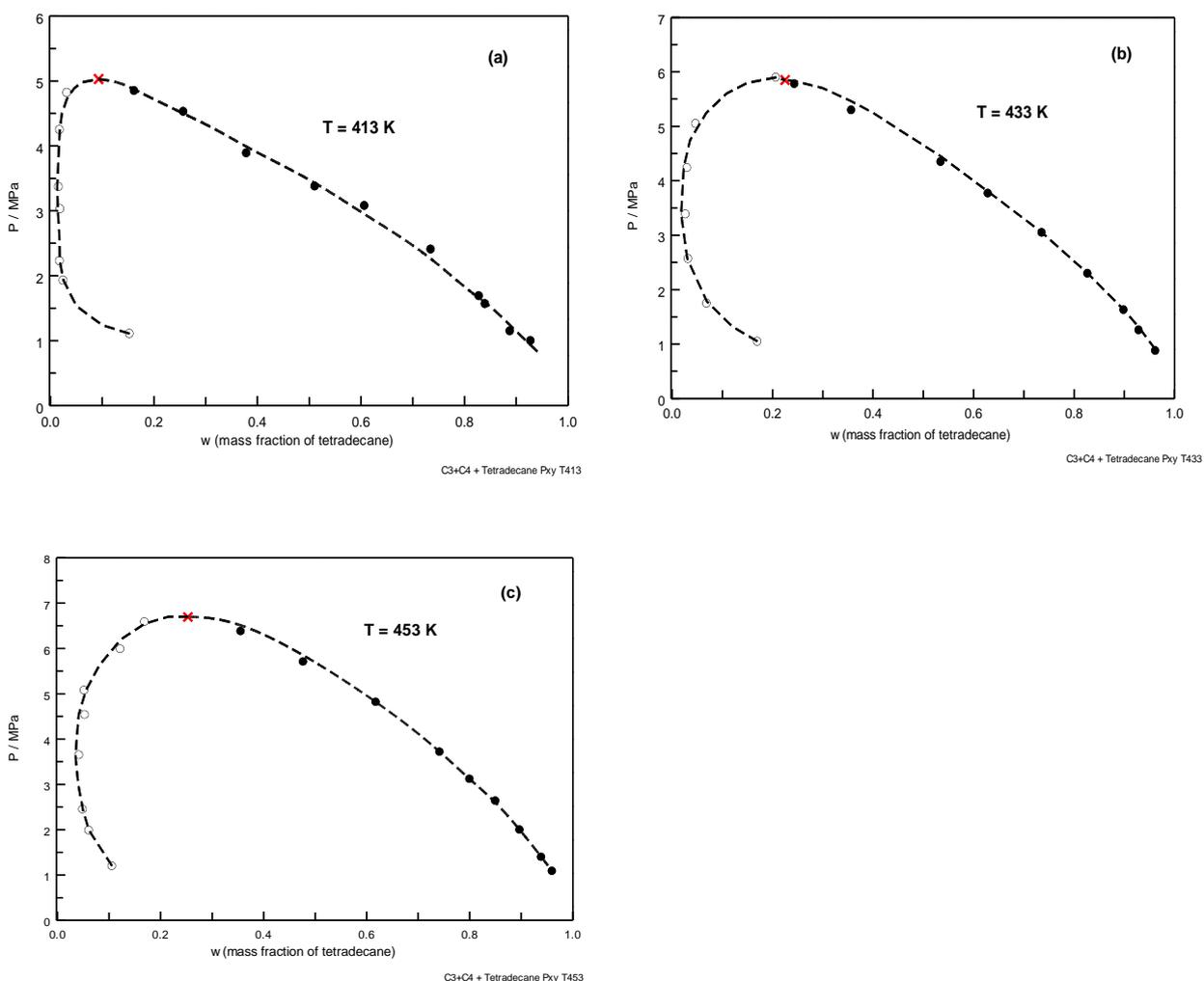


Рисунок 3.5 - Диаграмма фазового равновесия системы «н-тетрадекан - (пропана 0,367/н-бутана 0,633 массовая доля)» при трех постоянных температурах. × - критическая точка смеси; ○-состав паровой фазы,  $w_G$  массовая доля н-тетрадекана в газовой фазе; ●-состав жидкой фазы,  $w_L$  массовая доля н-тетрадекана в жидкой фазе. Пунктирные кривые - интерполированные значения.

Экспериментальные исследования фазового равновесия в системе н-тетрадекан + пропан-бутановая смесь с массовым соотношением компонентов 0,367/0,633 показали специфические особенности распределения компонентов между фазами. Полученные данные, представленные на рисунке 3.5, характеризуются высокой точностью измерений: погрешность температуры

составляет  $\pm 0,075$  К, давления -  $\pm 0,0011$  МПа, состава жидкой и паровой фаз - по  $\pm 0,018$  мольных долей (уровень достоверности 0,95).

При приближении к критическому давлению системы наблюдается резкое изменение фазового поведения - содержание н-тетрадекана в паровой фазе увеличивается на порядок, происходит быстрое сближение составов равновесных фаз ( $x \approx y$ ). В критической области граница между фазами размывается, что сопровождается интенсивным массообменом между компонентами.

### 3.2.1.2 Фазовое равновесие системы «пропан/бутан – октадекан»

Н-октадекан наряду с такими углеводородами как нафталин, гексадекан, тетрадекан и дифенил является одним из связующих АСПО, но в то же время ценным компонентом. Растворимость (фазовое равновесие жидкость-газ) н-октадекана в сверхкритическом диоксиде углероде и пропане [184-186] относительно хорошо исследовано. В работе [185] установлено, что растворимость н-октадекана в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  возрастает по мере увеличения давления. Давление в системе было измерено с точностью  $\pm 2$  кПа, температура измерена с точностью  $\pm 0,05$  К, а состав определен с точностью  $\pm 0,0002$  в мольных долей.

В работе проведено детальное изучение фазового равновесия (РТху-зависимостей) в системе н-октадекан с коммерческой пропан-бутановой смесью (65,3% пропана и 34,7% н-бутана по массе) при температурах 403,15 К, 423,15 К и 443,15 К в диапазоне давлений от 0,89 до 7,24 МПа. Исследования выполнялись методом визуального наблюдения в оптической ячейке высокого давления, что обеспечило высокую точность определения фазовых переходов.

Использовались реактивы высокой чистоты: н-октадекан марки ЧДА ( $\geq 99,6\%$  масс., производитель "Реахим") и готовая пропан-бутановая смесь от "UralOrgSynthesis". Критические параметры применяемой пропан-бутановой смеси составляют  $T_{кр}=390,25$  К и  $P_{кр}=4,31$  МПа [182], что обеспечивает относительно мягкие условия достижения сверхкритического состояния.

Результаты эксперимента, представленные на рисунке 3.6 [187], демонстрируют характерные особенности фазового поведения системы.

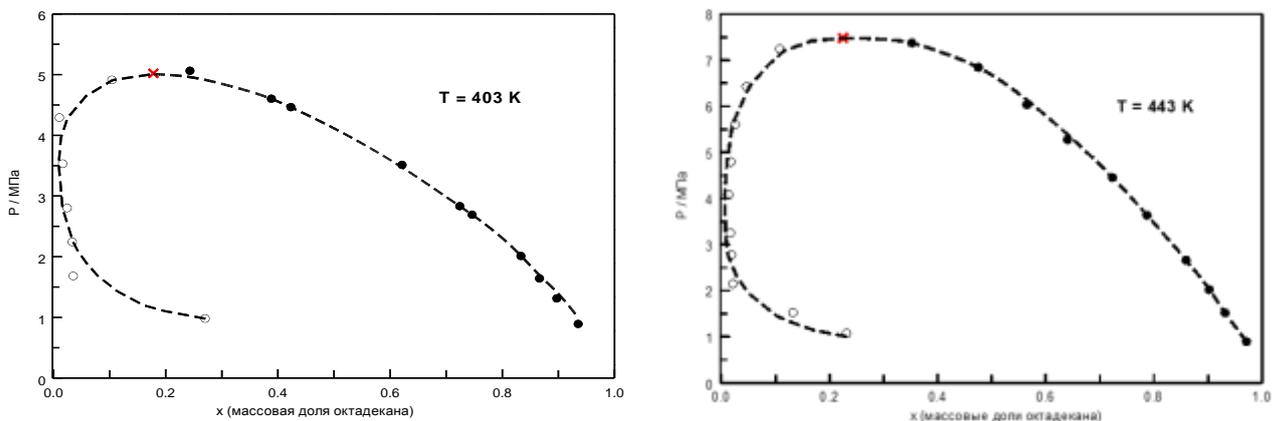


Рисунок 3.6 - Диаграмма фазового равновесия ( $P$ - $x$ - $y$ ) системы н-октадекан - пропан/н-бутан:  $x$  – массовая доля н-октадекан в жидкой фазе (светлые кружочки);  $y$  – массовая доля н-октадекан в паровой фазе (темные кружочки) при двух температурах

На основе полученных экспериментальных  $PTxy$  данных были определены значения критических параметров н-октадекан+пропан/н-бутановой смеси из условия. Полученные значения критических параметров приблизительно равны:  $x=0,178$  массовая доля н-октадекана,  $T_{кр}=403,15$  К,  $P_{кр}=5,08$  МПа;  $x=0,198$  массовая доля н-октадекана,  $T_{кр}=423,15$  К,  $P_{кр}=6,45$  МПа; и  $x=0,225$  массовая доля н-октадекана,  $T_{кр}=443,15$  К,  $P_{кр}=7,49$  МПа.

На рисунке 3.7 приведена  $P$ - $T$  фазовая диаграмма системы н-октадекан+пропан/н-бутановой смеси вместе с критической кривой в  $P_{кр} - T_{кр}$  проекции и кривыми давления насыщенных паров чистых компонентов.

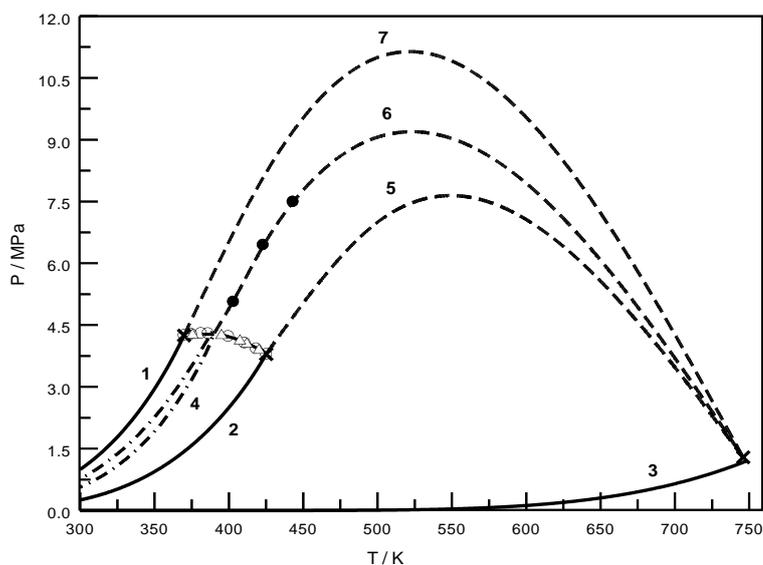


Рисунок 3.7 -  $P$ - $T$  фазовая диаграмма тройной системы н-октадекан-(0,347пропан/0,653н-бутан) и бинарных подсистем н-октадекан+пропан и н-октадекан+н-бутан. Сплошные линии – давления насыщенных паров чистых компонент (пропан-1, н-бутан -2, и н-октадекан-3), рассчитанных из REFPROP [188]. $\times$  - критические точки чистых компонент;  $\bullet$  - критические параметры смеси н-октадекан+ (0,347пропан/0,653н-бутан) (наст. работа)

### 3.2.1.3 Результаты исследования фазового равновесия систем «пропан - гексадекан» и «пропан/бутан - гексадекан»

Настоящая работа представляет собой первое комплексное исследование фазового поведения систем, содержащих н-гексадекан, восполняя существовавший в научной литературе существенный пробел.

Эксперименты проводились с использованием высокочистых реагентов: пропана (99,80% масс.) и н-бутана (99,75% масс.) от ООО "МОНИТОРИНГ", н-гексадекана (99,0% масс.) от ООО "ЭКОС", а также готовой пропан-бутановой смеси от ООО "УралОргСинтез".

Экспериментальное изучение фазового равновесия системы "пропан - н-гексадекан" проводилось на изотерме 403,15 К и в диапазоне давлений 1,22-6,31 МПа. Полученные результаты представлены на рисунке 3.8 ( $P$ - $x$ -проекция).

Критические параметры системы определены как:  $T_{кр} = 403 \pm 0,15$  К,  $P_{кр} = 6,401 \pm 0,03$  МПа.

Система проявляет фазовое поведение первого рода согласно классификации Скотта и Коненбурга, что типично для систем с высокой взаимной растворимостью компонентов. Неопределенность измерений составляет (2,1-3,8) %, что подтверждает высокую надежность полученных данных.

Сравнение с расчетами по модели GERG (REFPROP) [188], представленное на рисунке 3.9, показывает полное соответствие экспериментальных и теоретических результатов. Это свидетельствует о применимости данной модели для прогнозирования фазового поведения подобных систем.

Дополнительно исследована тройная система "пропан/бутан - н-гексадекан" (0,527/0,473 мольных долей) на трех изотермах 403 К, 423 К, 443 К и в диапазоне давлений до 6,31 МПа. Результаты приведены на рисунке 3.10 (P-x-проекция) [189].

Фазовое равновесие данной системы классический I тип по Скотту и Коненбургу [190].

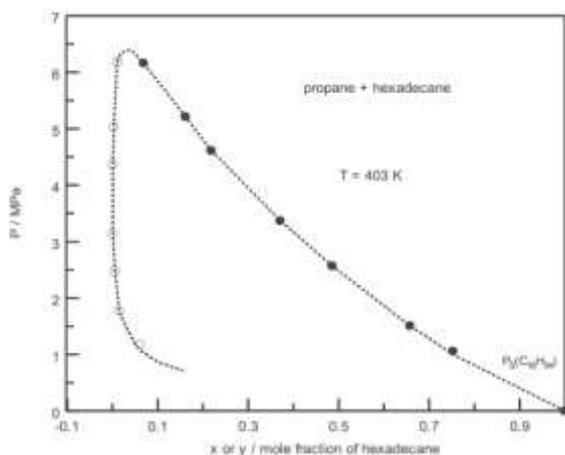


Рисунок 3.8 - Диаграмма фазового равновесия (P-x-y) системы «пропан-гексадекан» при T=403 К

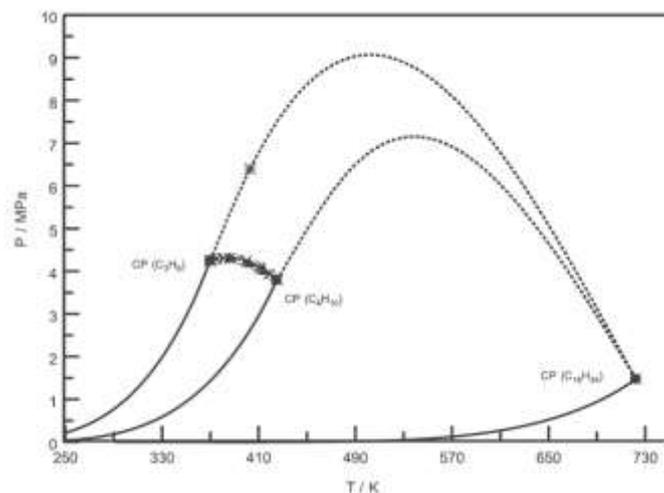


Рисунок 3.9- Критическая кривая бинарных подсистем в проекции P - T

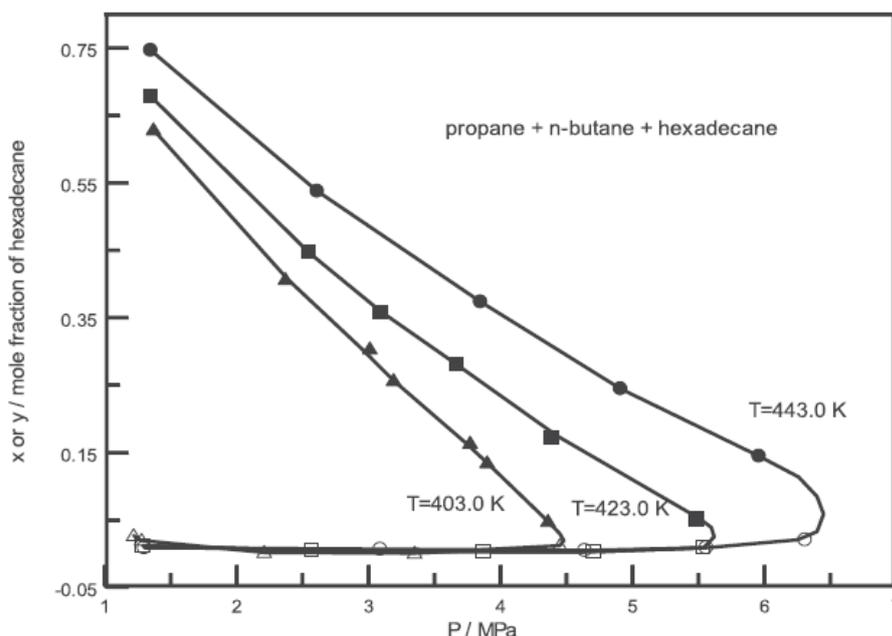


Рисунок 3.10 - Диаграмма фазового равновесия (P-x-y) системы «пропан/бутан-гексадекан»: ▲ - 403,0 К (жидкая фаза); △-403,0 К (паровая фаза); ■-423,0 К (жидкая фаза); □-423,0 К (паровая фаза); ●-443,0К (жидкая фаза); ○-443,0 К (паровая фаза). Сплошные линии – интерполяционные кривые

### 3.2.1.4 Фазовое равновесие системы «CO<sub>2</sub> – н-трикозан»

В данной части диссертационной работы приведены результаты исследования фазового равновесия (P-T-x-y) бинарных систем «н-трикозан-CO<sub>2</sub>». Данные по этой системе в литературе отсутствуют.

В исследовании изучено фазовое равновесие в системе «н-трикозан-CO<sub>2</sub>» при температурах 323,15 К и 343,15 К. Диапазон давлений составил 1,66–34,88 МПа, охватывая докритические и сверхкритические условия.

Полученные экспериментальные данные, представлены на рисунке 3.11. Экспериментальное определение критических параметров системы «н-трикозан-CO<sub>2</sub>» проводилось методом анализа фазового равновесия при условиях равенства концентраций н-трикозана в жидкой и паровой фазах ( $x = y$ ). Полученные результаты выявили характерные особенности этой бинарной системы, относящейся к III типу по классификации ван Конингенбурга и Скотта.

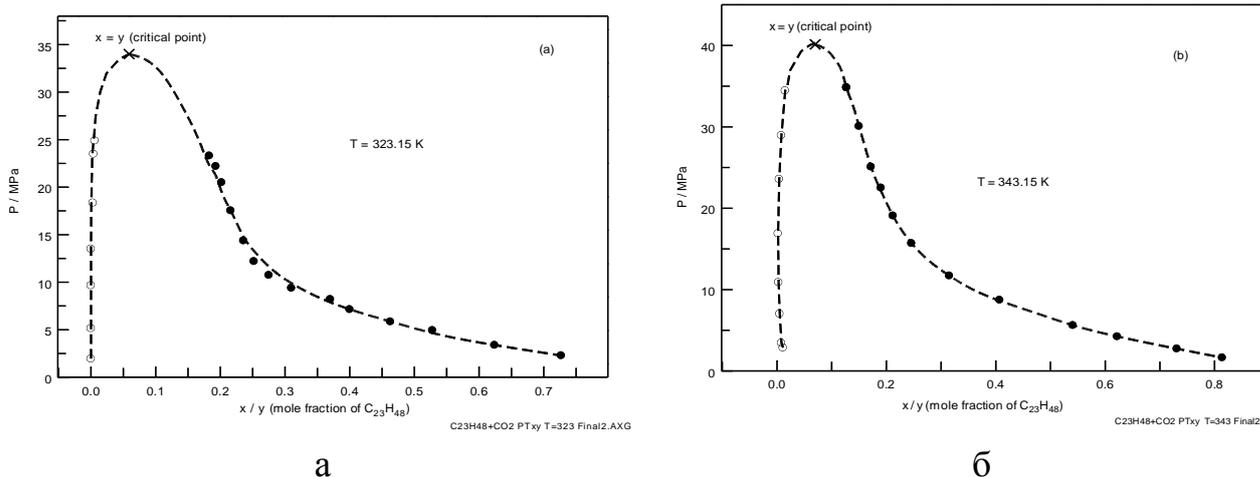


Рисунок 3.11 - Диаграмма фазового равновесия (P-x-y) системы «н-трикозан- $\text{CO}_2$ »: а) 323,15 К; б) 343,15 К. Пунктирные линии- интерполированные данные

Для двух исследованных изотерм были установлены следующие критические параметры:

- При 323,15 К: критическое давление 34,02 МПа при концентрации н-трикозана 0,060 мольных долей;
- При 343,15 К: критическое давление 40,14 МПа при концентрации н-трикозана 0,071 мольных долей.

Анализ полученных данных показывает, что система демонстрирует все характерные признаки III типа фазового поведения:

1. Наличие верхней критической точки растворения (ВККТ) вблизи критической температуры чистого  $\text{CO}_2$
2. Две независимые критические кривые:
  - Первая соединяет критическую точку  $\text{CO}_2$  с ВККТ
  - Вторая начинается от критической точки чистого н-трикозана и простирается в область высоких давлений;
3. Явно выраженный температурный минимум на критической кривой.

Особенностью эксперимента стало проведение измерений при температурах, превышающих температуру плавления н-трикозана (320,65 К), что обеспечило достоверность результатов. Наблюдаемый рост критического

давления на 6,12 МПа при увеличении температуры на 20 К свидетельствует о высокой чувствительности системы к температурным изменениям. При этом концентрация н-трикозана в критической смеси остается относительно низкой (менее 8 мол.%), что характерно для систем с существенной разницей в критических параметрах компонентов.

### **3.2.1.5 Фазовое равновесие системы «трикозан - пропан/н-бутан»**

Настоящее исследование посвящено детальному изучению фазового равновесия пар-жидкость в системе трикозан - пропан/н-бутан с использованием современной оптической ячейки высокого давления. Эксперименты проводились в трех температурных режимах (403,15 К, 423,15 К и 443,15 К), охватывающих как докритические, так и сверхкритические условия для применяемой пропан-бутановой смеси. Диапазон давлений от 1,01 до 7,26 МПа был выбран исходя из его практической значимости для промышленных процессов переработки тяжелых углеводородов.

Все экспериментальные данные систематизированы и представлены в графическом виде на рисунке 3.12. Результаты включают полные РТху-зависимости для всех исследованных температур, критические параметры системы и границы областей существования различных фазовых состояний.

### **3.2.1.6 Фазовое равновесие системы «тетракозан - пропан/н-бутан»**

Образцы пропана и тетракозана, использованные в данном исследовании, были приобретены у компании-производителя химических реактивов ООО "Мониторинг" (Москва, Россия). Чистота пропана, н-бутана и тетракозана составляла 0,998, 0,9975, 0,996 и 0,990 массовых долей соответственно.

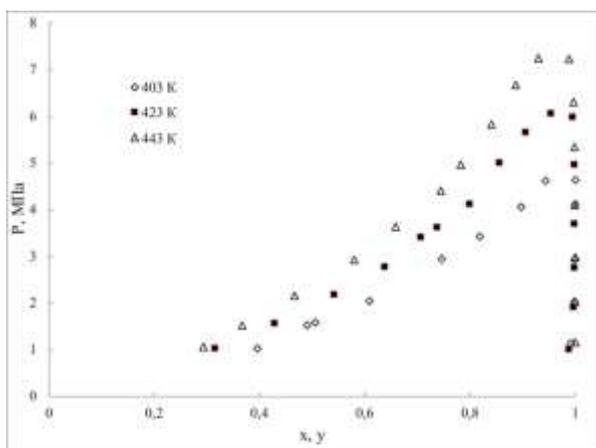


Рисунок 3.12 - Диаграмма фазового равновесия ( $P$ - $x$ - $y$ ) системы «н-трикозан-пропан/бутан» при температурах 403, 423, 443 К

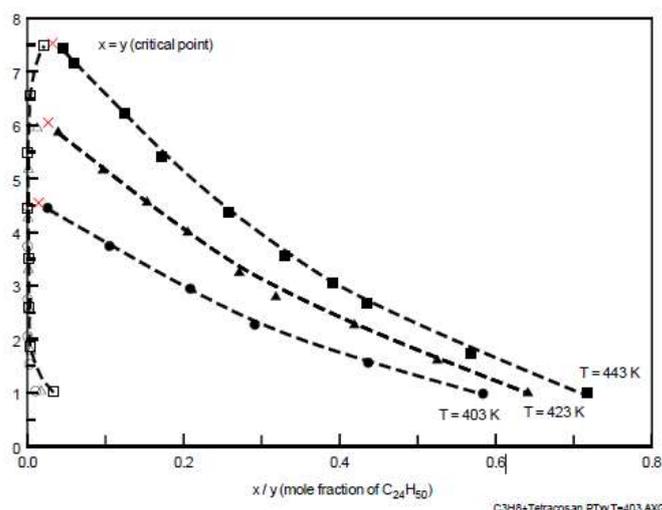


Рисунок 3.13 - Диаграмма фазового равновесия ( $P$ - $x$ - $y$ ) системы «тетракозан + пропан/н-бутан»:  $\circ$ -403,15 К,  $\Delta$ -423,15 К,  $\square$ -443,15 К относятся к паровой фазе;  $\bullet$ -403,15 К,  $\blacktriangle$ -423,15 К,  $\blacksquare$ -443,15 К) - к жидкой фазе

Измеренные с использованием вышеописанного метода изотермические равновесные парожидкостные свойства ( $P$ - $T$ - $x$ - $y$ ) тройных смесей тетракозан + пропан/н-бутан при выбранных температурах (403,15 К, 423,15 К и 443,15 К) представлены на рисунке 3.13 в проекции  $P$ - $x$ - $y$ .

Измеренные данные по вазовому равновесию «жидкость-пар» (VLE) могут быть использованы для оценки критических параметров систем «тетракозан - пропан/н-бутан».

Для смеси тетракозан + пропан/н-бутан получены следующие значения критических параметров:  $T_{кр} = 403,15$  К;  $P_{кр} = 4,55$  МПа; мольная доля тетракозана  $x_{кр} = 0,015$ ;  $T_{кр} = 423,15$  К;  $P_{кр} = 6,05$  МПа; мольная доля тетракозана  $x_{кр} = 0,027$ ;  $T_{кр} = 443,15$  К;  $P_{кр} = 7,53$  МПа; мольная доля тетракозана  $x_{кр} = 0,032$  [191].

### 3.2.1.7 Фазовое равновесие системы «пропан - фенол»

Настоящее диссертационное исследование посвящено комплексному анализу данных по фазовому равновесию пар-жидкость (VLE) в бинарных системах, в том числе фенола с различными углеводородами (бутан, н-гептан, н-октан, н-декан и н-додекан). Проведенный анализ выявил существенные различия в фазовом поведении этих систем, обусловленные как полярностью фенола, так и структурой углеводородного компонента.

Многочисленные научные работы [192-197], проведенные в широком диапазоне температур (309-363 К) и давлений (7-35 МПа), демонстрируют хорошую согласованность результатов, несмотря на различия в методиках измерений. Особый интерес представляют данные по системе фенол-СО<sub>2</sub> при 373,15 К [198], которые свидетельствуют об отсутствии критической точки жидкость-пар вплоть до давления 30 МПа. Критическое давление для этой системы достигается примерно 35 МПа при указанной температуре, что объясняется ограниченной взаимной растворимостью полярных молекул фенола и неполярного СО<sub>2</sub>.

В отличие от этого, система «фенол-вода» [199] демонстрирует принципиально иное поведение, относясь ко II типу по классификации ван Кониненбурга и Скотта [190]. Для таких систем характерна высокая взаимная растворимость компонентов, обусловленная образованием водородных связей между молекулами воды и фенола.

Особый интерес представляют системы фенола с углеводородами, изученные в данной работе. Примечательно, что для системы пропан-фенол в литературе обнаружены крайне ограниченные данные - в архиве NIST приведена лишь единственная точка по давлению паров при 298 К [200]. Это подчеркивает актуальность проведенных исследований, восполняющих существенный пробел в термодинамических данных.

Образцы пропана и фенола, использованные в данном исследовании, были приобретены у компании по производству химических реактивов ООО "Мониторинг" (Москва, Россия). Чистота пропана, н-бутана, фенола и

тетракозана составила 0,998, 0,9975, 0,996 и 0,900 массовых долей, соответственно. Все образцы не подвергались дополнительной очистке перед использованием.

Результаты измерения VLE свойств ( $PTxy$ ) бинарных смесей «пропан-фенол» при выбранных температурах (383,15, 403,15 и 423,15) К приведены на рисунке 3.14. Каждое измерение повторялось 4-5 раз, в таблицах приведены средние значения.

Установлены критические параметры бинарной системе пропан-фенол:  $T_{кр} = 383,15$  К,  $P_{кр} = 14,35$  МПа,  $x = 0,330$  мольная доля фенола;  $T_{кр} = 403,15$  К,  $P_{кр} = 12,12$  МПа,  $x = 0,400$  мольная доля фенола;  $T_{кр} = 423,15$  К,  $P_{кр} = 11,0$  МПа,  $x = 0,43$  мольная доля фенола.

Стандартные абсолютные  $u$  и относительные  $u_r$  погрешности:  $u(T) = 0,075$  К;  $u_r(P) = 0,1\%$  (или стандартная абсолютная неопределенность измерения давления  $u(P) = 0.001P$  (0.0009 - 0.007) МПа;  $u_r(x) = 0,015$ ; и  $u_r(y) = 0,015$ .

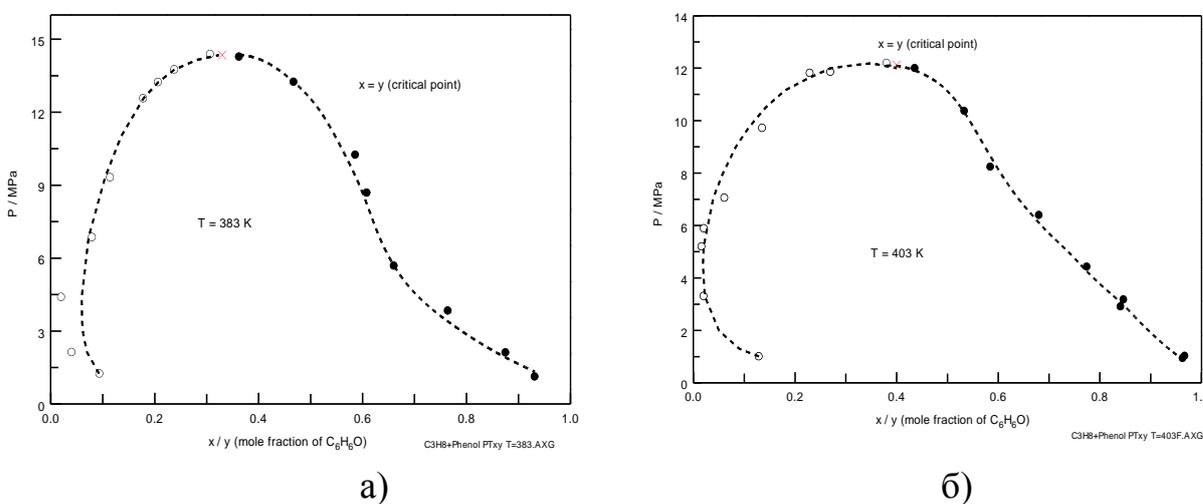


Рисунок 3.14 - Диаграмма фазового равновесия ( $P$ - $x$ - $y$ ) смеси «пропан - фенол»: а) 383,15 К; б) 403,15 К.  $\circ$  - паровая фаза,  $\bullet$  - жидкая фаза. Пунктирные линии - интерполированные данные

### 3.2.1.8 Фазовое равновесие системы «бифенил - пропан/н-бутан»

Образец пропана (номер CAS 74-98-6) предоставлен ООО "МОНИТОРИНГ" (Москвы, Россия). Чистота пропана составила 0,998 по

массовой доле. н-бутана (номер CAS 106-97-8) также был предоставлен ООО "МОНИТОРИНГ" с чистотой 0,9975 по массовой доле. Образец бифенила (номер CAS 92-52-4), использованный в данном исследовании, был получен от ООО "ВЕКТОР. Чистота бифенила составила 0,983 по массовой доле

Измеренные значения свойств VLE для сверхкритической смеси (52,7 пропан/47,3 н-бутан) с бифенилом (52,7 пропан/47,3 н-бутан) приведены на рисунке 3.15 (проекция  $P$ - $x$ - $y$ ) для трех выбранных температур (403 К, 423 К и 443 К). Измерения проводились при давлении до 6,65 МПа.

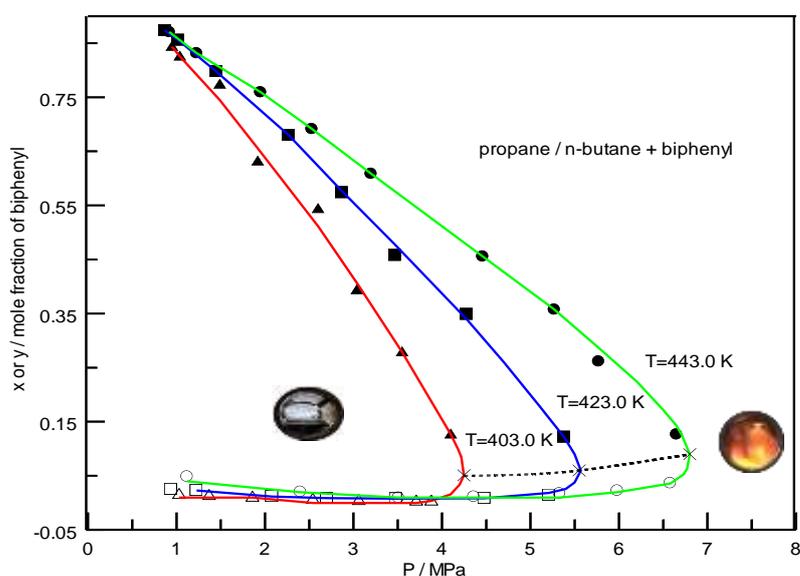


Рисунок 3.15 - Диаграмма фазового равновесия ( $P$ - $x$ - $y$ ) системы «бифенил - (0,527 пропан/0,473н-бутан)» при трех выбранных постоянных температурах (403, 423 и 443) К

Обратите внимание, что  $T$ - $x$ -проекции при различных постоянных давлениях характерны для углеводородных смесей (рис. 3.16).

На основании проведенных измерений фазового равновесия ( $P$  $T$  $x$  $y$ ) установлены следующие критические параметры для исследованной смеси (рисунок 4.17): ( $T_c = 403 \pm 0.2$  К,  $P_c = 4.25 \pm 0.03$  МПа,  $x = 0.051 \pm 0.006$  для бифенила), ( $T_c = 423 \pm 0.2$  К,  $P_c = 5.55 \pm 0.03$  МПа,  $x = 0.06 \pm 0.006$  для бифенила), и ( $T_c = 443 \pm 0.2$  К,  $P_c = 6.80 \pm 0.03$  МПа,  $x = 0.09 \pm 0.006$  для бифенила).

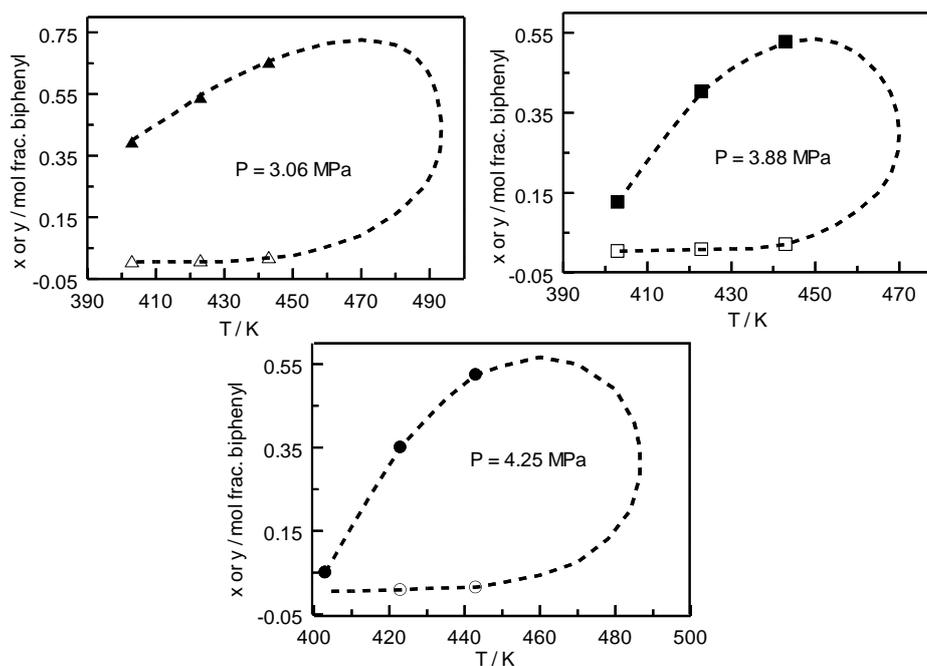


Рисунок 3.16 - Концентрации бифенила в паровой (y) и жидкой (x) фазах в сверхкритической бинарной смеси растворителя (0,527 пропан/0,473н-бутан) в зависимости от температуры при выбранных постоянных давлениях (3,06, 3,88 и 4,25) МПа

### 3.2.1.9 Фазовое равновесие систем «этилбензол - $\text{CO}_2$ » и «этилбензол – пропан»

Анализ существующих литературных данных выявил значительный пробел в исследованиях фазового поведения системы «этилбензол-пропан», особенно в сверхкритической области. Имеющиеся работы ограничиваются изучением этой системы при атмосферном давлении в относительно узком температурном диапазоне от 313 до 353 К. Настоящее исследование направлено на восполнение этого пробела путем комплексного изучения фазового равновесия этилбензола с двумя сверхкритическими растворителями - диоксидом углерода и пропаном.

Диоксид углерода (чистотой 0,995% масс.) был приобретен у ООО "ТехГазСервис" (Казань, Россия), а этилбензол (чистотой 0,998 % масс.) был приобретен у Acros Organics (Бельгия). Пропан (чистотой 0,9980 % масс.) был приобретен у ООО "Мониторинг" (Москва).

Фазовое равновесие систем «этилбензол- $\text{CO}_2$ » и «этилбензол- $\text{C}_3\text{H}_8$ » было исследовано на трех изотермах (313,15; 333,15; 353,15) К и (393,15; 413,15; 433,15) К при давлениях до 13 МПа и 6,4 МПа соответственно. Полученные данные  $PTxу$  представлены на рисунках 3.17 - 3.18.

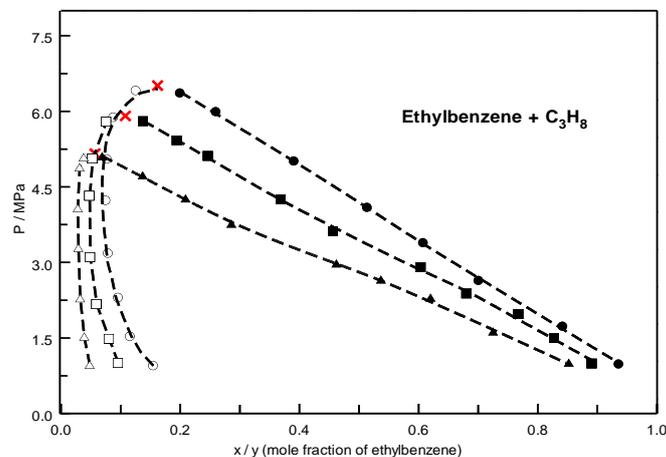
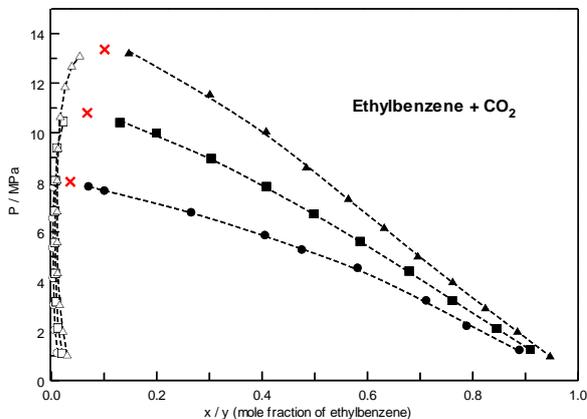


Рисунок 3.17 - Диаграмма фазового равновесия (P-x-y) смеси этилбензол +  $\text{CO}_2$  для трех выбранных изотерм. • – 313,15 К; ■ – 333,15 К; ▲ – 353,15 К

Рисунок 3.18 - Диаграмма фазового равновесия (P-x-y) смеси этилбензол+ $\text{C}_3\text{H}_8$  для трех выбранных изотерм • – 433,15 К; ■ – 413,15 К; ▲ – 393,15 К

На рисунке 3.19 показано сравнение полученных экспериментальных и литературных данных для смеси этилбензол+ $\text{CO}_2$ . Стандартные абсолютные  $u$  и относительные  $u_r$  погрешности:  $u(T) = 0,075$  К;  $u_r(p) = 0,0011$  (или абсолютная погрешность в пределах 0,002–0,02 МПа, в зависимости от диапазона давлений);  $u_r(x) = 0,015$ ; и  $u_r(y) = 0,015$  (или абсолютная погрешность в пределах 0,0001–0,028 мольной доли, в зависимости от диапазона температур и давлений).

Можно наблюдать хорошую согласованность этих данных. В случае этилбензола+ $\text{CO}_2$  взаимные отклонения составляют от (1,5 до 2,5) %, что ниже текущей экспериментальной неопределенности 3,0 %.

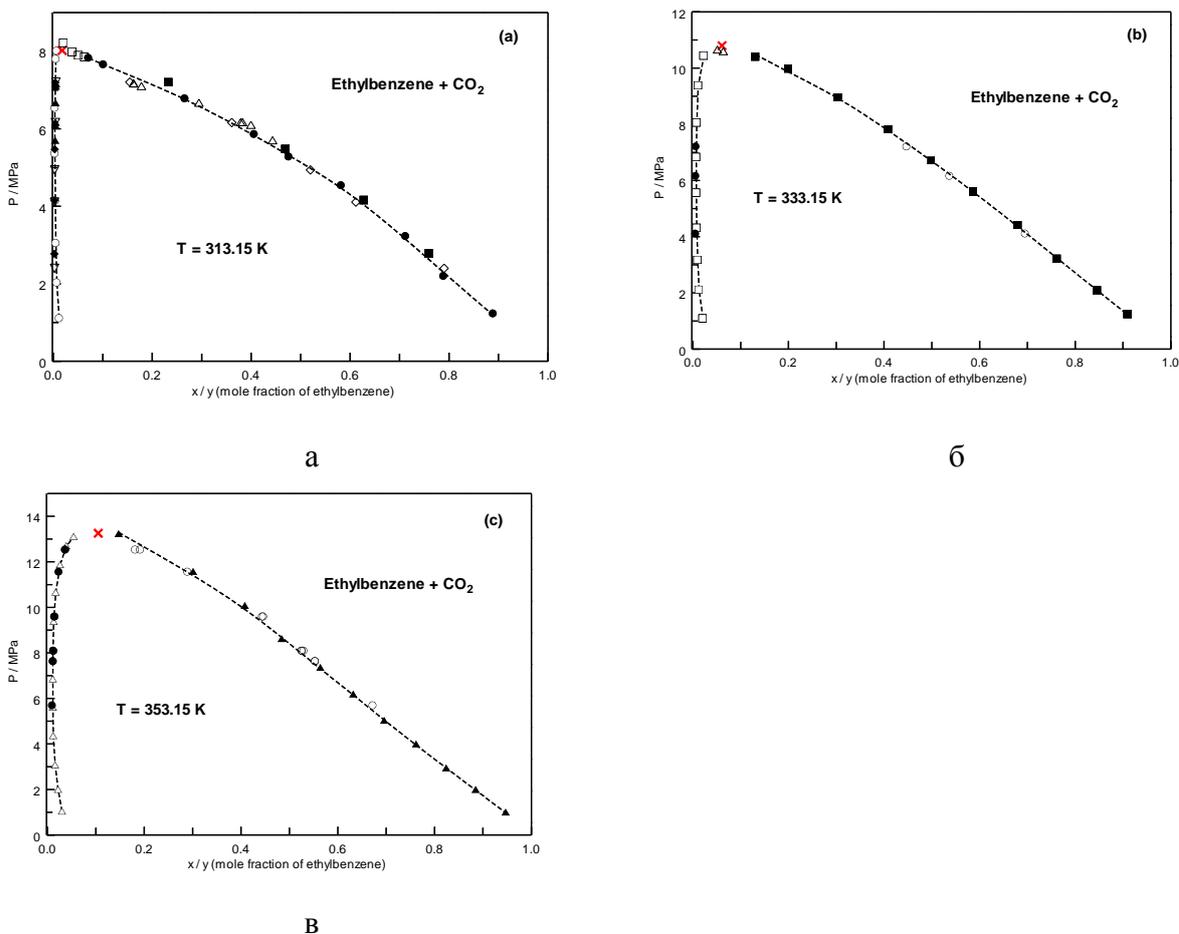


Рисунок 3.19 - Диаграмма фазового равновесия (P-x-y) системы этилбензол+CO<sub>2</sub> для трех выбранных изотерм (323,15, 333,15 и 353,15) К (а): • - наст.раб. (жидкая фаза); ○ – наст. раб. (паровая фаза); □ - [201] (жидкая фаза); ▲ - [202] (паровая фаза); Δ - [202] (жидкая фаза); ◇ - [203] (жидкая фаза); ▽ - [203] (паровая фаза); ■ –[204] (жидкая фаза); ◆ - [204] (газовая фаза); (б): ■ – наст.раб. (жидкая фаза); □ - наст.раб. (газовая фаза); Δ - [201] (жидкая-газовая); • - [203] (жидкая фаза); ○ - [203] (газовая фаза); (с): ▲ - наст.раб. (жидкая фаза); Δ - наст.раб. (газовая фаза); • - [202] (газовая фаза); ○ - [202] (жидкая фаза)

### 3.2.1.10 Фазовое равновесие системы «бензиламин – пропан»

В рамках настоящей диссертационной работы были измерены свойства (PТху) смеси «C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> - бензиламин».

Полученные экспериментальные данные по растворимости (PТху) бензиламина в сверхкритическом растворителе C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> в диапазоне температур (393,15 - 473,15) К и давлений до 9,5 МПа представлены на рисунке 3.20.

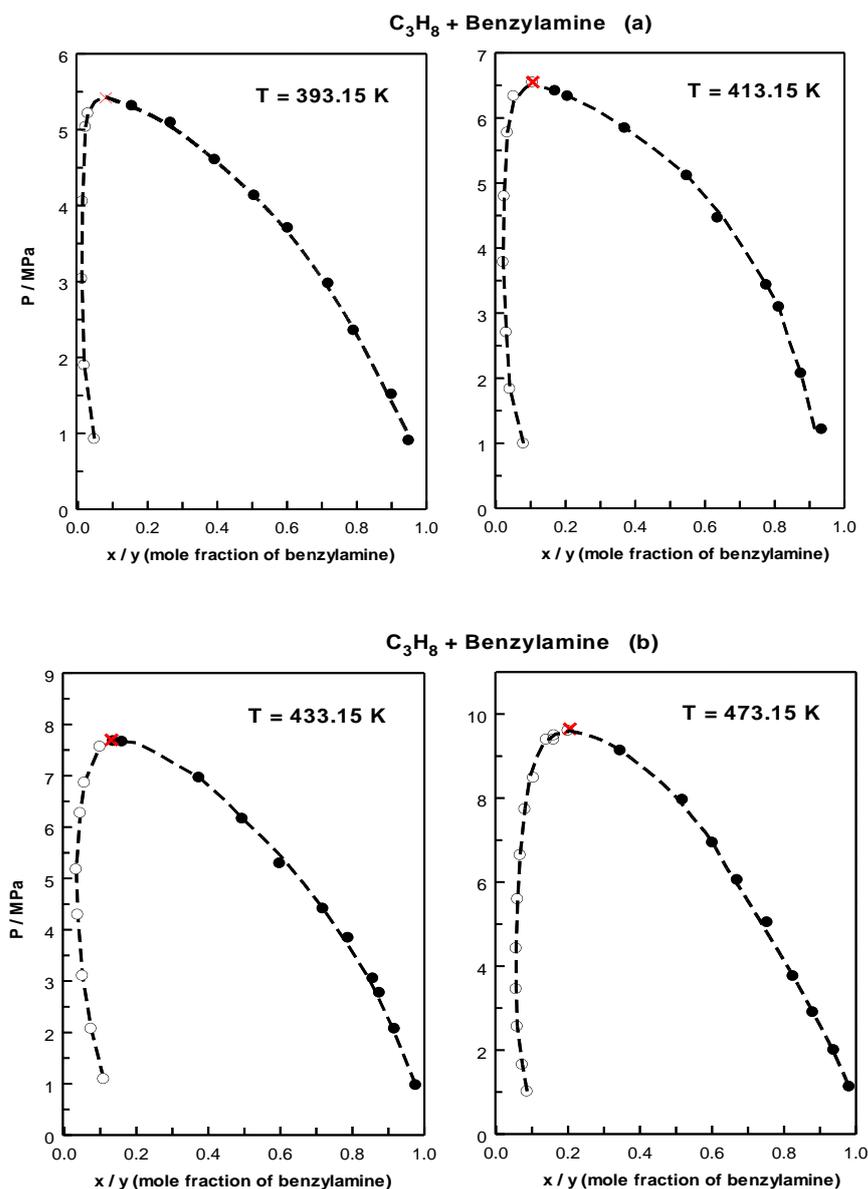


Рисунок 3.20 - Диаграмма фазового равновесия (P-x-y) системы «C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> - бензиламин» при четырех экспериментальных температурах. Пунктирные линии представляют собой интерполированные значения

Как видно из рисунка, растворимость бензиламина в сверхкритическом C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> вдоль изобары увеличивается с повышением температуры. Вдоль каждой измеренной изотермы концентрации бензиламина в жидкой (x) и паровой (y) фазах приближаются друг к другу с увеличением давления, и, наконец, при критическом давлении концентрации обеих фаз становятся идентичными (x=y) [205].

Стандартные абсолютные  $u$  и относительные  $u_r$  погрешности:  $u(T) = 0,075$  К;  $u_r(p) = 0,1$  %;  $u_r(x) = 1,5$  %; и  $u_r(y) = 1,5$  %; Относительная суммарная расширенная неопределенность  $U_r$  с уровнем доверия 0,95 равна  $U_r = ku_r$  (где коэффициент покрытия  $k = 2$ ).

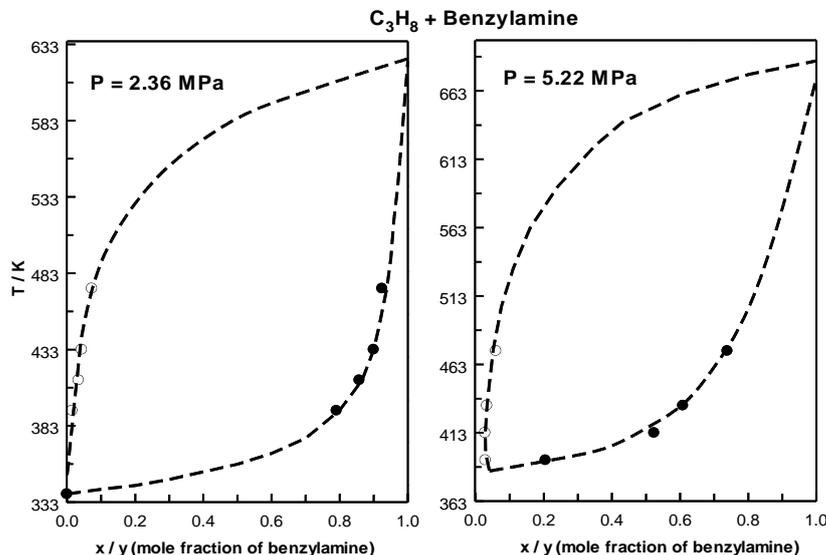


Рисунок 3.21 - Диаграмма фазового равновесия (P-x-y) системы « $C_3H_8 +$  бензиламин» при двух выбранных изобарах ниже (слева) и выше (справа) критического давления чистого  $C_3H_8$  (интерполировано из текущих VLE данных). ○ — состав паровой фазы; ● — состав жидкой фазы

### 3.2.1.11 Фазовое равновесие системы « $CO_2 +$ анилин»

В доступных источниках обнаружены лишь две работы [206, 207], содержащие сведения о растворимости углекислого газа в анилине при атмосферном давлении и температурах 293,15–298,15 К.

Настоящее исследование впервые предоставляет экспериментальные данные по РТху-равновесию и критическим параметрам бинарной системы  $CO_2$ -анилин, значительно дополняя существующие знания о ее термодинамическом поведении.

Сведения о поставщиках химических веществ и степени их очистки приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3 - Описание образцов п-анилина ( $C_6H_7N$ ) и углекислого газа ( $CO_2$ ), использованных в настоящей работе.

Химическое название	CASRN	Содержание воды <sup>a</sup>	Чистота <sup>a</sup>	Производитель
Углекислый газ	124-38-9	< 65 ppm (КФ)	$\geq 0.9950$ (ГЖХ)	“ТехГазСерв” (Москва)
Анилин	62-53-3	< 0,1 масс. % (КФ)	$\geq 0.9800$ (ГЖХ)	ООО “Реактив экспресс” (Москва)

Данные фазового равновесия «жидкость-пар» для смеси « $CO_2$  + анилин» на изотермах (313,15–443,15) К, полученные в настоящей работе представлены на рисунке 3.22. Как следует из рисунка 3.22, концентрация анилина в паровой фазе остается крайне низкой, однако вблизи критической области при высоких давлениях и температурах наблюдается резкий рост его растворимости в сверхкритическом  $CO_2$ .

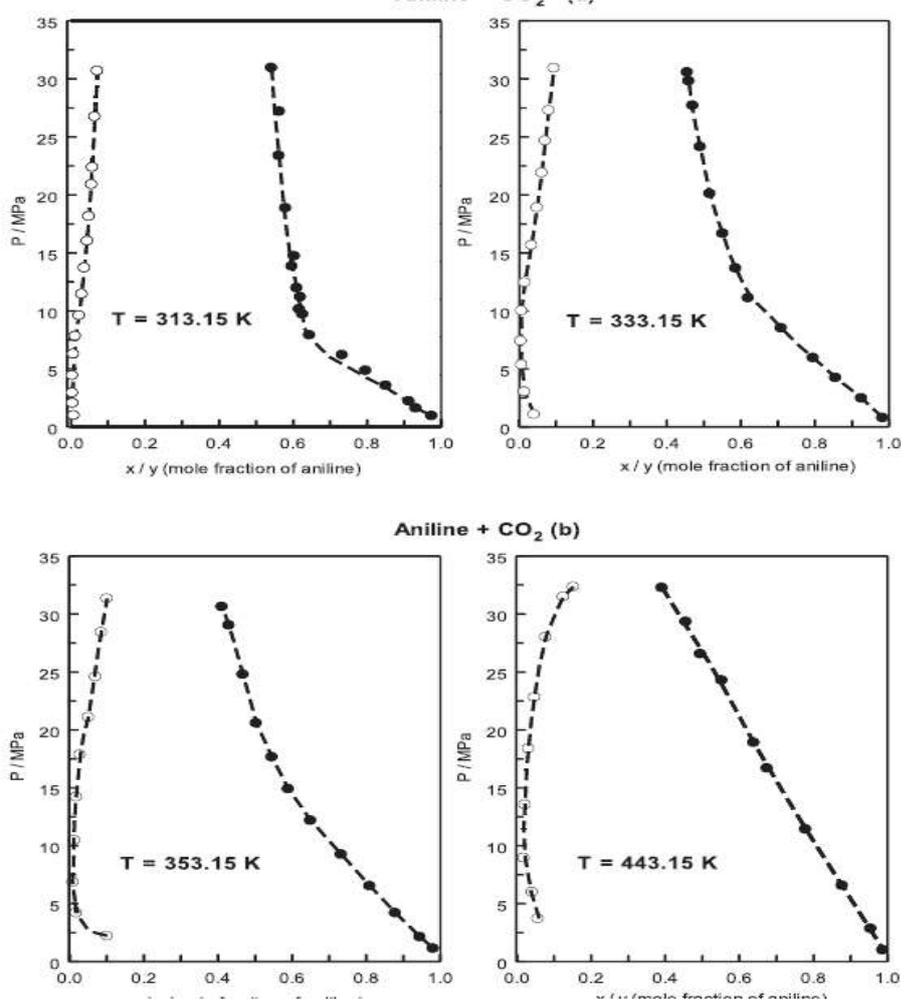


Рисунок 3.22 - Диаграмма фазового равновесия (P-x-y) системы « $CO_2$  + анилин»: а) 313,154К; б) 333,15 К; в) 353,15 К; г) 443,15 К

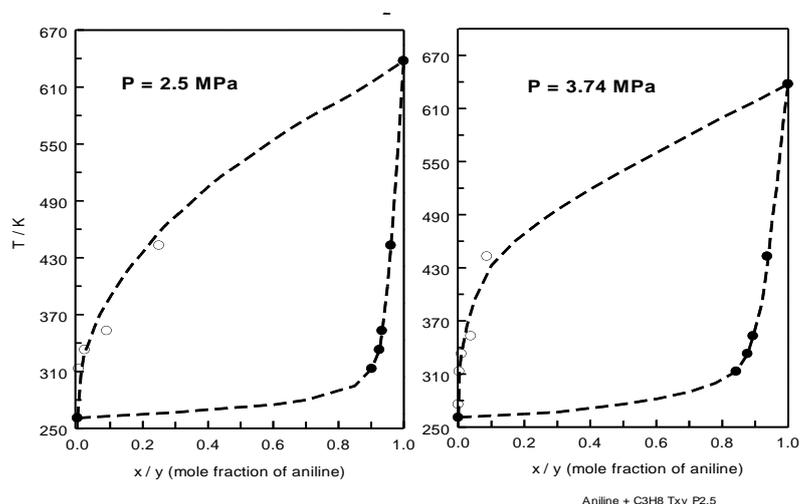


Рисунок 3.23 - Изобарные ( $P_{xy}$ ) данные для смеси  $\text{CO}_2$ +анилин вдоль двух выбранных изобар.  $\circ$  - мольная доля анилина в газовой фазе ( $y$ );  $\bullet$  - мольная доля анилина в жидкой фазе ( $x$ )

Стандартная абсолютная и относительная неопределенность:  $\Delta T = 7.5$  мК;  $\Delta x = 0.1$  %;  $\Delta y = 1.5$  %; и  $\Delta P = 1.5$  %. Расширенная суммарная относительная неопределенность с ( $k=2$  и уровнем доверия 0,95).

Изобарное VLE ( $T_{xy}$ ) поведение смеси « $\text{CO}_2$ -анилин» вдоль двух выбранных изобар представлено на рисунке 3.23.

Конечные точки ( $x=1$  и  $x=0$ ) (температуры насыщения чистых компонентов) определены из базового уравнения состояния для  $\text{CO}_2$  [188] и зависимости, выведенной Prasad и др. [208] для насыщенных паров анилина.

### 3.2.1.12 Фазовое равновесие системы «пропан - анилин»

В данной работе представлены данные о изотермических свойствах фазового равновесия бинарной смеси анилин +  $\text{C}_3\text{H}_8$  при пяти изотермах в диапазоне от 393,15 К до 523,15 К.

Образец анилин (массовая доля  $\geq 0.9800$ ) предоставлен компанией ООО «Мониторинг» (Москва). Образец пропана (массовая доля  $\geq 0.9980$ ) предоставлен компанией ООО «Реактив эксперсс» (Москва). Оба химических вещества использовались без дополнительной очистки.

Результаты измерения изотермических данных по фазовому равновесию ( $P$ - $x$ - $y$ ) для смеси  $C_3H_8$  + анилин при пяти температурах: (393,15, 413,15, 433,15, 473,15 и 523,15) К в диапазоне давления (0,99 - 11,48) МПа [209] в проекции  $P$ - $x$ - $y$  показаны на рисунке 3.24.

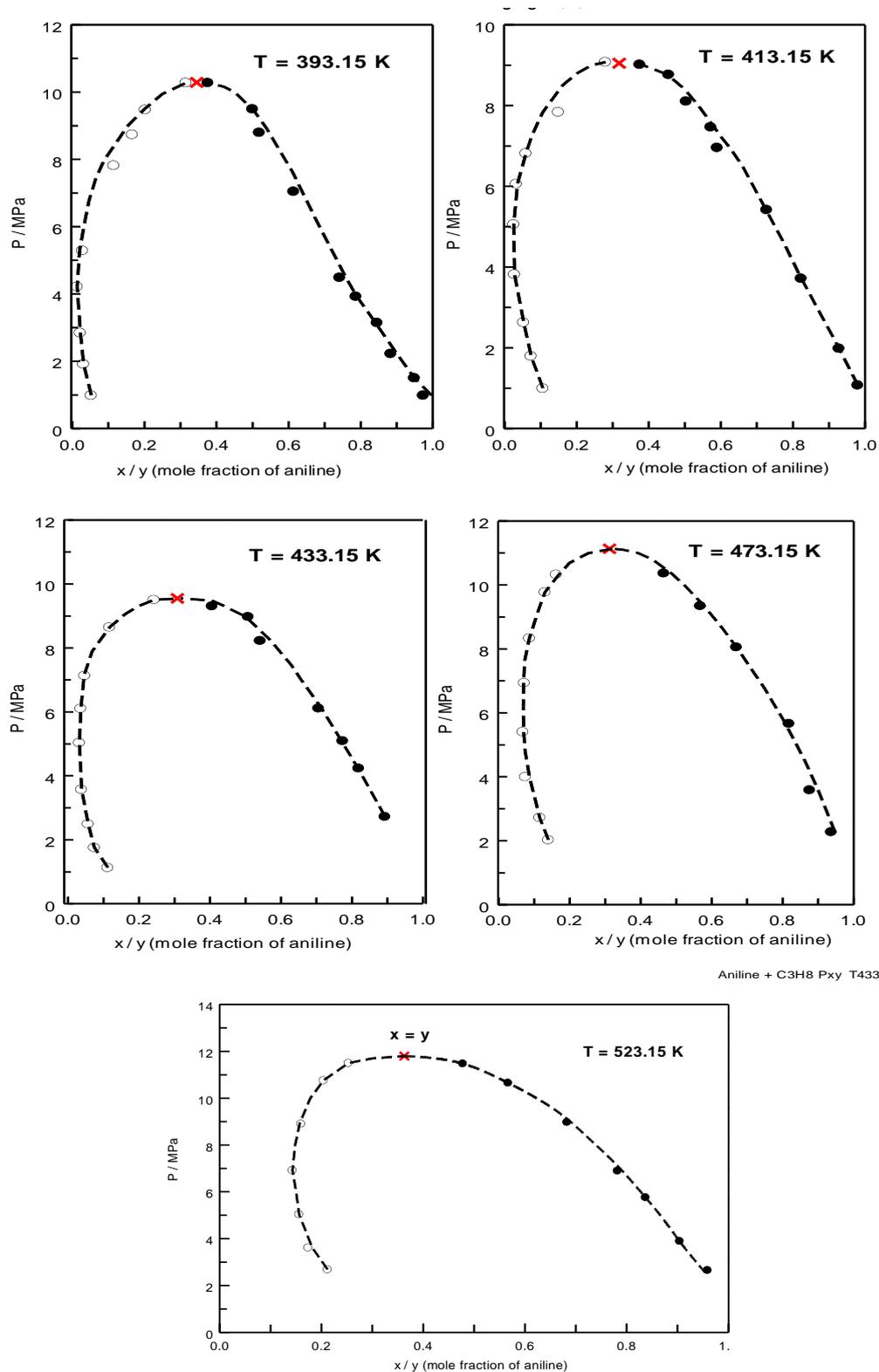
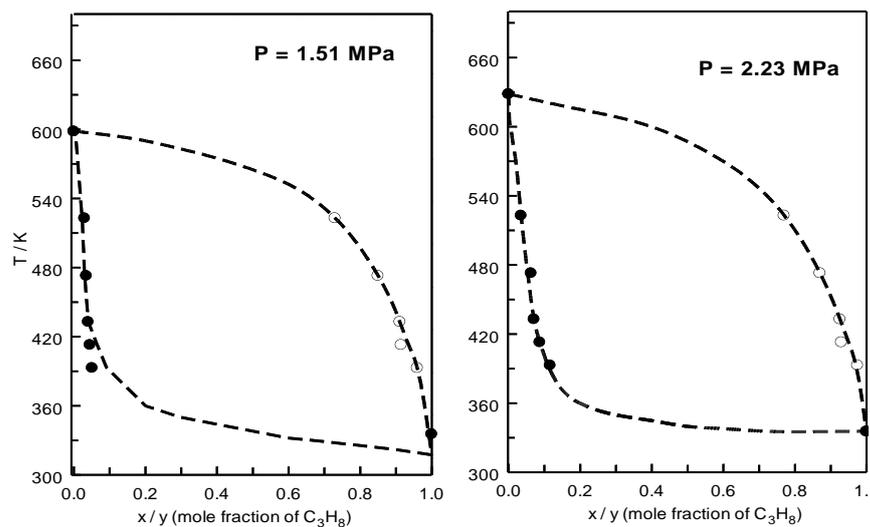


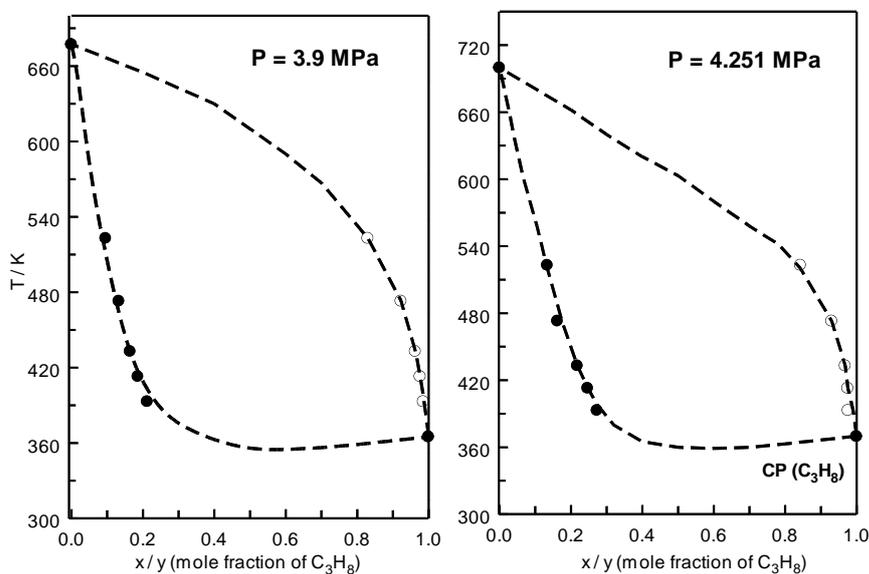
Рисунок 3.24 - Диаграмма фазового равновесия ( $P$ - $x$ - $y$ ) системы « $C_3H_8$  - анилин», измеренная при пяти температурах

Стандартные абсолютные  $u$  и относительные  $u_r$  неопределенности составляют:  $u(T) = 7.5$  мК;  $u_r(P) = 0.025\%$ ;  $u_r(x) = 1.5\%$ ;  $u_r(y) = 1.5\%$ . Расширенная суммарная относительная неопределенность (при  $k = 2$  и уровне доверия 0,95)  $U_r = ku_r$ .

На рисунке 4.25 (а и б) показаны интерполированные изобарические данные VLE ( $Txy$ ) для смеси  $C_3H_8 +$  анилин вдоль четырех выбранных изобар.



а)



б)

Рисунок 4.25 - Изобарная диаграмма фазового равновесия ( $Txy$ ) системы  $C_3H_8 +$  анилин при четырех выбранных изобарах (интерполированные данные по фазовому равновесию):  $\circ$  - состав паровой фазы;  $\bullet$  - состав жидкой фазы

### 3.2.1.13 Фазовое равновесие систем «СО<sub>2</sub> - о-толуидин» и «пропан - о-толуидин»

В настоящей диссертационной работе впервые была экспериментально исследована растворимость о-толуидина в сверхкритическом СО<sub>2</sub>. Измерения растворимости проводились в диапазоне температур (313 - 373) К при давлениях до 31,44 МПа. Измерения были выполнены статическим методом в сочетании с гравиметрическим методом определения концентрации фаз. Представленные данные по фазовому равновесию пар-жидкость значительно расширяют доступную базу данных по фазовому равновесию бинарных смесей СО<sub>2</sub> при высоких температурах и давлениях.

В данном исследовании использовались следующие вещества: о-толуидин и углекислый газ (табл. 3.4).

Таблица 3.4 - Описание образцов о-толуидина (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N) и диоксида углерода (СО<sub>2</sub>), использованных в данной работе

Химическое название	CASRN	Содержание воды <sup>a</sup>	Чистота <sup>a</sup>	Производитель
Диоксид углерода	124-38-9	<65 ppm (KF)	≥0.995 (GLC)	ООО “ТехГазСерв” (Москва)
о-Толуидин	95-53-4	<0.03 mol % (KF)	≥ 0.990 (GLC)	ООО “Реактив экспресс” (Москва)
Пропан	74-98-6	Не обнаружена	≥0.998 (GLC)	ООО “Мониторинг” (Москва)

<sup>a</sup> Информация предоставлена производителем

Экспериментальные данные по равновесию жидкость-пар для бинарной смеси СО<sub>2</sub> + о-толуидин получены при четырех температурах (313,15–373,15 К) и давлениях от 1,24 до 31,44 МПа [210]. Результаты измерений (РТху-данные) приведены на рисунке 3.26 в координатах Р-х-у. Как видно из рисунков, при фиксированной температуре повышение давления приводит к росту концентрации о-толуидина в сверхкритической фазе СО<sub>2</sub>. В области давлений до 15 МПа (при температурах выше 313,15 К) содержание о-толуидина в паре остается незначительным. При приближении к 30 МПа система достигает

критического состояния, что подтверждается визуальным наблюдением опалесценции.

Стандартные абсолютные  $u$  и относительные  $u_r$  неопределенности составляют:  $u(T) = 7.5$  мК;  $u_r(P) = 0.1\%$ ;  $u_r(x) = 1.5\%$ ;  $u_r(y) = 1.5\%$ . Расширенная суммарная относительная неопределенность (при  $k = 2$  и уровне доверия 0,95)

$$U_r = k u_r .$$

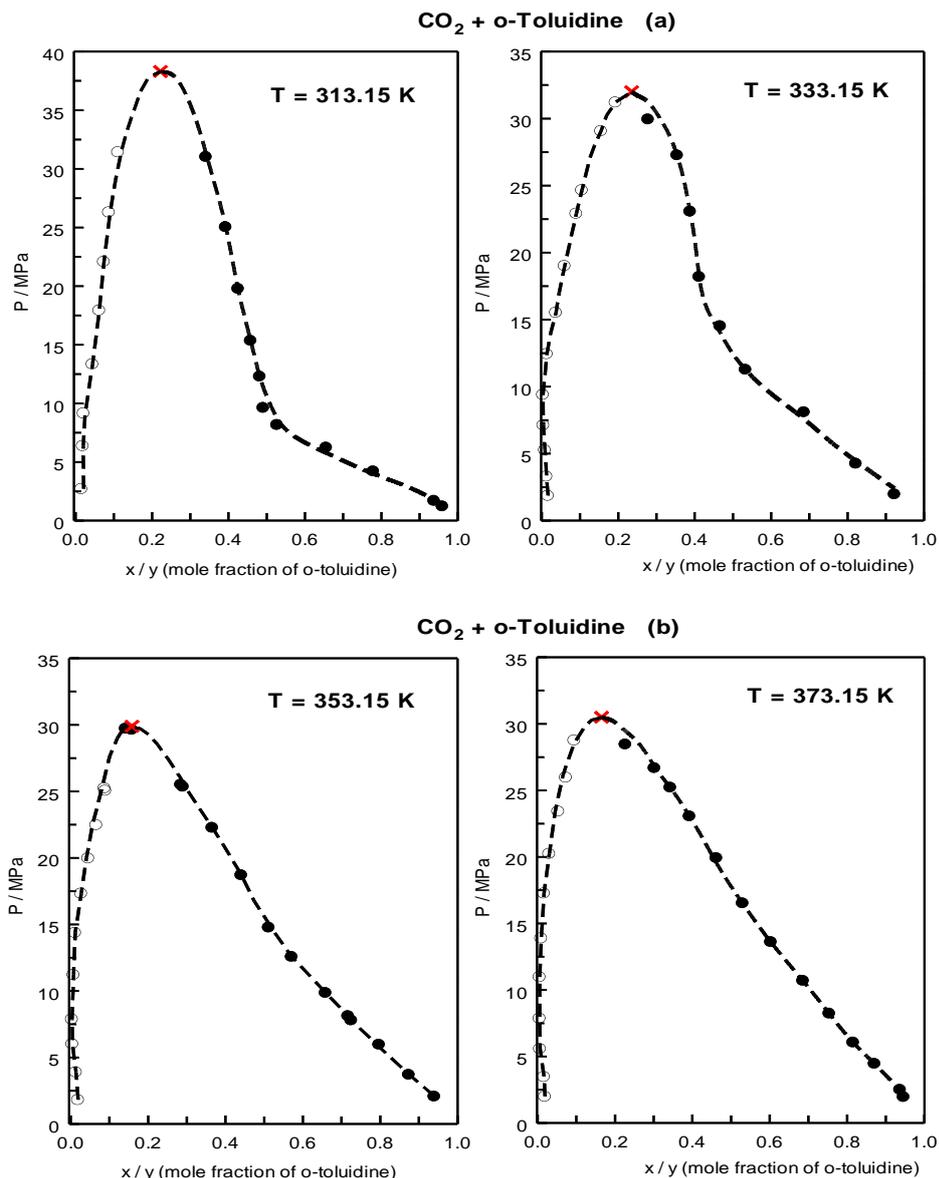


Рисунок 3.26- Диаграмма фазового равновесия (P-x-y) системы «CO<sub>2</sub> + o-толуидин» при четырех изотермах. x критическая точка смеси, где составы обеих фаз идентичны (x=y); o - состав паровой фазы; ● - состав жидкой фазы. Пунктирные линии - интерполированные значения (сглаженные данные)

Рисунок 3.27 показывает данные по равновесию фаз ( $T_{xy}$ ) для смеси  $\text{CO}_2$  + о-толуидин вдоль двух выбранных изобар.

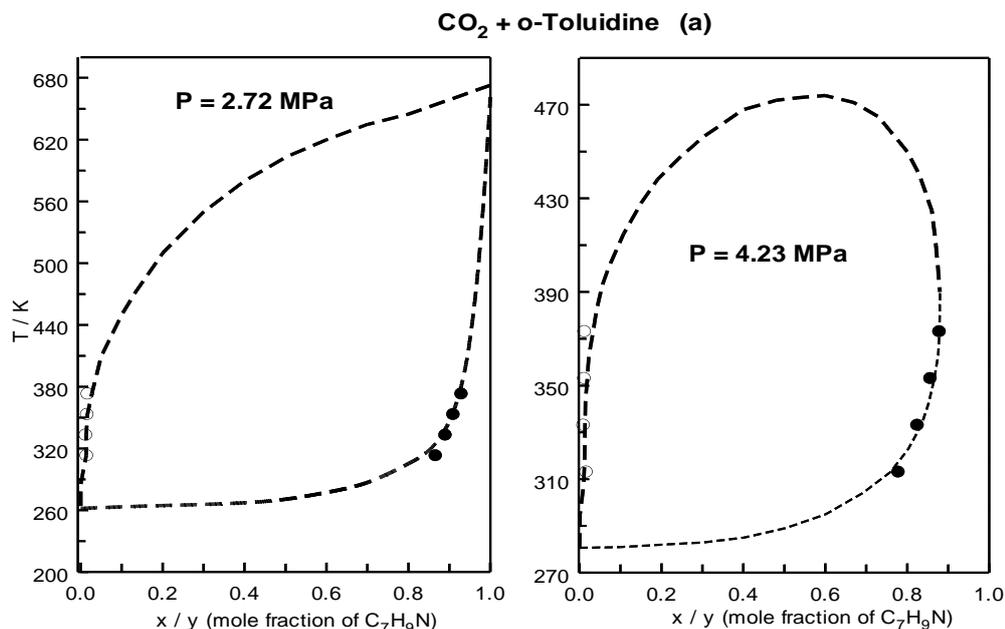


Рисунок 4.27 - Фазовая диаграмма по VLE данным ( $T_{xy}$ ) системы  $\text{CO}_2$  + о-толуидин на двух выбранных изобарах: ниже (слева) и выше (справа) критического давления чистого  $\text{CO}_2$  (интерполированные данные настоящего исследования):  $\circ$  - состав паровой фазы;  $\bullet$  - состав жидкой фазы.

Значения критических параметров смеси СК  $\text{CO}_2$  + о-толуидин, полученные на основе настоящих измерений, представлены в таблице 3.12.

Диаграмма фазового равновесия ( $P_{Txy}$ ) (VLE данные) для бинарной системы  $\text{C}_3\text{H}_8$  + о-толуидин были получены при трех сверхкритических изотермах (393,15, 433,15 и 473,15) К в диапазоне давлений до 10,41 МПа [211] показаны на рисунке 3.28.

Как видно, равновесная концентрация ( $y$ , растворимость) о-толуидина в сверхкритическом  $\text{C}_3\text{H}_8$  увеличивается с ростом давления, в то время как в жидкой фазе ( $x$ ) уменьшается при фиксированной температуре, и, наконец, при критическом давлении ( $P_{кр}$ ) обе концентрации становятся одинаковыми.

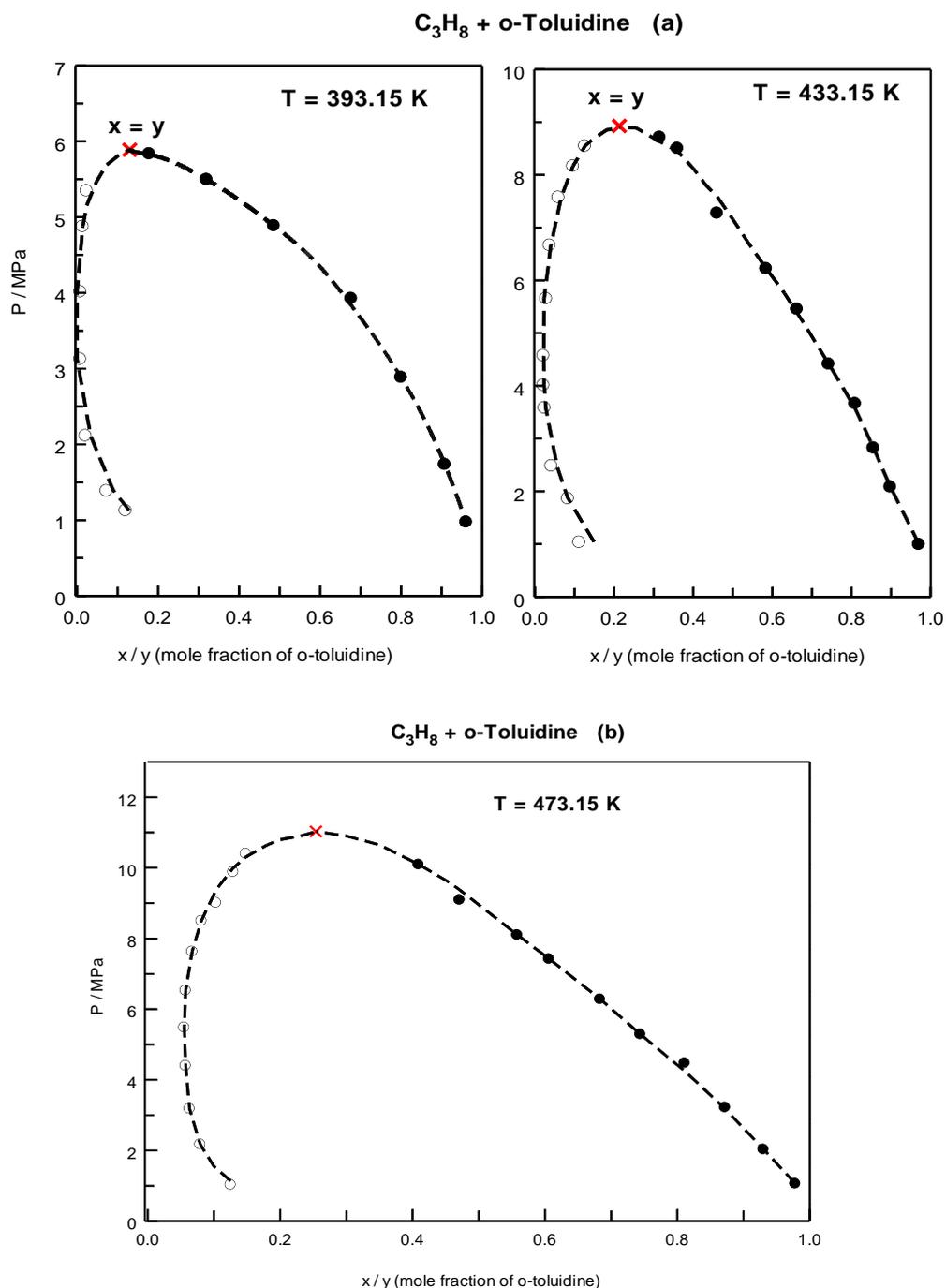


Рисунок 3.28 - Диаграмма фазового равновесия системы « $C_3H_8 + o\text{-толуидин}$ »

На рисунке 3.29 представлено графическое сравнение измеренных экспериментально полученных фазовых диаграмм (в  $Px$  проекции) смесей СК  $C_3H_8 + o\text{-толуидин}$  и СК  $C_3H_8 + \text{бензиламин}$  при температуре 473,15 К.

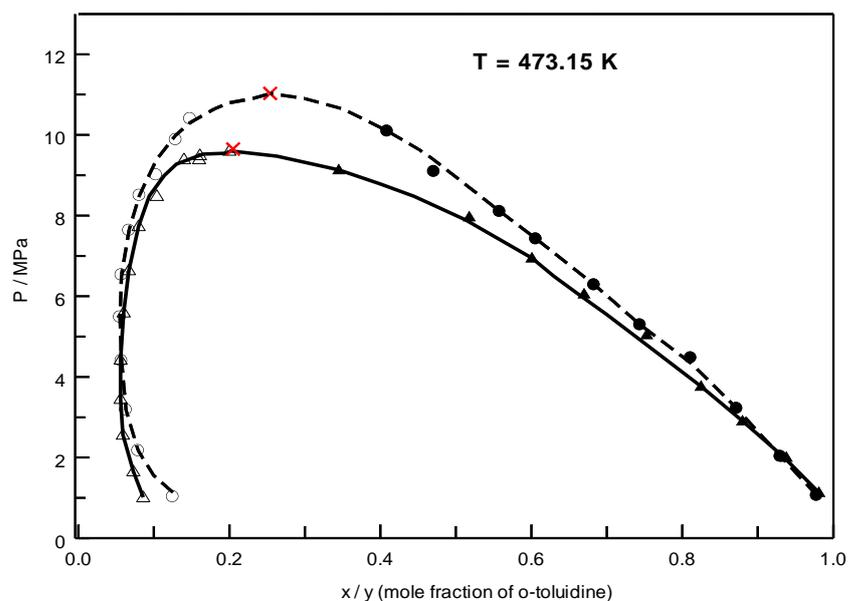


Рисунок 3.29 - Графическое сравнение полученных фазовых диаграмм (в  $Pxy$  проекции) смесей СК  $C_3H_8$  + о-толуидин и СК  $C_3H_8$  + бензиламин при температуре 473,15 К.  $C_3H_8$  + о-толуидин: ○ - состав паровой фазы; ● - состав жидкой фазы.  $C_3H_8$  + бензиламин: Δ - состав паровой фазы; ▲ - состав жидкой фазы. Пунктирные и сплошные кривые — интерполированные значения (сглаженные данные)

### 3.2.1.14 Фазовое равновесие системы « $CO_2$ - пиридин»

Настоящее исследование посвящено изучению данных изотермического равновесия VLE для бинарных смесей  $CO_2$  + пиридин при трех выбранных сверхкритических температурах (313,15, 333,15 и 353,15 К) при давлениях до 12,35 МПа.

Диоксид углерода (чистота массовой доли 0,995) был приобретен у ООО «ТехГазСервис» (Казань, Россия), а пиридин (чистота массовой доли 0,995) был предоставлен ООО «ЭКОС-1» (Москва). Реагенты использовались без дополнительной очистки.

Полученные  $PThx$ -данные представлены на рисунке 3.30. Особый интерес представляют визуальные наблюдения за поведением мениска жидкость-газ при 313,15 К, зафиксированные на рисунке 3.30. При приближении к критическому давлению 8,20 МПа наблюдается постепенное исчезновение

межфазной границы, что наглядно демонстрирует переход системы в сверхкритическое состояние. Эти визуальные данные полностью подтверждают экспериментально определенные критические параметры системы.

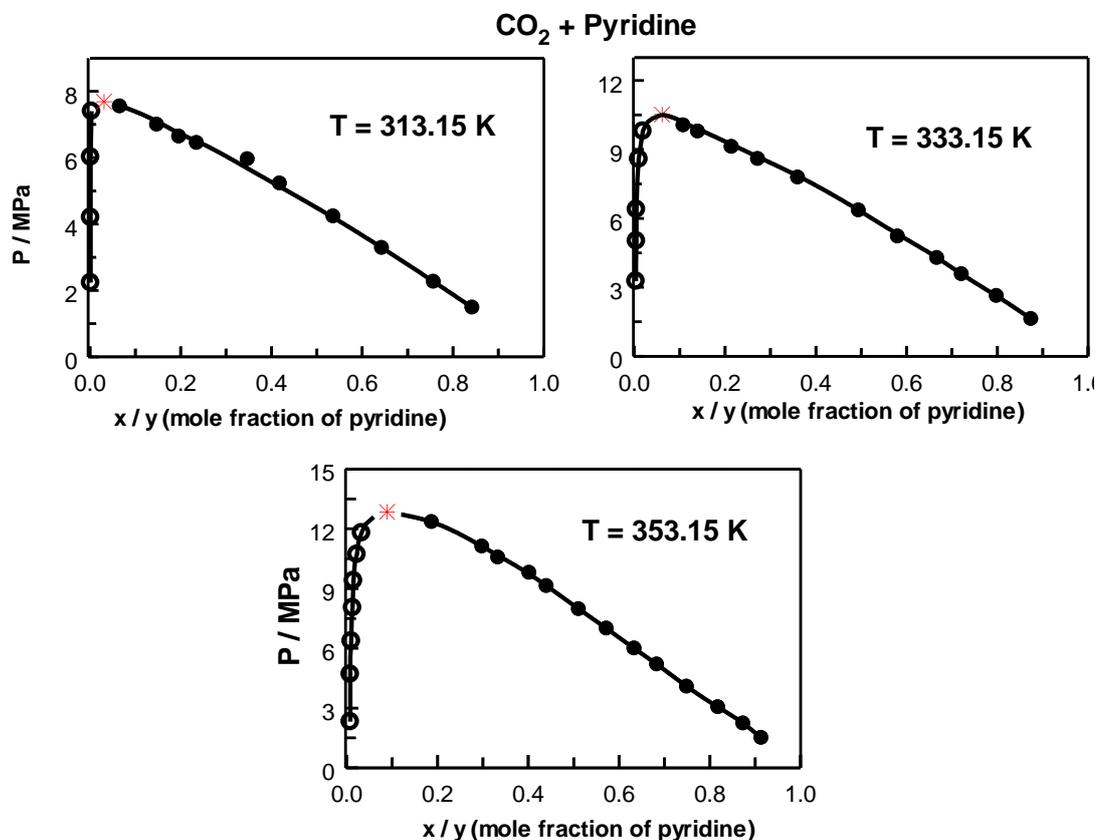


Рисунок 3.30 - Диаграмма фазового равновесия системы «CO<sub>2</sub> + пиридин» при трех постоянных температурах

### 3.2.2 Математическое описание результатов исследования фазового равновесия бинарных систем и растворимости веществ в СКФ средах

Как упоминалось во вводной части настоящей работы, термодинамические модели (предсказание фазовых диаграмм P-T и P-x) компонентов тяжелой нефти, содержащих CO<sub>2</sub> и n-алканы, играют важную роль в разработке уравнений состояния (УС) и СКФ процессов. Модель из уравнения состояния, которое основано на теории возмущений (PC-SAFT) - это усовершенствованный SAFT (уравнение состояния, основанное на статистической теории ассоциирующих жидкостей), предложенное Гроссом и Садовски [90]. В PC-SAFT основой для теории возмущений служила

твердоцепочечная жидкость, а не мономерная жидкость, как в оригинальной версии SAFT. Цепочка и ассоциативные термины такие же, как и для модели SAFT.

Полученные экспериментальные данные по фазовому равновесию позволяют провести сравнительный анализ различных уравнений состояния (УС). Особый интерес представляет популярная модель PC-SAFT [90], обладающая солидной теоретической базой. Однако ее практическое применение сопряжено с определенными сложностями - три независимых молекулярных параметра традиционно определяются путем корреляции данных по плотности насыщенной жидкости и давлению паров индивидуальных веществ. Это означает, что недостаток экспериментальных данных может существенно ограничить возможности модели, причем использование различных справочников способно приводить к значительным вариациям в значениях параметров. Дополнительным ограничением PC-SAFT является систематическое завышение критических параметров чистых компонентов.

Для устранения указанных недостатков была предложена модифицированная версия модели - CP-PC-SAFT [91], основанная на критических точках. В данном подходе параметры рассчитываются численными методами по аналогии с кубическими уравнениями состояния, используя в качестве исходных данных критическую точку и плотность жидкости при низких температурах (обычно вблизи тройной точки).

Для повышения точности прогнозирования моделей при описании систем, включающих CO<sub>2</sub> и n-алканы, исследователи предложили использовать фиксированные значения бинарного коэффициента взаимодействия:  $k_{12} = 0,12$  для модели PC-SAFT [92, 93] и  $k_{12} = 0,09$  для модели CP-PC-SAFT [94].

Теоретическая база кубических моделей УС невелика по сравнению с подходами SAFT. Тем не менее, благодаря своей простоте, эти модели представляют собой эффективный инструмент для прогнозирования свойств фазовых равновесий. В частности, хорошо известное УС Пенга и Робинсона (PR 78) [95] имеет только два параметра, заданных простыми выражениями. Более того, этот УС становится прогностическим благодаря использованию

успешного метода группового анализа, обеспечивающего зависящие от температуры значения двоичного параметра  $k_{12}$ , известного как Enhanced-Predictive-Peng-Robinson-78 (E-PPR78) [212]. Этот метод позволяет оценить фазовые равновесия без необходимости предварительного обращения к экспериментальным данным VLE и применим как к критическим, так и к подкритическим областям. Важно отметить, что он охватывает особенно большое разнообразие химических групп и систем. В этом исследовании сравниваются прогнозы CP-PC-SAFT, PC-SAFT и E-PPR78 для настоящего исследования.

### 3.2.2.1 Уравнения состояния, основанные на статистической теории ассоциирующих жидкостей

Для инертных жидкостей и неассоциированных жидких смесей уравнение состояния PC-SAFT включает три компонента: вклад идеального газа ((id)), вклад жесткой цепи ((hc)) и вклад дисперсионных сил ((disp)). Эти компоненты суммируются для получения полной свободной энергии Гельмгольца ((A)). Уравнение состояния PC-SAFT представлено в виде уравнения 3.1

$$A = A^{id} + A^{hc} + A^{disp} \quad (3.1)$$

Составляющая идеального газа  $A^{id}$  определяется как (3.2):

$$A^{id} = RT \left[ \ln(\rho RT) + \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} \ln \left( \frac{\rho_i}{\rho} \right) \right] \quad (3.2)$$

где  $n_c$  - количество компонентов,  $T$  - абсолютная температура,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $\rho$  - молярная плотность смеси, а  $\rho_i$  - молярная плотность  $i$ -го компонента смеси.

Составляющая жесткой цепи  $A^{hc}$  определяется выражением (3.3):

$$A^{hc} = RT \left[ \bar{m} A^{hs} - \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} (m_i - 1) \ln(g_{ii}^{hs}) \right], \quad (3.3)$$

где  $m$  - средняя длина цепи,  $m_i$  - число сегментов молекулы  $i$ ,  $A^{hs}$  - вклад твердой сферы, а  $g_{ii}^{hs}$  - радиальная функция распределения твердой сферы.

Ключевые параметры модели рассчитаны с использованием уравнений (3.5) и (3.6).

Средняя длина цепи  $m$  определяется выражением (3.5):

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} m_i \quad (3.5)$$

Радиальная функция распределения (3.6):

$$g_{ii}^{hs} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \frac{d_i}{2} \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{d_i^2}{4} \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (3.6)$$

где температурно-зависимый диаметр сегмента  $d_i$  уравнением 3.7:

$$d_i = \sigma_i \left[ 1 - 0.12 \exp\left(\frac{-3\varepsilon_i/k_B}{T}\right) \right] \quad (3.7)$$

где  $\sigma_i$  и  $k_B$  - диаметр сегмента и постоянная Больцмана, соответственно.

Параметры плотности  $\zeta_n$  уравнением 3.8:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} N_A \rho \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} m_i d_i^n, \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (3.8)$$

где  $N_A$  - число Авагадро.

Свободная энергия Гельмгольца для твердой сферы может быть получена из уравнения 3.9:

$$A^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad (3.9)$$

Вклад дисперсионных сил в энергию Гельмгольца выражается уравнением:

$$A^{disp} = -RT(\pi N_A \rho) \left[ 2I_1 \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} + \bar{m} C_1 I_2 \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \right] \quad (3.10)$$

где  $I_1$  и  $I_2$  - интегралы теории возмущений, которые можно определить из уравнений 3.11 и 3.12, соответственно:

$$I_1 = \sum_{i=0}^6 a_i \zeta_3^i \quad (3.11)$$

$$I_2 = \sum_{i=0}^6 b_i \zeta_3^i \quad (3.12)$$

где  $a_i$  и  $b_i$  определяются уравнениями 3.13 и 3.14 эмпирически:

$$a_i = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{(\bar{m}-1)(\bar{m}-2)}{\bar{m}} a_{2i} \quad (3.13)$$

$$b_i = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{(\bar{m}-1)(\bar{m}-2)}{\bar{m}} b_{2i} \quad (3.14)$$

где  $a_{ki}$  и  $b_{ki}$  для  $k = 0, 1, 2$ , и  $i = 0, \dots, 6$ , - это универсальные постоянные, опубликованные в литературе [90].

параметры  $m^2 \varepsilon \sigma^3$ ,  $m^2 \varepsilon^2 \sigma^3$  и  $C_1$  определяются уравнениями 3.15, 3.16 и 3.17, соответственно:

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \frac{\rho_i \rho_j}{\rho} m_i m_j \frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \sigma_{ij}^3 \quad (3.15)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \frac{\rho_i \rho_j}{\rho} m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (3.16)$$

$$C_1 = \left[ 1 + \bar{m} \frac{8\zeta_3 - 2\zeta_3^2}{(1-\zeta_3)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\zeta_3 - 27\zeta_3^2 + 12\zeta_3^3 - 2\zeta_3^4}{[(1-\zeta_3)(2-\zeta_3)]^2} \right]^{-1} \quad (3.17)$$

Для чистых веществ модель PC-SAFT требует определения трех молекулярных параметров:

1. Количество сегментов на молекулу ( $m$ )
2. Диаметр сегмента ( $\sigma$ )
3. Глубина потенциальной ямы ( $\varepsilon/k_B$ ).

Для смесей применяются правила смешивания  $\sigma_{ij}$  и  $\varepsilon_{ij}$ .

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (3.18)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.19)$$

где  $k_{ij}$  - параметр бинарного взаимодействия, определяемый путем подгонки к экспериментальным данным фазового равновесия.

Оценка точности модели проводится через среднее абсолютное отклонение, % AAD $\theta$  (3.20):

$$\% AAD\theta = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\theta_i^{DIPPR} - \theta_i^{theo.}|}{\theta_i^{DIPPR}} \quad (3.20)$$

где  $N$  — количество экспериментальных точек,  $\theta$  — рассматриваемое свойство (давление пара или плотность жидкости),  $\theta_i^{\text{DIPPR}}$  — справочное значение из базы данных DIPPR,  $\theta_i^{\text{theo.}}$  — рассчитанное значение (по PR EoS или PC-SAFT).

В случае моделирования бинарной смеси необходимо было скорректировать параметр  $k_{ij}$  с использованием измеренных данных VLE. Этот параметр был оптимизирован из уравнения (3.21):

$$OF = \frac{100}{N_1} \sum_{i=1}^{N_1} |x_{1,i}^{\text{theo.}} - x_{1,i}^{\text{exp.}}| + \frac{100}{N_2} \sum_{i=1}^{N_2} |y_{1,i}^{\text{theo.}} - y_{1,i}^{\text{exp.}}| \quad (3.21)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  представляют собой число экспериментальных точек данных в соответствии с измеренной молярной долей жидкости ( $x$ ) и молярной долей пара ( $y$ ) соответственно. Верхние индексы *exp.* и *theo.* относятся к экспериментальным и расчетным значениям УС PR и PC-SAFT. Также, уравнение (3.22) использовалось для расчета отклонений для молярных долей жидкости и пара,

$$\Delta\theta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\theta_i^{\text{theo.}} - \theta_i^{\text{exp.}}| \quad (3.22)$$

где  $\theta = x_1$  или  $y_1$ .

CP-PC-SAFT [91] — это крупная переработка PC-SAFT, направленная на устранение ее численных проблем, а также на обеспечение возможности одновременного описания плотностей и вспомогательных свойств, а также критических температур (ТС) и давлений (РС) чистого соединения. Рассмотрение соединений как неассоциативных и неполярных сокращает число молекулярных параметров до триплета  $m$ ,  $\sigma$  и  $\varepsilon/kB$ . Последнее позволяет заменить подгонку параметров следующей стандартизированной численной процедурой на основе критической точки:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T_c} = \left( \frac{\partial P^2}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0 \Bigg|_{v_{c,EoS} = \delta v_c} \quad (3.23)$$

$$P_{c,EOS} = P_c \quad (3.24)$$

$$\rho_{L,EoS} = \rho_{L,experimental} \Big|_{\text{at low temperature}} \quad (3.25)$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $V$  – молярный объем,  $\rho_L$  – плотность жидкой фазы и  $\delta$  – критическое объемное смещение.

### 3.2.2.2 Уравнение состояния Пенга-Робинсоана (PR78)

Пенг и Робинсон [95] предложили уравнение состояния, выраженное уравнением 3.26:

$$P = \frac{RT}{1-b\rho} - \frac{a\rho^2}{[1+(1+\sqrt{2})b\rho][1+(1-\sqrt{2})b\rho]} \quad (3.26)$$

где  $a$  и  $b$  - когезивный и коволюмный параметры, соответственно. Для чистых жидкостей они задаются уравнениями (3.27) и (3.28), соответственно.

$$a_i = 0.457235529 \frac{(RT_{c,i})^2}{P_{c,i}} \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2 \quad (3.27)$$

$$b_i = 0.0777960739 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (3.28)$$

где  $T_{c,i}$  - критическая температура чистой жидкости,  $P_{c,i}$  - критическое давление, а  $m_i$  - параметр, зависящий от фактора ацентричности ( $\omega_i$ ). В зависимости от значения фактора ацентричности ( $\omega_i \leq 0.491$  или  $\omega_i > 0.491$ ),  $m_i$  определяется уравнениями (3.29) и (3.30), соответственно.

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (3.29)$$

$$m_i = 0.379642 + 1.48503\omega_i - 0.164423\omega_i^2 + 0.016666\omega_i^3 \quad (3.30)$$

В случае смесей требуются правила смешивания для параметров аттрактивности и коволюмности (связанного объема). Классические правила смешивания определяются уравнениями (3.31) и (3.32):

$$a = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.31)$$

$$b = \sum_{i=1}^{n_c} z_i b_i \quad (3.32)$$

где  $z_i$  - мольная доля, то есть  $z_i = x_i$  или  $z_i = y_i$ , где  $x_i$  - мольная доля жидкости, а  $y_i$  - мольная доля пара. В уравнении (3.31)  $k_{ij}$  - параметр бинарного взаимодействия, который может быть получен путем настройки равновесия пара-жидкость. С другой стороны, стоит отметить, что Jaubert и Mutelet [96] предложили предиктивное уравнение состояния Пенга-Робинсона (PPR78), в котором параметр бинарного взаимодействия зависит от температуры и рассчитывается методом групповых вкладов. С уравнением можно подробнее ознакомиться в [95].

Целевая функция, необходимая для оптимизации  $k_{ij}$ , представлена в уравнении 3.33:

$$OF = \frac{100}{n_1} \sum_{i=1}^{n_1} |x_{1,i}^{theo.} - x_{1,i}^{exp.}| + \frac{100}{n_2} \sum_{i=1}^{n_2} |y_{1,i}^{theo.} - y_{1,i}^{exp.}| \quad (3.33)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  - экспериментальные точки в соответствии с количеством данных о мольной доле в жидкой и паровой фазах, соответственно.  $x_1$  и  $y_1$  - мольные доли жидкости и пара, соответственно.

Статистические отклонения в мольной доле жидкости и мольной доле пара были рассчитаны с использованием уравнения (3.34):

$$\Delta\theta_1 = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^{n_1} |\theta_{1,i}^{theo.} - \theta_{1,i}^{exp.}| \quad (3.34)$$

где  $\theta$  - это  $x_1$  или  $y_1$ .

### 3.2.2.3 Результаты описания фазового равновесия систем

#### «CO<sub>2</sub> - н-тетрадекан»

Проведенное исследование позволило провести детальное сравнение прогностических возможностей трех термодинамических моделей: CP-PC-SAFT, PC-SAFT и E-PPR78.

Анализ экспериментальных данных (рис. 3.31а) показал, что модель CP-PC-SAFT демонстрирует высокую точность предсказаний в диапазоне давлений до ~7 МПа, однако при более высоких давлениях наблюдается систематическое завышение показателей фазового поведения. В отличие от нее, базовая PC-SAFT модель (рис. 3.31в) существенно недооценивает давление в точке образования пузырьков, одновременно переоценивая данные вблизи критической точки. Наиболее впечатляющие результаты показала модель E-PPR78 (рис. 3.31д), которая, несмотря на свою относительную простоту, продемонстрировала превосходную точность как в докритической, так и в критической областях.

При расширении температурного диапазона (323,2-473,1 К) и давлений до ~7 МПа (рис. 3.31б,г,е) эти закономерности сохраняются, что подтверждается сравнением с опубликованными данными [169-171].

Аналогично своим характеристикам при прогнозировании текущих данных VLE в этом диапазоне давлений, CP-PC-SAFT демонстрирует превосходную точность, E-PPR78 имеет тенденцию слегка занижать равновесные давления, а PC-SAFT значительно их занижает. Эти результаты демонстрируют термодинамическую согласованность полученных данных с ранее опубликованными работами [169-171] при различных температурах.

В то же время рисунки 3.32 (а) и 3.32 (б) показывают, что и CP-PC-SAFT, и PC-SAFT дают точные прогнозы для плотностей насыщенных фаз.

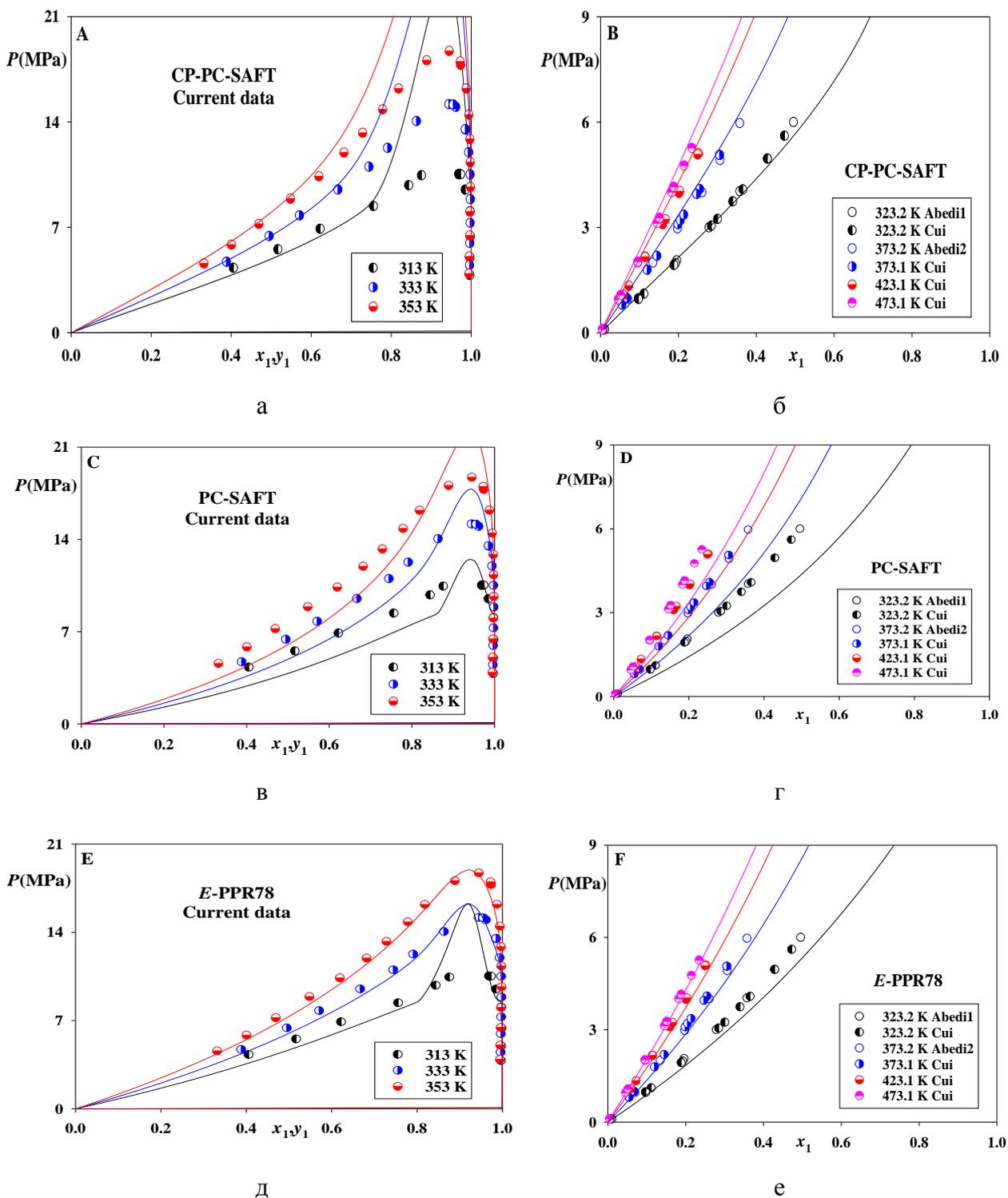


Рисунок 3.31 – Результаты описания фазового равновесия в системе  $\text{CO}_2$  –  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ : символы представляют собой экспериментальные данные. Сплошные кривые представляют собой предсказания CP-PC-SAFT с  $k_{12} = 0,09$ , PC-SAFT с  $k_{12} = 0,12$  и E-PPR78. а, в и д – н.раб.; б, г и е - литературные данные

[169-171]

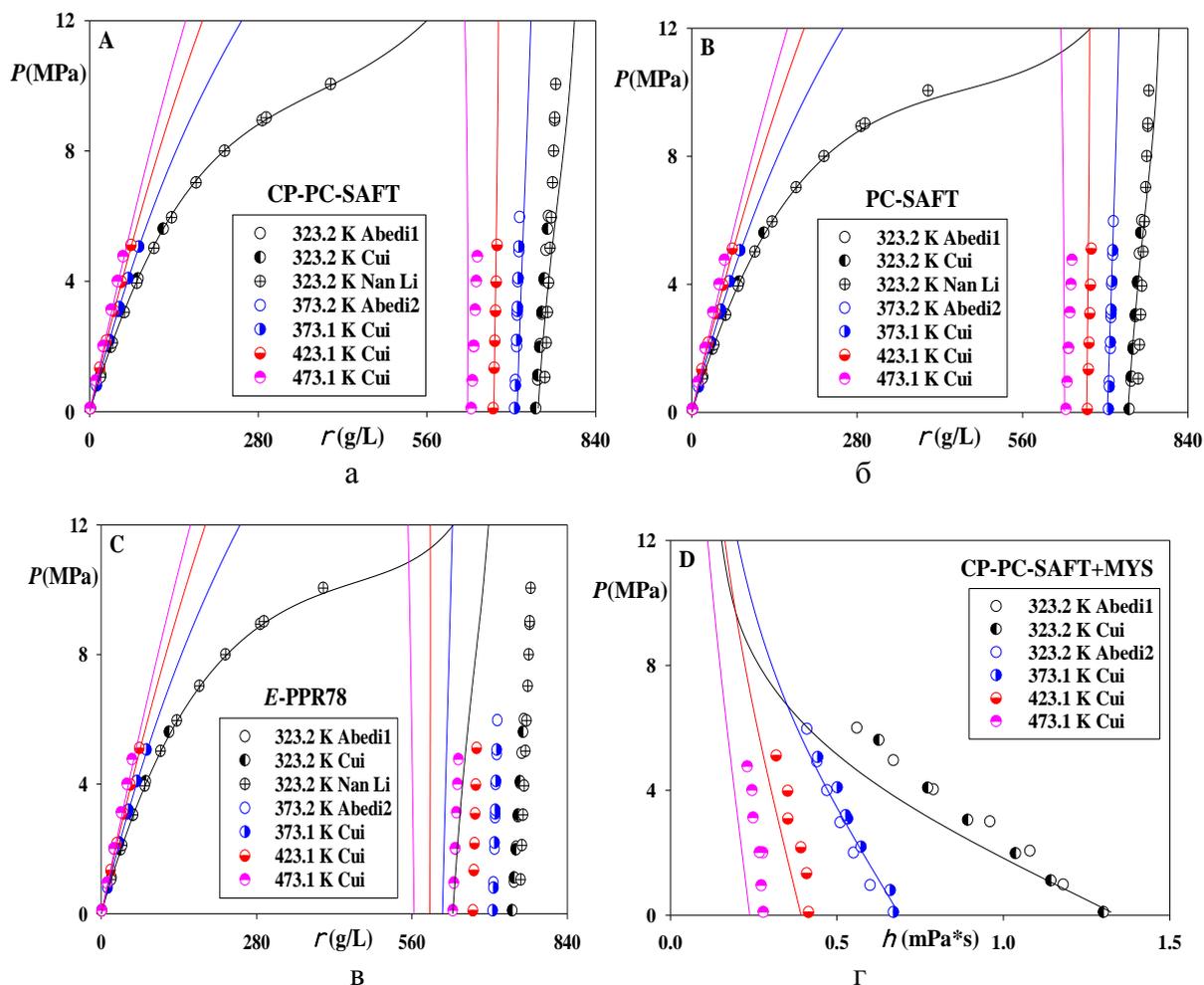


Рисунок 3.32 – Плотности и вязкости насыщенных фаз в смеси  $\text{CO}_2 - n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ . Условные обозначения представляют собой приведенные экспериментальные данные [169, 170, 213]. Сплошные кривые представляют собой предсказания CP-PC-SAFT с  $k_{12} = 0,09$ , PC-SAFT с  $k_{12} = 0,12$  и E-PPR78. Вязкости прогнозируются с помощью системы моделирования CP-PC-SAFT+BY [214]

К сожалению, это не относится к E-PPR78 (рис. 3.32 в). Хотя эта модель и способна точно предсказывать плотности насыщенной паровой фазы, но она существенно занижает их в случае насыщенной жидкости. В этой связи следует отметить, что плохая оценка плотностей жидкой фазы является хорошо известным недостатком кубических уравнений.

Рисунок 3.32 (г) демонстрирует, что полностью прогнозирующая структура моделирования, которая объединяет модифицированную корреляцию Яррантона-Сатино (MYS) с обобщенными параметрами и УС CP-PC-SAFT

[214], дает достаточно хорошие оценки вязкости насыщенной жидкой фазы. Хотя некоторые из этих данных являются заниженными, следует признать, что их полностью прогностическое моделирование по-прежнему представляет большую проблему.

#### **3.2.2.4 Описание результатов измерения фазового равновесия систем «пропан-гексадекан» и «пропан/бутан - гексадекан»**

Дефицит данных по фазовому равновесию бинарных систем пропан + н-гексадекан и н-бутан + н-гексадекан, а также отсутствие информации о тройной системе создают трудности при разработке точных уравнений состояния для тяжелых нефтяных смесей. Уравнение GERG [215], широко применяемое для моделирования газовых и нефтяных систем, не включает н-гексадекан в перечень ключевых компонентов. Полученные данные VLE важны для улучшения уравнения GERG и сравнительного анализа термодинамических подходов.

В работе были использованы две модели: уравнение состояния Пенга-Робинсона с классическими правилами смещения Ван-дер-Ваальса и модель PC-SAFT с параметрами из работы [216]. Важно подчеркнуть, что обе модели применялись в полностью предсказательном режиме без использования каких-либо бинарных поправочных коэффициентов. Результаты моделирования для бинарной системы пропан-н-гексадекан при 403 К, представленные на рис. 3.33, показали, что в области давлений ниже 2.5 МПа обе модели демонстрируют заметное расхождение с экспериментальными данными по паровой фазе. При этом уравнение Пенга-Робинсона проявило себя более точно при описании жидкой фазы и околоскритической области, что объясняется его способностью строго соблюдать критические параметры чистых компонентов, в отличие от PC-SAFT, которая имеет тенденцию их завышать.

Анализ результатов для тройной системы (рис. 3.34) подтвердил, что обе модели демонстрируют схожие ограничения при описании многокомпонентных систем.

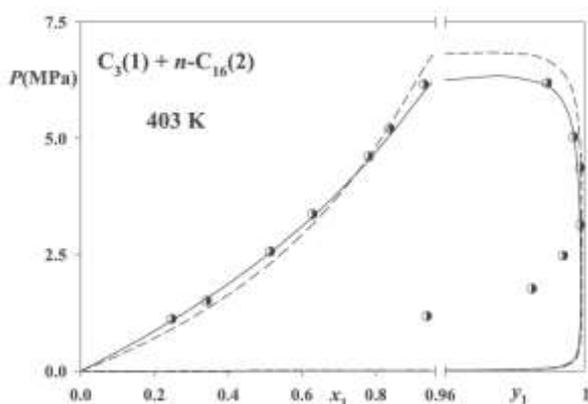


Рисунок 3.33 - Результаты описания фазового равновесия в системе «пропан-гексадекан» при  $T=403$  К: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – описание по уравнению состояния Пенга-Робинсона; штриховая линия - по уравнению состояния PC-SAFT

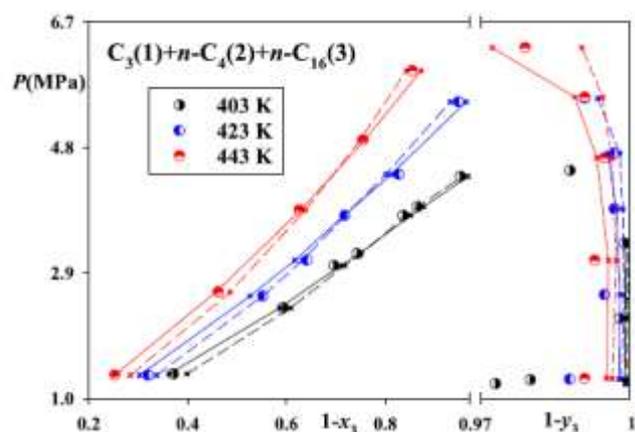


Рисунок 3.34 - Результаты описания фазового равновесия в системе «пропан/бутан-гексадекан»: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – описание по уравнению состояния Пенга-Робинсона; штриховая линия - по уравнению состояния PC-SAFT

Результаты моделирования показывают, что поведение тройной системы согласуется с ранее установленными закономерностями для бинарных систем. Оба использованных уравнения состояния — Пенга-Робинсона и PC-SAFT — систематически занижают концентрацию *n*-гексадекана в паровой фазе. При этом уравнение Пенга-Робинсона, несмотря на свою относительную простоту, показывает значительно лучшую точность предсказаний. Особенно заметно его преимущество проявляется при моделировании паровой фазы и околос критической области, где расхождения с экспериментальными данными минимальны.

Важно подчеркнуть, что сравнение проводилось для версий уравнений с нулевыми бинарными параметрами, что исключает влияние эмпирических подгоночных коэффициентов. Полученные результаты представляют особый интерес - оказывается, что более сложная молекулярная модель PC-SAFT, учитывающая цепное строение молекул, не обеспечивает ожидаемого

повышения точности по сравнению с классическим уравнением Пенга-Робинсона. Этот парадоксальный на первый взгляд вывод свидетельствует о том, что увеличение сложности термодинамической модели далеко не всегда приводит к улучшению ее прогностических свойств. В случае рассматриваемых систем, содержащих *n*-гексадекан, традиционный подход с использованием классических правил смещения Ван-дер-Ваальса оказывается более эффективным, чем современные молекулярно-теоретические модели. Эти выводы имеют важное значение для выбора оптимального подхода к моделированию фазового равновесия в сложных углеводородных системах.

### 3.2.2.5 Фазовое равновесие системы «*n*-трикозан - CO<sub>2</sub>»

В данной работе проведена оптимизация параметров чистой жидкости для уравнения состояния PC-SAFT с использованием комплексного подхода. В качестве целевой функции была принята методика, предложенная Гроссом и Садовски [216], которая учитывала одновременно данные по давлению насыщенного пара и плотности жидкости из надежного источника DIPPR [217]. Для *n*-трикозана исследования охватывали температурный интервал от 558,5 до 716,4 К, в то время как для диоксида углерода рассматривался диапазон 216,6-273,8 К, что соответствует рекомендациям Моеп и соавторов [218] по выбору оптимальных температурных границ для параметризации.

Результаты проведенной оптимизации, включая окончательные значения молекулярных параметров и соответствующие показатели точности (%AAD<sub>P</sub> для давления пара и %AAD<sub>ρ</sub> для плотности жидкости), были систематизированы и представлены в сводной таблице 3.5.

Таблица 3.5 Параметры уравнения состояния PC-SAFT для чистых *n*-трикозана и диоксида углерода

Компонент	<i>m</i>	$\sigma/(\text{Å})$	$\varepsilon/k_B/(K)$	%AAD <sub>P</sub>	%AAD <sub>ρ</sub>
<i>n</i> -трикозан	9,22	3,9818	255,5741	0,36	0,14
диоксида углерода	2,59	2,5538	151,5330	0,18	0,26

Как видно из таблицы 3.5, УС PC-SAFT корректно соотносит давление насыщения и плотность жидкости. Для уравнения состояния PR78 параметры жидкости (критическая температура, критическое давление и фактор ацентричности) были получены из DIPPR [217]. В случае смесей для каждого уравнения состояния использовались разные подходы:

- 1) Для УС PC-SAFT:
  - a) PC-SAFT с  $k_{ij} = 0$ : Чистый предиктивный подход для этой смеси, поскольку в нем не требуется настраиваемых параметров.
  - b) PC-SAFT с  $k_{ij} = 0,12$ : Предиктивный подход для этой смеси, так как  $k_{ij}$  был оптимизирован Гарсиа и др. [92] для нескольких смесей диоксида углерода с алканами.
  - c) PC-SAFT, где  $k_{ij}$  рассматривается как настраиваемый параметр. Настраиваемый подход, где параметр бинарного взаимодействия будет подгоняться под текущие экспериментальные данные по фазовому равновесию пар-жидкость.
- 2) Для УС PR78:
  - a) PR78 с  $k_{ij} = 0$ : Чистый предиктивный подход для этой смеси, поскольку он не требует настраиваемых параметров.
  - b) PR78 с  $k_{ij}$ , полученным с использованием зависимости, предложенной в [219]: Предиктивный подход для этой смеси. Этот подход будет называться PPR78.
  - c) PR78, где  $k_{ij}$  рассматривается как настраиваемый параметр. Настраиваемый подход, где параметр бинарного взаимодействия будет подгоняться под текущие экспериментальные данные по фазовому равновесию пар-жидкость.

Таблица 3.6 содержит значения бинарных параметров  $k_{ij}$ , полученные из УС PPR78, и отклонения.

Анализ результатов моделирования фазового равновесия выявил несколько важных закономерностей. Как видно из рисунка 3.35, описывающего систему "пар-жидкость", применение предсказательного подхода PC-SAFT (как с  $k_{ij} = 0$ , так и с  $k_{ij} = 0,12$ ) позволяет корректно определить критическую точку

системы. При этом модель достаточно хорошо описывает кривую точки росы, однако демонстрирует существенные отклонения при моделировании кривой точки кипения.

Таблица 3.6 - Параметры бинарного взаимодействия ( $k_{ij}$ ) для разных уравнений состояния и статистика отклонений в мольных долях

Уравнение состояния	$T/K$	$k_{ij}$	$\Delta x_1 \cdot 100$	$\Delta y_1 \cdot 100$
PC-SAFT с подогнанным $k_{ij}$	323	0,158	4,47	0,18
	343		2,71	0,68
PR78 с подогнанным $k_{ij}$	323	0,085	1,04	0,12
	343		1,63	0,54
PPR78	323	0,073	3,36	0,19
	343	0,072	2,53	0,57

Интересно отметить, что при подгонке бинарного параметра взаимодействия ( $k_{ij} = 0,158$ ) под экспериментальные данные, модель теряет способность предсказывать критическую точку при обеих исследованных температурах (323,15 К и 343,15 К). Это связано с появлением в системе равновесия жидкость-жидкость, что существенно изменяет фазовую диаграмму. Важно подчеркнуть, что без визуального анализа соответствующих рисунков (3.35 и 3.36) определить тип моделируемого равновесия (пар-жидкость или жидкость-жидкость) не представляется возможным.

Результаты, полученные с использованием уравнения состояния PR78 (рисунок 3.36), демонстрируют иную картину. В этом случае модель показывает лучшую сходимость с экспериментальными данными, особенно в области высоких давлений. Однако следует отметить, что для обеих моделей (PC-SAFT и PR78) характерны значительные отклонения в области низких давлений, где теоретические предсказания существенно расходятся с экспериментальными значениями. Эти расхождения особенно заметны при рассмотрении бинарных систем с нулевыми параметрами взаимодействия ( $k_{ij} =$

0), где диапазон теоретически предсказанных давлений оказывается уже экспериментального.

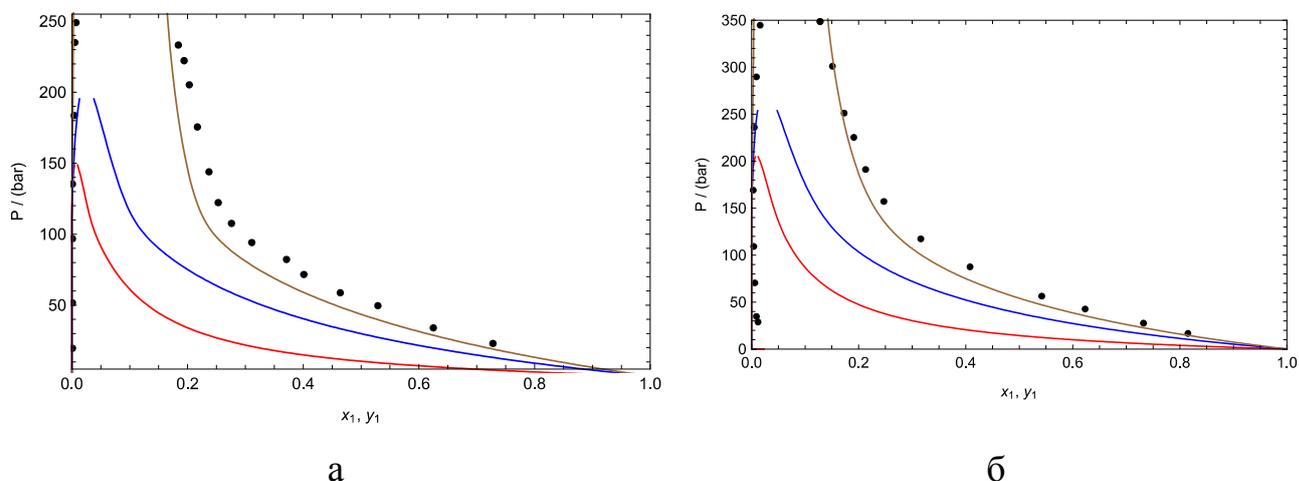


Рисунок 3.35 - Результаты описания фазового равновесия «н-трикозан -  $\text{CO}_2$ »: а) – 323 К; б) – 343,15 К 323 К. Обозначения: точки - экспериментальные данные, полученные в настоящей работе; красная линия - PC-SAFT с  $k_{12} = 0$ ; синяя линия - PC-SAFT с  $k_{12} = 0,12$ ; коричневая линия - PC-SAFT с  $k_{12} = 0,158$

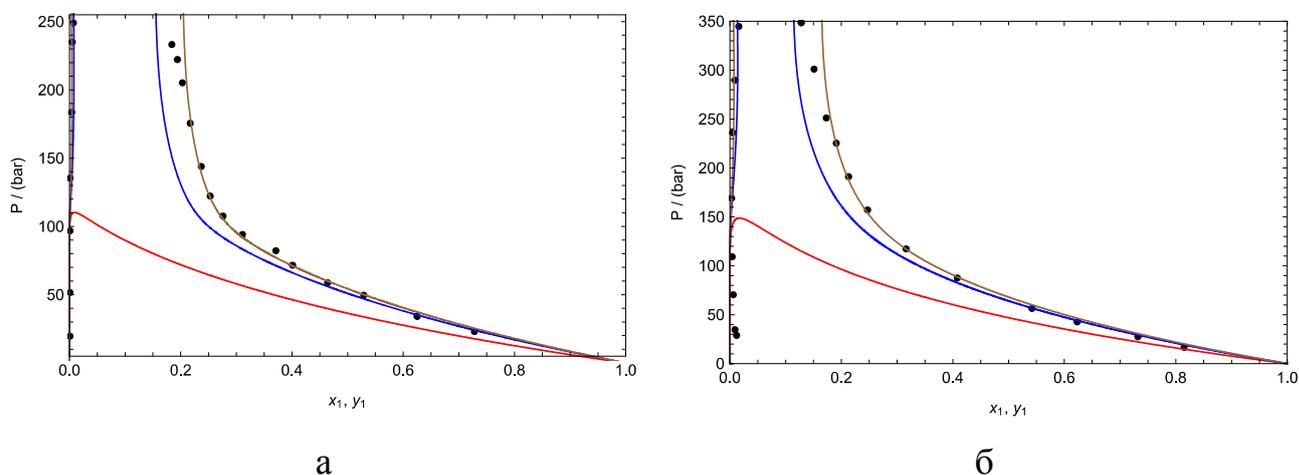


Рисунок 3.36 - Результаты описания фазового равновесия системы «н-трикозан -  $\text{CO}_2$ »: а) - 323,15 К; б) - 343,15 К: красная линия - PR78 с  $k_{12} = 0$ ; синяя линия - PR78 с  $k_{12} = 0,073$ ; коричневая линия - PR78 с  $k_{12} = 0,085$

Из рисунка 3.36 видно, что PR78 предсказывает равновесие пар-жидкость с критической точкой только при  $k_{ij} = 0$ . Также наблюдается, что предиктивный подход PPR78 дает похожие результаты на корреляцию или

подгонку параметров, однако, когда используются ненулевые параметры, такие как 0.072, 0.073 и 0.085, равновесие пара-жидкость оценить не удастся. Лучшие результаты с использованием PC-SAFT и PR78 были получены с использованием предиктивных подходов с  $k_{ij} = 0,12$  и  $k_{ij} = 0$  соответственно. Критические кривые, полученная с использованием этих УС, представлены на рисунке 3.37. Согласно этим рисункам, наблюдается, что только у PR78 критическая кривая смеси соединяет критические точки обеих жидкостей.

Результаты исследования демонстрируют значительные трудности в подборе параметров бинарного взаимодействия для точного описания фазовых равновесий жидкость-пар. Наиболее оптимальные параметры для разных моделей оказались следующими: уравнение состояния PC-SAFT показало наилучшее соответствие экспериментальным данным при значении бинарного параметра  $k_{ij}=0,12$ , в то время как модель Пенга-Робинсона (PR78) достигла максимальной точности при нулевом значении этого параметра ( $k_{ij}=0$ ). Однако ни одна из исследуемых моделей не смогла достоверно воспроизвести положение критической точки смеси при обеих температурах исследования (323,15 К и 343,15 К).

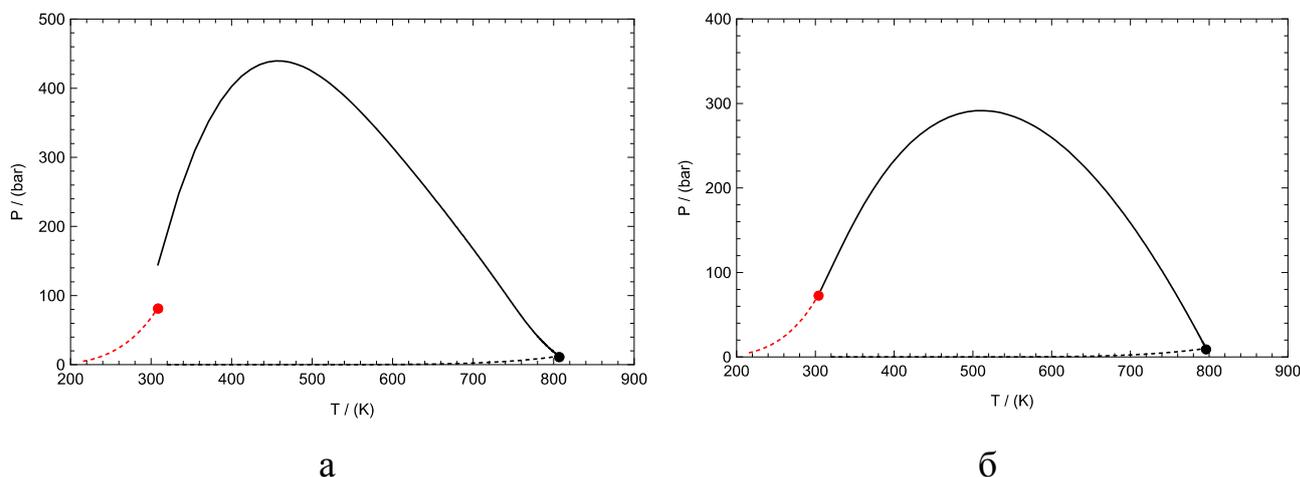


Рисунок 3.37 - Критическая кривая смеси трикозан (1) + CO<sub>2</sub> (2) и кривая насыщения чистых веществ от тройной точки до критической точки, полученные с использованием уравнения состояния: а) - PC-SAFT; б) - PR78.

Сплошная линия - критическая кривая смеси при  $k_{ij}=0$

### 3.2.2.6 Фазовое равновесие систем «*n*-алкан-фенол»

Фенол и его соединения представляют собой серьезную проблему для моделирования, поскольку они демонстрируют сложные ассоциативные явления, которые можно сравнить с карбоновыми кислотами [220]. Шмельцер и др. [193] продемонстрировали, что учет ассоциативной версии кубического УС Шмидта-Венцеля с бинарным параметром  $k_{12}$ , зависящим от температуры, может коррелировать данные по равновесию пар-жидкость (VLE) и равновесию жидкость-жидкость (LLE) в нескольких бинарных системах *n*-алкан + фенол. Якумис и др. [221] и Вутсас и др. [222] сопоставили некоторые из этих систем, используя УС CPA (Cubic Plus Association), со значениями  $k_{12}$ , которые зависят от системы и неодинаковы для VLE и LLE. Espinosa и др. [223] расширили модель уравнения состояния GCA (Group Contribution Associating) для прогнозирования равновесия пар-жидкость (VLE) в бинарных системах, содержащих фенол. Нгуен Хюинь и др. [220] применили разновидность модели SAFT - GC-PPC-SAFT (Group Contribution Polar Perturbed-Chain) для одновременного моделирования VLE и LLE в системах *n*-алкан-фенол. Для фенола они использовали схему ассоциации 3В. Этот подход позволил получить достаточно точные корреляции для некоторых данных, но менее впечатляющие прогнозы для других, таких как верхние критические температуры раствора (ВКТР), которые систематически завышались. Позже Нгуен Хюинь и др. [220] получили особенно точные результаты для LLE в системах *n*-алкан + фенол, используя модифицированную версию PC-SAFT, учитывающую групповой вклад (mg-PC-SAFT), одновременно учитывающую дипольное и 2В-взаимодействие. Для точной корреляции VLE данных в этих системах использовались различные значения  $k_{12}$ .

Следовательно простые модели УС, которые не учитывают такие факторы, как ассоциация и полярность, можно считать важным ориентиром. Кроме того, различные молекулярные факторы могут отражаться на значениях критических температур и давлений. Эти значения строго учитываются модификациями PC-SAFT, основанными на критических точках (CP-PC-SAFT)

[90]. Даже его простейшая версия может неявно описать причину сложных молекулярных взаимодействий. К сожалению, существуют значительные расхождения между литературными значениями по  $T_{кр}$  и  $P_{кр}$  для фенола [221-224]. Используя стандартизованное численное решение для параметров CP-PC-SAFT при  $T_{кр} = 695$  К и  $P_{кр} = 5,67$  МПа (Никитин и др. [222]), а также данные по плотности жидкости в тройной точке, получаем следующие значения:  $\varepsilon / k_B$  (глубина потенциала, деленная на постоянную Больцмана) = 310,692 К,  $\sigma$  (диаметр сегмента) = 3,4302 Å и  $m$  (эффективное число сегментов) = 3,1621 (безразмерное). На рисунке 3.38 показано, что, хотя эти значения молекулярных параметров, как правило, завышают значения давления паров фенола вдали от критической точки, они хорошо согласуются с некоторыми литературными данными.

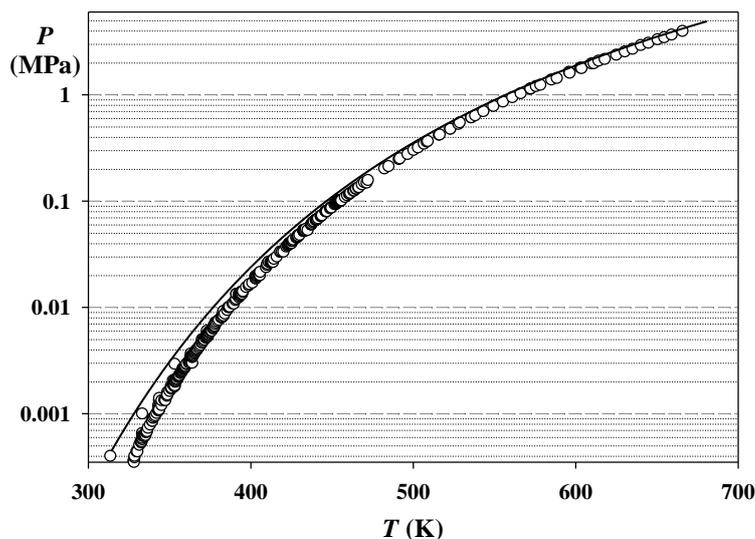


Рисунок 3.38 - Зависимость давления паров чистого фенола от температуры. Символы представляют собой литературные данные [225]. Линия - прогноз CP-PC-SAFT

Кроме того, на рисунках 3.39 и 3.40 показано, что прогнозирование значений плотности и скорости звука при атмосферном давлении достаточно точно. К сожалению, не удалось найти никаких данных для этого соединения при высоких давлениях. Однако одновременная точная оценка плотности при низком давлении и скорости звука, как правило, указывает на то, что модель будет надежна и при повышенном давлении.

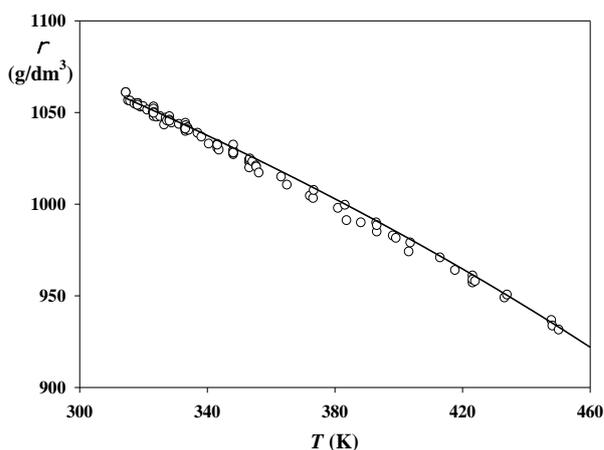


Рисунок 3.39 - Плотность чистого жидкого фенола в зависимости от температуры при атмосферном давлении. Символами обозначены данные, представленные в литературе [225-227]. Линия - прогноз CP-PC-SAFT

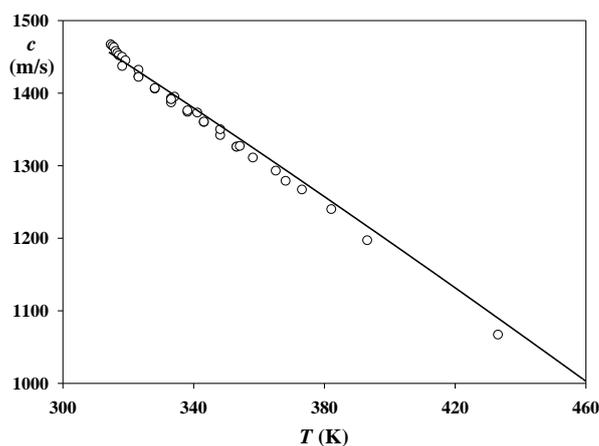


Рисунок 3.40 - Скорость звука в чистом жидком феноле в зависимости от температуры и атмосферного давления. Символами обозначены данные, представленные в литературе [227]. Линия - прогноз CP-PC-SAFT

На рисунке 4.41 показаны результаты моделирования текущих данных по равновесии пар-жидкость (VLE) для системы пропан + фенол с использованием CP-PC-SAFT при  $k_{12} = 0,023$ . Как можно видеть, при использовании только одного настраиваемого бинарного параметра, модель не способна одновременно с высокой точностью прогнозировать как субкритические, так и критические данные, что является общей проблемой подходов УС. При выбранном значении  $k_{12}$  модель может точно описывать субкритические условия, но при этом завышать значения фазового равновесия вблизи критических точек.

В то же время, одной из основных целей моделей УС является обеспечение надежных прогнозов для недоступных данных, а не просто описание имеющихся данных. Чтобы оценить прогностические возможности текущей простейшей версии CP-PC-SAFT, ее применили для оценки фазовых равновесий в других системах с фенолом, используя то же значение  $k_{12} = 0,023$ .

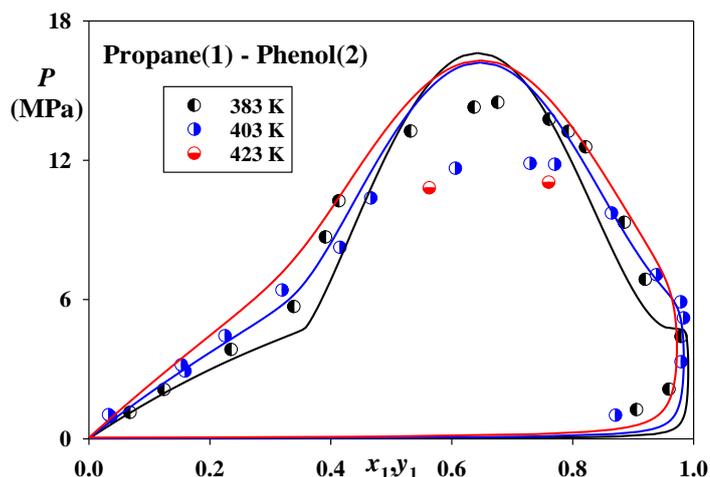


Рисунок 3.41 - Результаты описания фазового равновесия системы «пропан (1) + фенол (2)». Символы представляют собой текущие экспериментальные данные. Линии являются прогнозом CP-PC-SAFT с  $k_{12} = 0,023$

На рисунке 3.42 показано, что такой подход дает достаточно хорошие общие результаты для бинарных систем, состоящих из н-бутана, н-додекана, бензола, монооксида углерода и азота. Как показано на рисунке 3.42 (а), хотя в случае первой системы значения по давлению точки кипения были несколько занижены, модель точно воспроизвела их кривизну. Относительно небольшие отклонения в прогнозировании температуры кипения системы н-додекан-фенол (рис. 3.42 (б)) можно объяснить недостаточно точной оценкой значений давления паров. На рисунке 3.42 (в) показано, что, несмотря на игнорирование сложных взаимодействий между молекулами бензола и фенола [220], CP-PC-SAFT точно предсказывает VLE данные их бинарной системы. Кроме того, эта модель корректно оценила низкую растворимость монооксида углерода и азота в феноле (рисунок 3.42 (г)).

Системы н-алкан + фенол демонстрируют фазовое поведение II типа в соответствии с классификацией ван Конийненбурга и Скотта [190]. Основной проблемой для прогнозирующих моделей в таких системах, как правило, является одновременное прогнозирование равновесия пар-жидкость и жидкость-жидкость. На рисунке 3.43 показано, что модель CP-PC-SAFT со значением  $k_{12}=0,023$  точно предсказывает верхние критические температуры раствора (ВКТР) в ряду н-алкан-фенол от н-пентана до н-гексадекана.

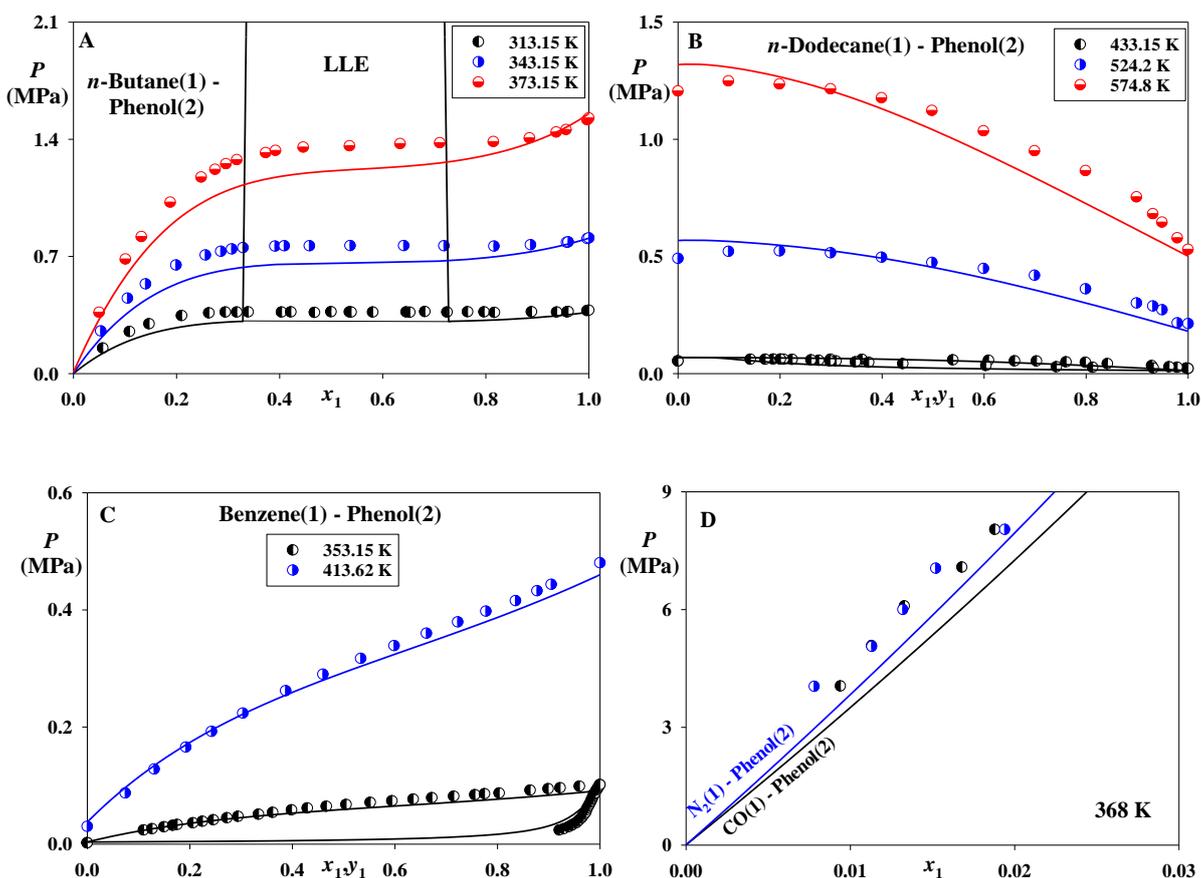


Рисунок 3.42 - Прогноз данных по фазовому равновесию в бинарных системах: *n*-бутан (1) +, *n*-додекан (1) +, бензол (1) +, монооксид углерода (1) + и азот (1) + фенол (2). Символами обозначены литературные данные [228-232]. Линии - прогноз CP-PC-SAFT с  $k_{12} = 0,023$

Хотя прогнозы для фаз с большим содержанием фенола, особенно точны, прогнозы для фаз с большим содержанием *n*-алканов, значительно занижены. Интересно, что общее качество прогнозов для LLE в изопентане и изогексане демонстрирует лучшее поведение, и модель способна прогнозировать более высокие значения ВКТР в первой системе (рисунок 3.43 б).

Простейшая версия модели CP-PC-SAFT, которая не учитывает сложную молекулярную структуру фенола, дает достаточно точные предсказания его свойств в чистом виде. Кроме того, используя значение  $k_{12}$ , полученное в результате подгонки представленных данных для системы пропан + фенол, эта модель позволяет надежно прогнозировать VLE данные в системах, содержащих другие *n*-алканы, бензол, монооксид углерода и азот. Кроме того, модель точно прогнозирует данные о верхней критической температуре

раствора (ВКТР) в серии смесей *n*-алкан + фенол от *n*-пентана до *n*-гексадекана, а также для изопентана и изогексана. Прогнозы для жидкой фазы с высоким содержанием фенолом, особенно точны, составы жидких фаз, с высоким содержанием алканов, существенно занижены. Этот результат свидетельствует о явном ограничении прогностических возможностей простейшей версии CP-PC-SAFT. Текущие данные по равновесию в смеси пропан+фенол использованы для улучшения простейшей версии модели CP-PC-SAFT.

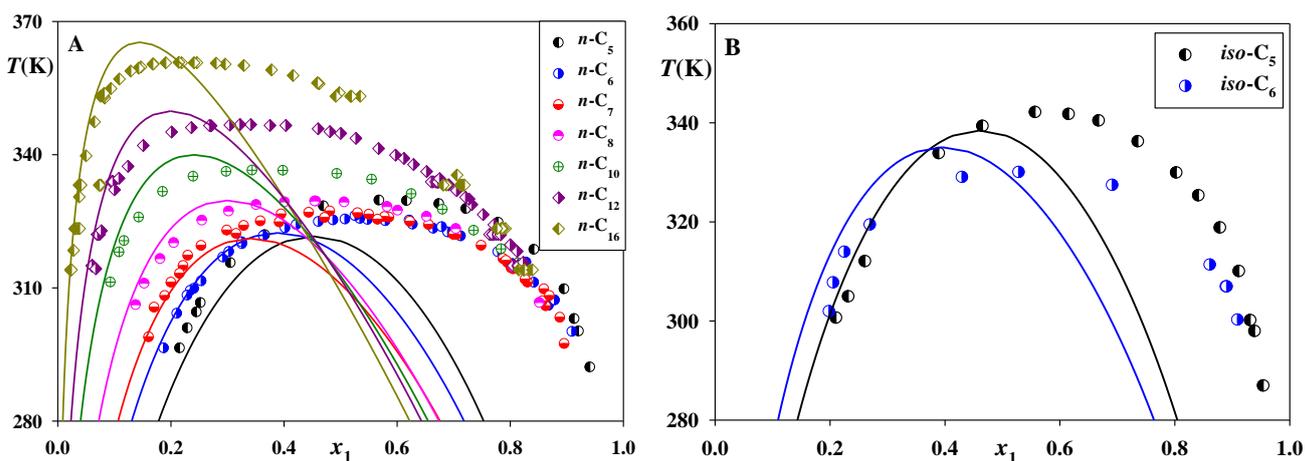


Рисунок 3.43 - Спрогнозированные данные по равновесию «жидкость-жидкость» в системах «алкан (1) + фенол (2)». Символами обозначены литературные данные [231-235]. Линии представляют собой прогноз CP-PC-SAFT с  $k_{12} = 0,023$

### 3.2.2.7 Описание результатов измерения фазового равновесия систем «СО<sub>2</sub>-этилбензол» и «пропан-этилбензол»

Полученные данные по фазовому равновесию систем этилбензол+СО<sub>2</sub> и этилбензол+С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> дают отличную возможность для тестирования моделей уравнения состояния на их способность прогнозирования. Согласно базе данных NIST (REFPROP [188]),  $T_{кр}$  этилбензола составляет  $617 \pm 2$  К, а  $P_{кр}$  равно  $3,64 \pm 0,09$  МПа. Довольно хорошие результаты сходимости по давлению насыщенных паров этилбензола можно достичь с использованием модели CP-PC-SAFT при принятии значений  $T_{кр} = 615,0$  К и  $P_{кр} = 3,70$  МПа, что находится в пределах допустимой погрешности NIST. Полученные значения молекулярных параметров:  $m = 3,1202$ ,  $\sigma = 3,8165$  Å,  $\varepsilon/k_B = 276,34$  К. Как и

ожидалось, PC-SAFT значительно завышает критические постоянные этилбензола  $T_{кр} = 632,2$  К и  $P_{кр} = 4,28$  МПа. Рисунок 3.44 демонстрирует, что результаты всех моделей по давлению насыщенных паров этилбензола чрезвычайно точны, однако PC-SAFT имеет небольшое превосходство в оценке этих данных. В то же время, CP-PC-SAFT более точно предсказывает значения плотности (рис. 3.45) и скорости звука (рис. 3.46) чистого жидкого этилбензола на линии насыщения.

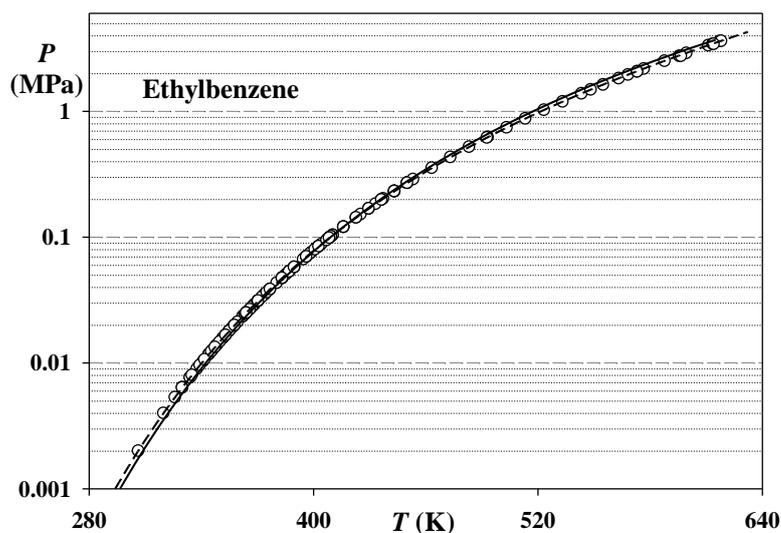


Рисунок 3.44 - Литературные данные по давлению насыщенного пара [236] чистого этилбензола вместе со спрогнозированными значениями.

Символами обозначены экспериментальные данные из базы данных DIPPR [236]. Сплошная линия — данные, спрогнозированные с помощью модели CP-PC-SAFT. Пунктирная линия — данные, спрогнозированные с помощью модели PC-SAFT

Анализ результатов моделирования позволяет сделать следующие выводы. Как наглядно демонстрирует рисунок 3.48, модель CP-PC-SAFT показывает несколько лучшие результаты по сравнению с альтернативными подходами, несмотря на то, что общая точность всех рассмотренных моделей остается на приемлемом уровне. Ключевые преимущества CP-PC-SAFT проявляются в более корректном определении границ фазового расслоения и предсказании более низких значений критического давления, что существенно лучше согласуется с экспериментальными данными.

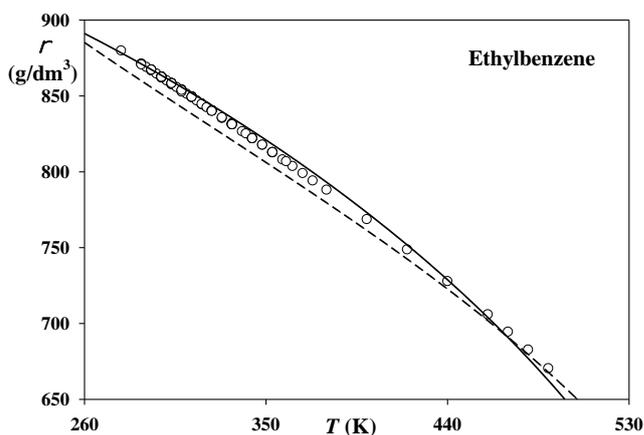


Рисунок 3.45 - Данные по плотности насыщения [236] чистого этилбензола вместе со спрогнозированными значениями. Символы обозначают экспериментальные данные из базы данных DIPPR [236]. Сплошная линия — данные, спрогнозированные с помощью модели CP-PC-SAFT. Пунктирная линия — данные, спрогнозированные с помощью модели PC-SAFT

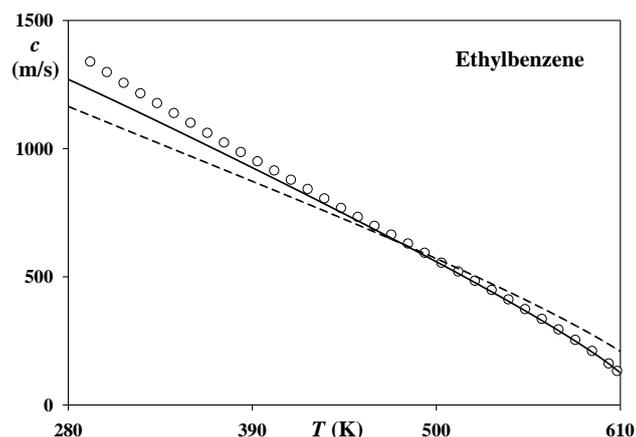


Рисунок 3.46 - Данные по скорости звука [237] в чистом этилбензоле вместе со спрогнозированными значениями. Символами обозначены экспериментальные данные [237]. Сплошная линия — данные, спрогнозированные с помощью модели CP-PC-SAFT. Пунктирная линия — данные, спрогнозированные с помощью модели PC-SAFT

Однако следует отметить серьезную проблему, характерную для всех моделей: при использовании нулевого бинарного параметра ( $k_{ij} = 0$ ) ни одна из них не может адекватно описать поведение системы этилбензол- $\text{CO}_2$ . Наблюдается систематическое завышение как критического давления, так и содержания  $\text{CO}_2$  в обеих фазах. В этом контексте CP-PC-SAFT демонстрирует относительное преимущество, устанавливая более широкий диапазон фазового расслоения, что ближе к экспериментальным наблюдениям. Данный факт указывает на то, что для достижения оптимального соответствия экспериментальным данным данной модели потребуется меньшее значение параметра бинарного взаимодействия  $k_{ij}$  по сравнению с другими рассматриваемыми подходами.

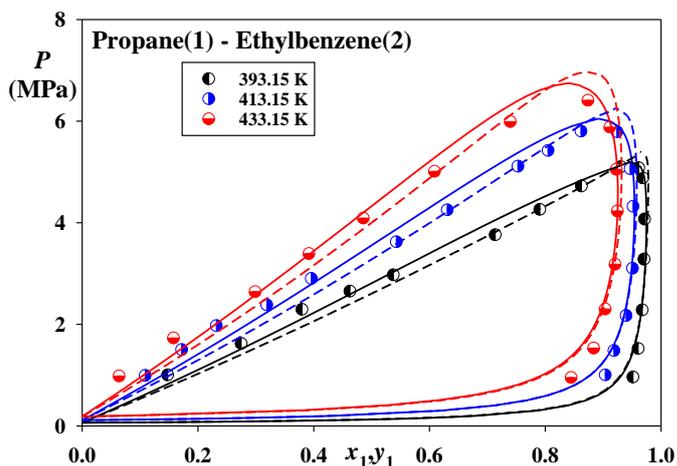


Рисунок 3.47 Результаты описания фазового равновесия системы «этилбензол +  $C_3H_8$ » с помощью моделей PC-SAFT и CP-PC-SAFT с нулевым значением бинарного подгоночного параметра  $k_{ij} = 0$ , что означает полностью прогнозируемую реализацию<sup>3</sup>.

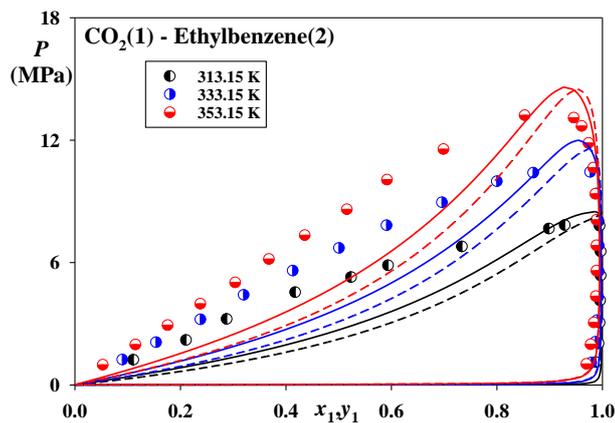


Рисунок 3.48 - Результаты моделирования системы «этилбензол +  $CO_2$ » ( $x_1$  и  $y_1$  — концентрации  $CO_2$ ) вместе со спрогнозированными значениями. Символами обозначены текущие экспериментальные данные. Сплошные линии — данные, спрогнозированные по модели CP-PC-SAFT, пунктирные линии — данные, спрогнозированные по модели PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$  для обеих моделей)

### 3.2.2.8 Описание результатов измерения фазового равновесия системы «пропан - бензиламин»

В данном исследовании оценивается точность двух подходов: PC-SAFT и CP-PC-SAFT при прогнозировании доступных свойств чистых соединений  $C_3H_8$  и бензиламина вместе с текущими данными VLE для их бинарной системы.

Молекулярные параметры PC-SAFT для  $C_3H_8$  представлены в работе [90]:  $m$  (эффективное число сегментов) = 2,0020,  $\sigma$  (диаметр сегмента) = 3,6184 Å,  $\varepsilon/k_B$  (глубина потенциала, деленная на постоянную Больцмана) = 208,11 К. При этих значениях модель переоценивает  $T_{кр}$  на 5,31 К и  $P_{кр}$  — на 0,359 МПа. Параметры PC-SAFT бензиламина были предоставлены Хаксоллом и др. [238]. Последняя присоединяет модель двумя дополнительными параметрами, а

именно эффективным объемом ассоциации ( $k^{AB}$ ) и параметром энергии ассоциации водородных связей сайт–сайт, деленным на постоянную Больцмана ( $\varepsilon_{AB}/k_B$ ). Полученные значения:  $m = 2,7645$ ,  $\sigma = 3,8431 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon/k_B = 354,63 \text{ K}$ ,  $k^{AB} = 0,005139$ ,  $\varepsilon^{AB}/k_B = 1047,49 \text{ K}$ .

CP-PC-SAFT требует только 3 экспериментальных значения, а именно  $T_{кр}$ ,  $P_{кр}$  и одни низкотемпературные данные  $\rho_{ж}$ . Предпочтительно, чтобы эти данные были получены в тройной точке. Хотя для некоторых соединений, таких как  $C_3H_8$ , надежные данные о тройной точке уже приведены в литературе, для других, таких как бензиламин, достоверные значения доступны лишь при более высоких температурах. Решение уравнений для  $C_3H_8$  дает:  $m = 2,4144$ ,  $\sigma = 3,3918 \text{ \AA}$ , и  $\varepsilon/k_B = 184,37 \text{ K}$ . В рамках настоящей диссертационной работы применяется простейшая версия CP-PC-SAFT, игнорирующая ассоциативные и полярные взаимодействия для бензиламина. Вместе с тем опубликованные различными источниками данные по  $T_{кр}$  и  $P_{кр}$ , для этого соединения значительно отличаются друг от друга. Поэтому были использованы данные, полученные путем усреднения значений, рекомендованных DIPPR Project 801 [236] и полученных методом группового вклада Джобака-Рейда [239]:  $T_{кр} = 684,7 \text{ K}$  и  $P_{кр} = 4,38 \text{ МПа}$ . Решение уравнений для этих критических данных вместе с данными по  $\rho_{жс}$ , полученными из DIPPR Project 801 [236] для бензиламина при температуре  $278,15 \text{ K}$ , дает:  $m = 3,7673$ ,  $\sigma = 3,4715 \text{ \AA}$ , и  $\varepsilon/k_B = 287,04 \text{ K}$ .

Рисунок 3.49 демонстрирует результаты по давлению насыщенного пара бензиламина. В данном случае общая точность CP-PC-SAFT превосходит PC-SAFT, особенно в диапазоне высоких температур.

Как видно из рисунка 3.49, PC-SAFT существенно занижает данные для этого вещества. Это можно объяснить игнорированием высокотемпературных источников [217, 240, 241] и использованием для подгонки молекулярных параметров этой модели данных в относительно узком температурном диапазоне ( $276 - 343$ ) К. Этот результат демонстрирует то, что стандартизированная параметризация на основе критических точек может быть более выгодной по сравнению с подгонкой недостаточного количества

экспериментальных данных. В этом контексте следует подчеркнуть, что для большинства соединений экспериментальные данные ограничены или даже отсутствуют, в то время как критические константы все еще могут быть оценены с помощью различных методов, таких как метод группы вкладов Джобака-Рейда [239]. Другими словами, CP-PC-SAFT можно использовать для оценки свойств плохо изученных соединений, что не всегда возможно в случае PC-SAFT.

Обе модели занижают данные по скорости звука в бензилаmine, доступные только при атмосферном давлении (рис. 3.50). Тем не менее, видно, что прогнозирование CP-PC-SAFT более точное.

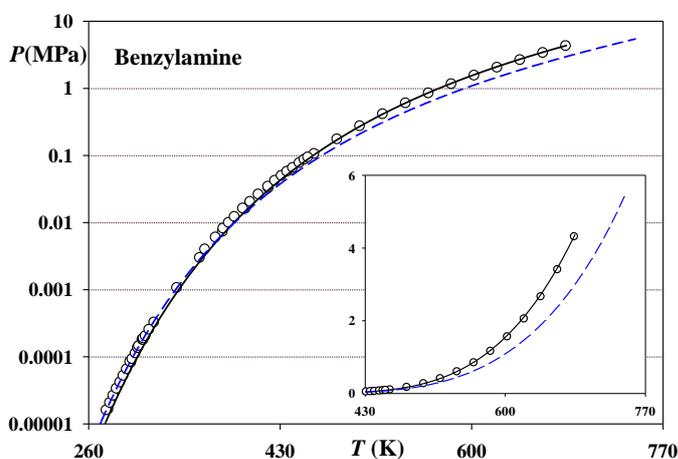


Рисунок 3.49 - Давление насыщенного пара бензиламина. Символы — экспериментальные данные [217, 240, 241] Черная сплошная линия — прогноз CP-PC-SAFT, синяя пунктирная линия — прогноз PC-SAFT

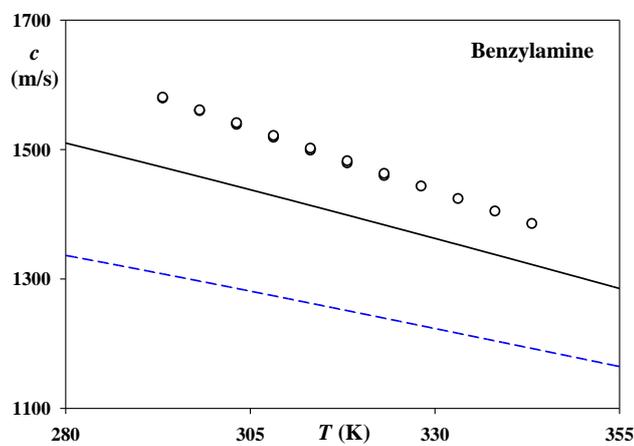


Рисунок 3.50 - Скорость звука в чистом жидком бензилаmine при атмосферном давлении. Символами обозначены экспериментальные данные [242, 243]. Черная сплошная линия — прогноз CP-PC-SAFT, синяя пунктирная линия — прогноз PC-SAFT

На рисунке 3.51 приводится сравнение доступных экспериментальных данных по изобарной теплоемкости насыщенной жидкости  $C_3H_8$  со значениями, спрогнозированными с помощью рассматриваемых моделей. Как известно, экспериментальное определение значений теплоемкостей по сравнению с

определением значений скорости звука часто характеризуются более высокими неопределенностями и взаимными отклонениями между различными источниками данных. Это явление также можно наблюдать в случае и с  $C_3H_8$ . Тем не менее можно заметить, что за исключением узкого температурного диапазона вокруг тройной точки, PC-SAFT предсказывает данные более точно. В то же время предсказания изохорных теплоемкостей насыщенной жидкости  $C_3H_8$  (рис. 3.52) показывают совершенно противоположную тенденцию. В частности, на этот раз отклонение PC-SAFT от данных меньше вокруг тройной точки, в то время как при более высоких температурах CP-PC-SAFT даёт особенно точные предсказания.

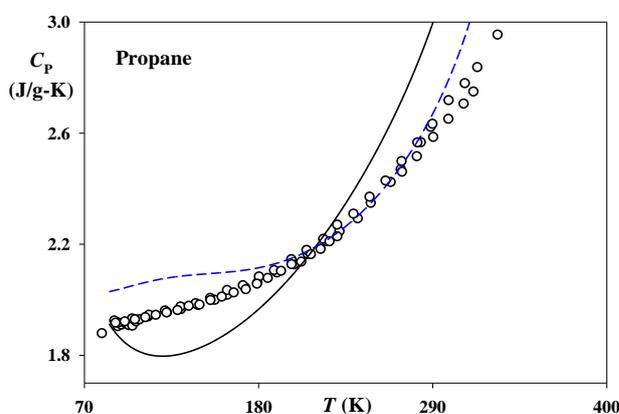


Рисунок 3.51 - Изобарная теплоемкость  $C_3H_8$ . Символы — экспериментальные данные [244-246]. Черная сплошная линия — прогноз модели CP-PC-SAFT, синяя пунктирная линия — прогноз модели PC-SAFT

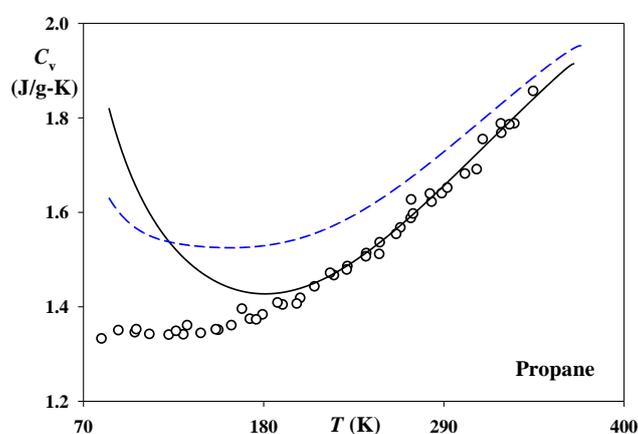


Рисунок 3.52 - Изохорная теплоемкость  $C_3H_8$ . Символы — экспериментальные данные [244-247]. Черная сплошная линия — прогноз модели CP-PC-SAFT, синяя пунктирная линия — прогноз модели PC-SAFT

На рисунке 3.53 приведено сравнение VLE данных бинарной системы  $C_3H_8$  (1) + бензиламин (2) с их моделированием по PC-SAFT и CP-PC-SAFT. Обе модели применены в полностью предсказательном режиме, без корректировки правила комбинирования для  $\varepsilon/k_B$  с использованием регулируемого бинарного параметра  $k_{12}$ . Иными словами, значение этого

параметра установлено равным нулю. Как видно, CP-PC-SAFT предсказывает более широкие диапазоны фазовых разделений VLE в сравнении с PC-SAFT. Этот результат в целом лучше согласуется с экспериментальными данными VLE, за исключением критических данных при 413,15 К и 433,15 К. В то же время при 393,15 К и 473,15 К предсказания критических точек обеими моделями схожи.

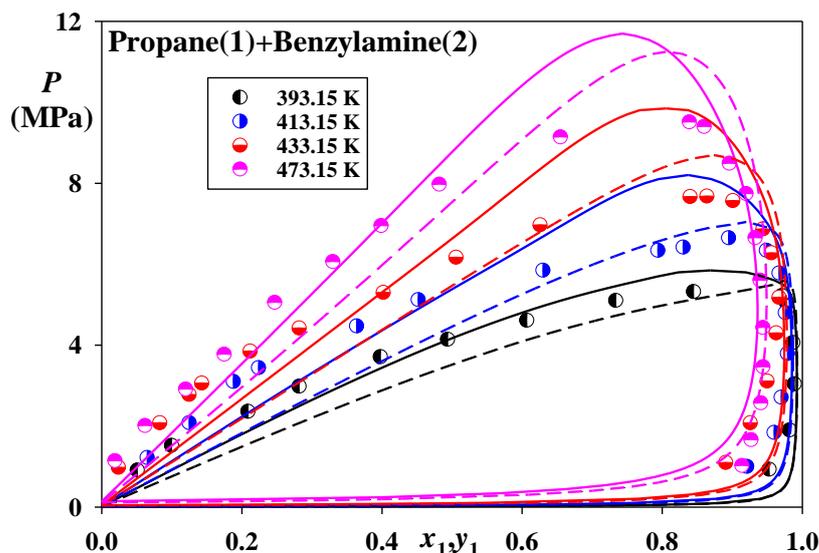


Рисунок 3.53 - Результаты описания фазового равновесия системы «пропан (1) + бензиламин (2)». Сплошные линии представляют собой прогнозирование модели CP-PC-SAFT, пунктирные линии — модели PC-SAFT (для обеих моделей  $k_{12} = 0$ )

### 3.2.2.9 Описание результатов измерения фазового равновесия систем «CO<sub>2</sub>-анилин» и «пропан-анилин»

Сравнивались характеристики PC SAFT, простейшей формы CP-PC-SAFT, уравнения состояния Пенга-Робинсона при оценке свойств чистого соединения анилина, а также текущие измеренные данные VLE.

Модель PC SAFT имеет 5 молекулярных параметров, значения которых были получены путем подгонки данных о давлении пара и плотности жидкости:  $m = 2,6607$ ,  $\sigma = 3,7021 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon/kB = 335,47 \text{ K}$ ,  $k_{AB} = 0,074883$ ,  $\varepsilon_{AB}/kB = 1351,6 \text{ K}$ .

Значения  $T_{кр}$ ,  $P_{кр}$  и тройной точки  $\rho_{ж}$  анилина в модели CP-PC-SAFT, представленные в базе данных DIPPR39, дают:  $m = 3,7386$ ,  $\sigma = 3,2833 \text{ \AA}$  и  $\varepsilon/kB = 296,35 \text{ К}$ .

На рисунке 3.54 представлено сравнение экспериментальных данных по давлению пара чистого анилина с предсказаниями, сделанными с помощью моделей CP-PC-SAFT и PC-SAFT.

Как видно из рисунка 3.54, модель CP-PC-SAFT имеет тенденцию занижать данные по давлению пара по мере удаления от критической точки, в то время как модель PC-SAFT более точна в этой области. Такой результат не удивителен, поскольку молекулярные параметры этой модели были подогнаны под данные по давлению пара, что не относится к CP-PC-SAFT. В то же время, модель PC-SAFT завышает значения  $T_{кр}$  примерно на 22 К и  $P_{кр}$  примерно на 1.24 МПа. Следовательно, CP-PC-SAFT является более предпочтительной моделью вблизи критической точки и в сверхкритической области.

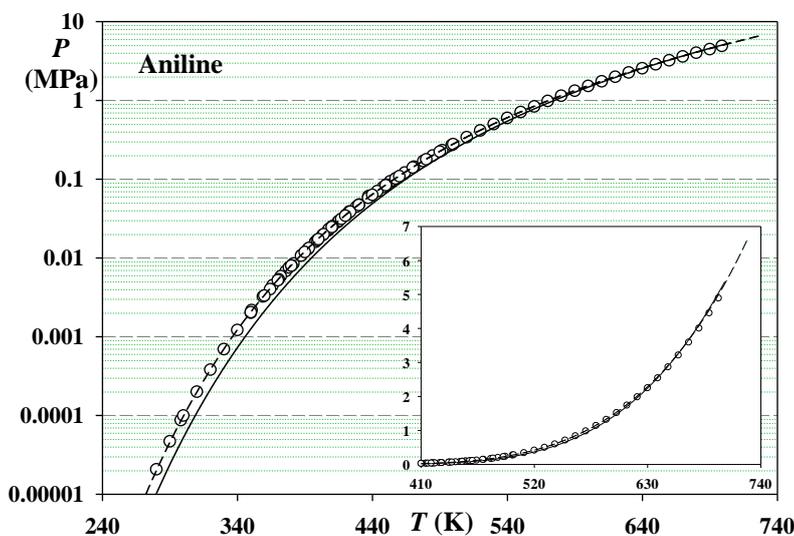


Рисунок 3.54 - Давление насыщенного пара чистого анилина. Символами обозначены экспериментальные данные [248-252]. Сплошная линия — прогноз модели CP-PC-SAFT, пунктирная линия — расчёты по модели PC-SAFT

Рисунок 3.55 показывает, что, несмотря на подгонку молекулярных параметров модели PC-SAFT под данные по плотности жидкой фазы, ее результаты не могут быть охарактеризованы высокой точностью. В частности, эта модель занижает значения плотности жидкой фазы вблизи комнатной

температуры. Кроме того, из-за завышения критической точки чистого вещества, она значительно отклоняется от данных вблизи критической области. Хотя для параметризации CP-PC-SAFT использовалась только одно значение плотности в тройной точке, она обеспечивает более точную оценку плотности во всём температурном диапазоне. Кроме того рисунок 3.56 показывает явное преимущество модели CP-PC-SAFT над PC-SAFT в предсказании значений плотности анилина при повышенных давлениях. Как видно, последняя модель завышает зависимость плотности от давления, и, следовательно, занижает зависимость плотности или молярного объема от давления,  $(\partial P/\partial v)_T$ . Последнее, в свою очередь, приводит к занижению значений скорости звука, вычисляемых по формуле:

$$c = \sqrt{-\frac{C_p}{C_v} v^2 \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T} \quad (3.35)$$

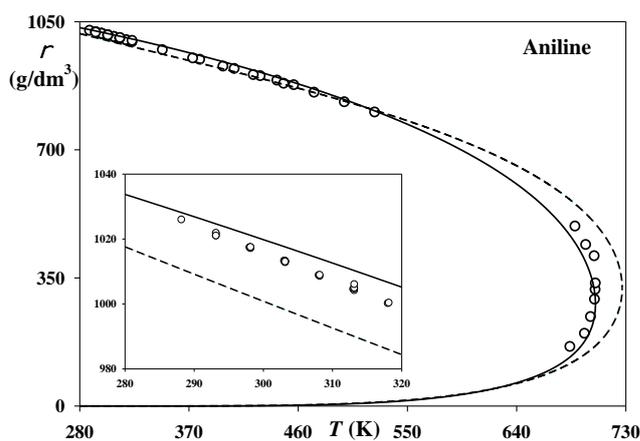


Рисунок 3.55 - Плотность насыщенной жидкости и пара чистого анилина.

Символами обозначены экспериментальные данные [253-258]. Сплошные линии — прогноз модели CP-PC-SAFT, пунктирные линии — расчёты по модели PC-SAFT

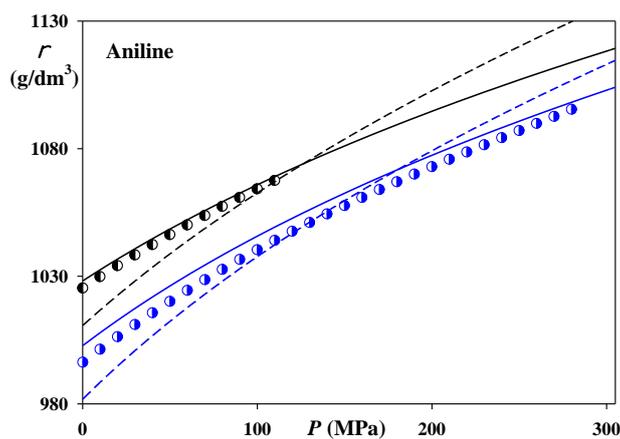


Рисунок 3.56 - Плотность анилина в зависимости от давления вдоль двух выбранных изотерм.

Экспериментальные данные: ● — 288.15 К, ● — 323.15 К [259]. Сплошные линии — прогноз модели CP-PC-SAFT, пунктирные линии — модели PC-SAFT

Рисунок 3.57 показывает, что, в отличие от PC-SAFT, модель CP-PC-SAFT точно предсказывает значения скорости звука в анилине в широком диапазоне давлений.

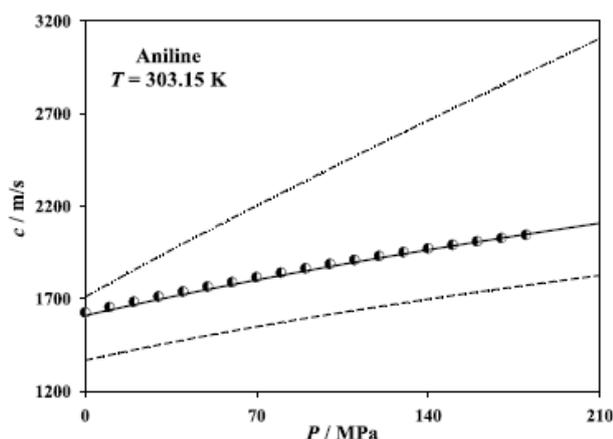


Рисунок 3.57 - Скорость звука в анилине при повышенных давлениях при температуре 303,15 К. Символами обозначены экспериментальные данные [260]. Сплошная линия — прогноз модели CP-PC-SAFT, пунктирная линия — модели PC-SAFT

Уравнения состояния PC-SAFT и PR, описанные выше, были применены для моделирования текущего измеренного поведения фазового равновесия (PTxy) смеси CO<sub>2</sub> + анилин.

Таблица 3.7 показывает полученные параметры бинарного взаимодействия  $k_{ij}$  и отклонения между измеренными и предсказанными значениями концентраций равновесных фаз (x и y). Согласно таблице 3.7, бинарные параметры  $k_{ij}$ , полученные из обоих УС, положительны и схожи.

Таблица 3.7 - Оптимальные значения параметров взаимодействия ( $k_{ij}$ ) для двух УС и статического отклонения в мольных долях жидкости и пара. Температурный диапазон (313,15 – 443,15) К

Уравнение состояния	$k_{ij}$	$T / \text{K}$	$\Delta x_1 \cdot 100$	$\Delta y_1 \cdot 100$
PC-SAFT	0,07856	313,15	9,84	1,01
		333,15	5,49	2,20
		353,15	2,46	3,26
		443,15	3,34	2,75
PR	0,08000	313,15	12,19	0,63
		333,15	8,33	1,38
		353,15	5,05	2,46
		443,15	1,62	2,33

Кроме того, описание паровой фазы лучше моделируется в обоих случаях в исследованном диапазоне температур, в то время как для жидкой фазы хорошие результаты получены при 353,15 К (PC-SAFT) и 443,15 К (PR). УС PR был лучшим выбором при 443,15 К. На рисунке 3.58 показано сравнение экспериментальных и теоретических фазовых равновесий (полученных с обоими УС) при экспериментальных изотермах (313,15 К, 333,15 К, 353,15 К и 443,15 К) соответственно. Согласно результатам, представленных на рисунке 3.58, мы видим, что оба уравнения состояния прогнозируют критическую точку смеси при разных температурах. Более того, оба уравнения состояния корректно моделируют (с качественной точки зрения) имеющиеся экспериментальные данные по фазовому равновесию.

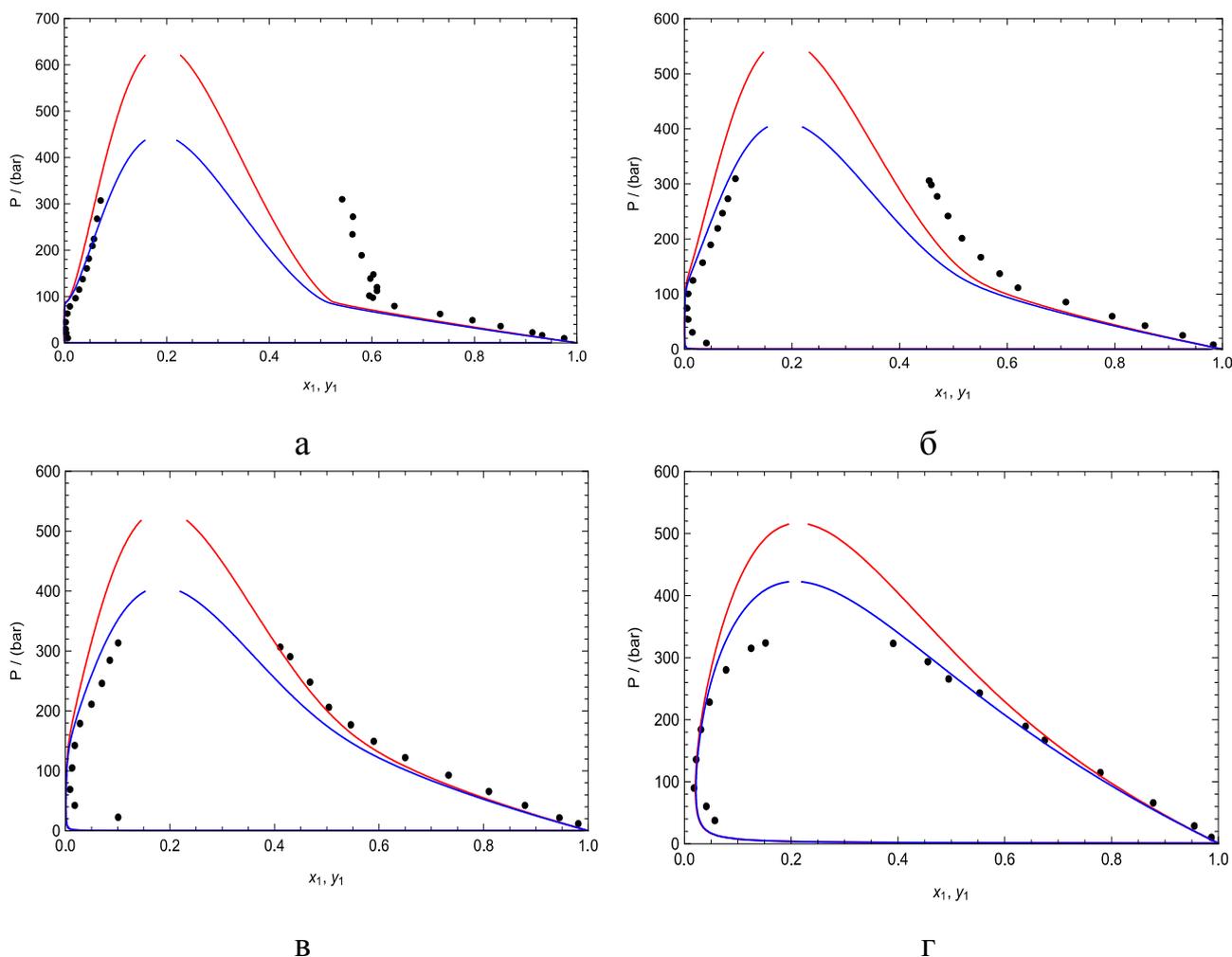


Рисунок 3.58 - Результаты описания фазового равновесия системы «анилин (1) + диоксид углерода (2)»: а) – 313,15 К; б) – 333,15 К в) – 353,15 К; г) - 443,15 К. Символы: экспериментальные VLE данные, полученные в настоящей работе, (красная линия) УС PC-SAFT, (синия линия) УС Пенга-Робинсона

На рисунке 3.59 приводятся сравнение прогнозов настоящих VLE измерений смеси  $C_3H_8$ -анилин моделями PC-SAFT и CP-PC-SAFT в полностью предсказательном режиме, с нулевым значением бинарного параметра взаимодействия ( $k_{12} = 0$ ) (нулевой корректирующий параметр), корректирующего правило комбинирования  $\varepsilon/k_B$ .

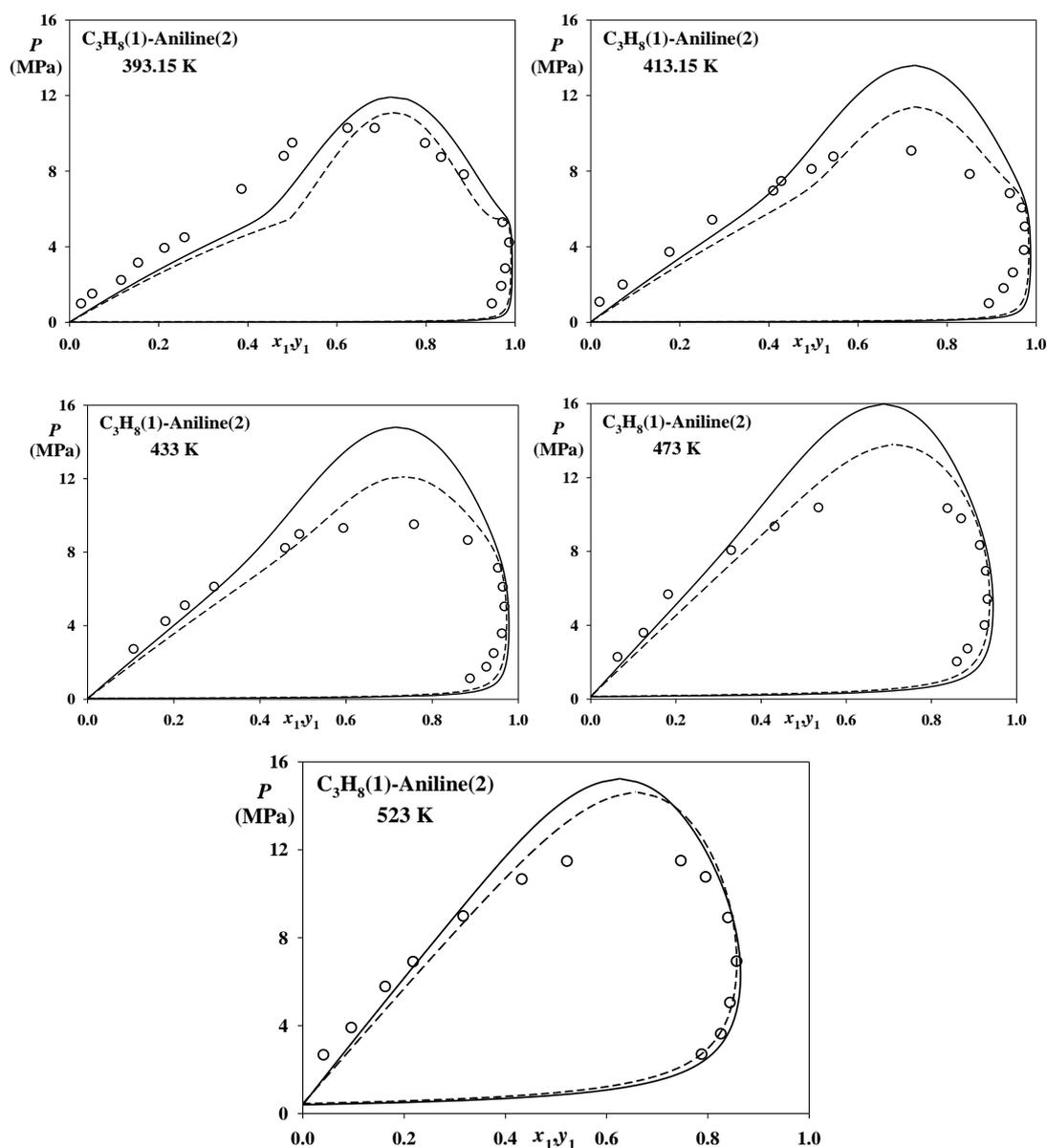


Рисунок 3.59 - Результаты описания фазового равновесия системы « $C_3H_8$  (1)+анилин (2)», спрогнозированные и полученные в ходе измерений.

Символами обозначены экспериментальные данные настоящей работы  
 Сплошные линии — прогноз модели CP-PC-SAFT, пунктирные линии — прогноз модели PC-SAFT (с  $k_{12} = 0$  для обеих моделей)

Как можно заметить, несмотря на то, что первая модель учитывает ассоциацию, а вторая — нет, их оценки довольно схожи. В частности, обе модели завышают критические точки выше 393,15 К. В то же время видно, что CP-PC-SAFT предсказывает фазовые разделения в несколько большей степени. CP-PC-SAFT более точно оценивает данные при давлениях до ~8 МПа, в то время как результаты PC-SAFT становятся более точными при более высоких давлениях.

### 3.2.2.10 Описание результатов измерения фазового равновесия систем «CO<sub>2</sub>-толуидин» и «пропан - толуидин»

Уравнения состояния PC-SAFT и PR были использованы для моделирования фазового равновесия в системе CO<sub>2</sub> + толуидин по данным измерений (PTxy). Также уравнения PC-SAFT и mg-SAFT были применены для анализа свойств чистых компонентов и системы «пропан + толуидин».

УС mg-SAFT - модифицированный вариант PC SAFT [261]. Этот подход включает в себя строгий трактат об ароматических соединениях, содержащих кислород и азот. В частности, он учитывает ассоциативные и многополярные взаимодействия, присутствие которых было продемонстрировано различными методами, такими как поглощение в ближнем инфракрасном диапазоне или инфракрасная спектроскопия. Полярный термин является расширением теории Габбинса и Ту [262] для цепочечных полярных молекул на основе сегментного подхода [263]. mg-SAFT упрощается за счет исключения квадрупольного момента, что позволяет рассматривать ароматические молекулы, содержащие кислород и азот, как дипольные. Кроме того, согласно mg-SAFT, эти молекулы демонстрируют самоассоциацию, описываемую схемой 2В с одним акцептором и одним донором [240]. Таким образом, эта модель выражает остаточную энергию Гельмгольца ( $A^{res}$ ) как сумму 5 вкладов, а именно: твердой сферы, цепи, дисперсии, ассоциации и дипольного:

$$A^{res} = A^{hardsphere} + A^{chain} + A^{dispersion} + A^{association} + A^{dipolar} \quad (3.36)$$

mg-SAFT имеет 7 параметров чистого соединения, которые в случае о-толуидина равны [264]:  $m = 3,3822$ ,  $\sigma = 3,5827 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon/k_B = 306,5632 \text{ K}$ ,  $\varepsilon_{AB}/k_B = 5500 \text{ K}$ ,  $\kappa_{AB}$  (параметр объема связи, безразмерный) =  $6 \times 10^{-9}$ ,  $\mu$  (дипольный момент) =  $1,60 \text{ D}$ ,  $xP^*m$  (дипольная фракция, безразмерная) =  $1,80$ . Молекулярные параметры PC-SAFT  $C_3H_8$  можно найти в оригинальной публикации этой модели [90]:  $m = 2,0020$ ,  $\sigma = 3,6184 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon/k_B = 208,11 \text{ K}$ .

Решение уравнений для этого соединения при значениях  $T_{кр}$ ,  $P_{кр}$  и тройной точки  $\rho_{ж}$ , полученных в проекте DIPPR, дает:  $m = 3,4960$ ,  $\sigma = 3,5466 \text{ \AA}$  и  $\varepsilon/k_B = 308,53 \text{ K}$ . А для  $C_3H_8$   $m = 2,4144$ ,  $\sigma = 3,3918 \text{ \AA}$  и  $\varepsilon/k_B = 184,37 \text{ K}$ .

На рисунке 3.60 приведено сравнение экспериментальных данных по давлению насыщенного пара чистого о-толуидина с результатами моделей CP-PC-SAFT и mg-SAFT. Как видно, общая точность модели CP-PC-SAFT превосходит mg-SAFT. В частности, эта модель более точно оценивает данные при низких температурах. Кроме того, mg-SAFT завышает значение  $T_{кр}$  чистого о-толуидина на  $9,2 \text{ K}$  и  $P_{кр}$  на  $0,6 \text{ МПа}$ .

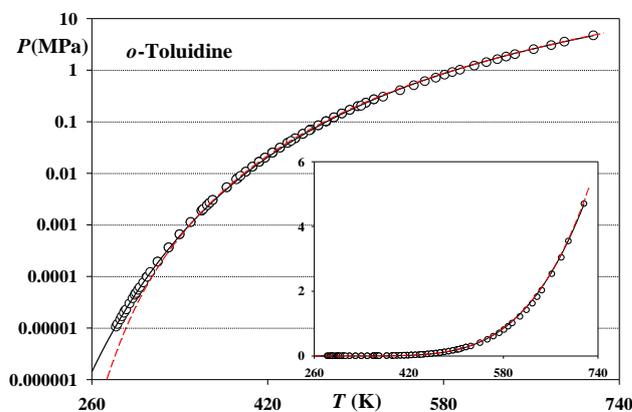


Рисунок 3.60 - Давление насыщенного пара о-толуидина. Символы — экспериментальные данные [265-268]. Черная сплошная линия — результаты модели CP-PC-SAFT, красная пунктирная линия — модели mg-SAFT

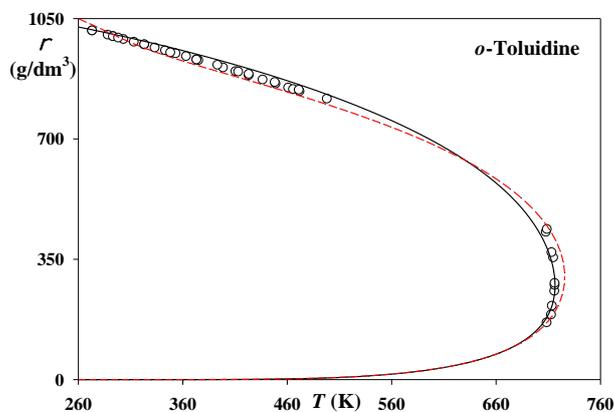


Рисунок 3.61 - Плотность насыщенного о-толуидина. Символы — экспериментальные данные [265, 269-272]. Черная сплошная линия — результаты модели CP-PC-SAFT, красные пунктирные линии — модели mg-SAFT

Точность прогнозирования плотности при экстремальных давлениях является важным показателем общей надежности моделей уравнений состояния.

Рисунок 3.61 демонстрирует, что обе рассматриваемые модели дают сопоставимые результаты по плотности для насыщенного жидкого о-толуидина. CP-PC-SAFT, как правило, завышает доступные данные вдали от критической точки, в то время как mg-SAFT их занижает. Как и ожидалось, CP-PC-SAFT демонстрирует лучшую точность в критической области. В то же время mg-SAFT показывает меньшее отклонение, чем CP-PC-SAFT, от данных по плотности однофазной жидкости чистого о-толуидина, полученных Гусейновым и соавторами [273] при 296,5–524 К и 5–50 МПа, а именно  $AAD = 0,6\%$  и  $AAD\% = 2,4\%$ , соответственно.

Ещё одно сложное испытание для проверки надежности термодинамических подходов — это прогнозирование вспомогательных термодинамических свойств. Рисунок 3.62 показывает, что обе модели CP-PC-SAFT и mg-SAFT занижают доступные данные о скорости звука в жидком о-толуидине при атмосферном давлении. Однако отклонение CP-PC-SAFT от этих данных меньше, чем у mg-SAFT.

На рисунке 3.63 показано, что различные источники данных по изобарной теплоемкости чистого жидкого о-толуидина демонстрируют значительные расхождения. В частности, экспериментальные значения, представленные Гусейновым и др. [274], заметно ниже, чем другие данные. Также видно, что предсказания модели CP-PC-SAFT находятся внутри этого диапазона данных, тогда как результаты mg-SAFT демонстрируют нереалистичное поведение. В частности, согласно mg-SAFT, в отличие от экспериментальных данных, теплоёмкость начинает увеличиваться при температурах ниже ~410 К и достигает максимума при ~285 К, так данные завышены почти на 400%. Анализ показывает, что причиной этого ошибочного поведения модели является ассоциативный вклад.

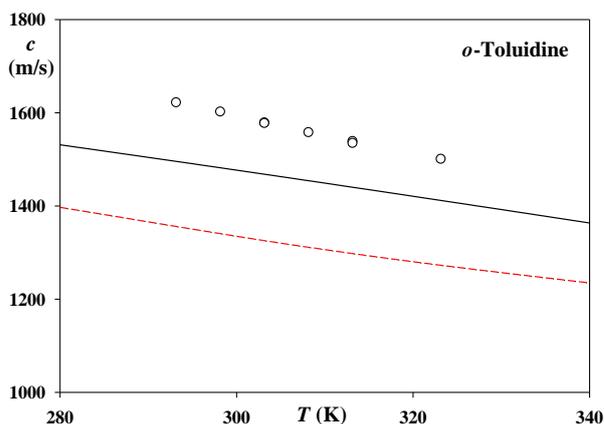


Рисунок 3.62 - Скорость звука в чистом *o*-толуидине при атмосферном давлении. Символы — экспериментальные данные [244, 275, 276]. Черная сплошная линия — прогноз модели CP-PC-SAFT, красная пунктирная линия — модели mg-SAFT

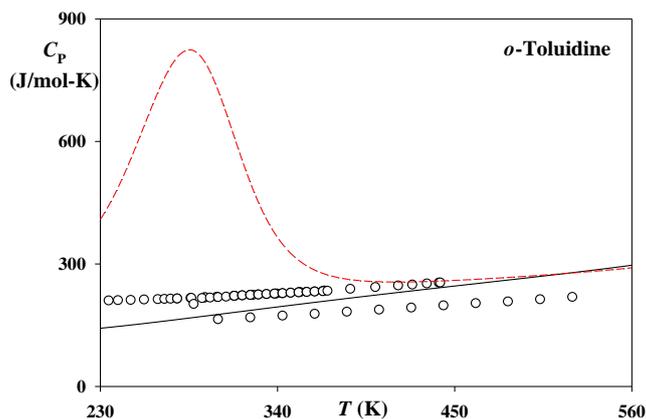


Рисунок 3.63 - Изобарная теплоемкость насыщенной жидкости *o*-толуидина. Символы — экспериментальные данные [265, 274, 277, 278]. Черная сплошная линия — прогноз модели CP-PC-SAFT, красная пунктирная линия — модели mg-SAFT

Для описания фазового равновесия системы «CO<sub>2</sub>-толуидин» в работе использованы УС PR и PC-SAFT.

В случае моделирования бинарной смеси было необходимо настроить параметр  $k_{12}$  с использованием измеренных VLE данных.

Таблица 3.8 содержит оптимальные параметры бинарного взаимодействия и статистические отклонения, вычисленные по уравнению 3.34. Для уравнения состояния PR параметр бинарного взаимодействия является функцией температуры; этот параметр уменьшается линейно с ростом температуры, в то время как для уравнения состояния PC-SAFT бинарный параметр остается постоянным. Оба уравнения состояния лучше моделируют кривую конденсации, чем кривую кипения; отклонения менее 3% (в пределах экспериментальной неопределенности) были получены при всех проанализированных температурах, за исключением 333.15 К. Что касается данных о кипении, то наилучший результат был достигнут с использованием уравнения состояния PR при 313.15 К (2.39%).

Таблица 3.8 - Оптимальные параметры взаимодействия для уравнений состояния PR и PC-SAFT и статистические отклонения.

УС	$k_{ij}$	$T / \text{K}$	$\Delta x_1 \cdot 100$	$\Delta y_1 \cdot 100$
PR	0,2549 – 0,000525 $T$	313,15	2,39	2,70
		333,15	3,70	3,13
		353,15	4,88	1,61
		373,15	4,39	1,14
PC-SAFT	0,1	313,15	9,04	2,26
		333,15	4,99	3,86
		353,15	6,45	2,31
		373,15	4,79	1,91

На рисунке 3.65 приведены результаты сравнения между экспериментальными и теоретическими данными по фазовому равновесию (полученными с помощью обоих уравнений состояния) при 313,15 К, 333,15 К, 353,15 К и 373,15 К, соответственно.

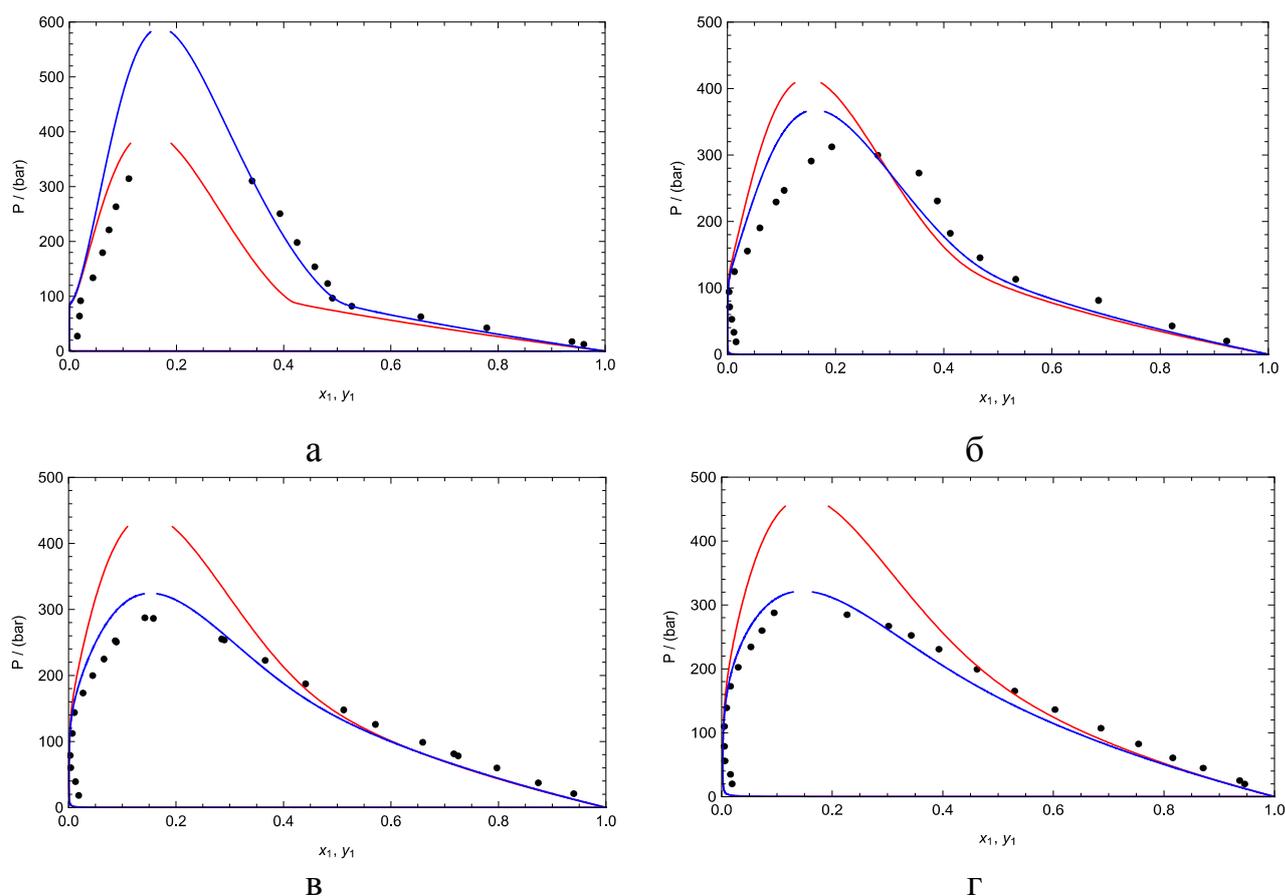


Рисунок 3.64 - Результаты описания фазового равновесия системы «o-толуидин + СК CO<sub>2</sub>»: а) - 313.15 К; б) - 333.15 К; в) - 353.15 К; г) - 373.15 К: (круг) - экспериментальные данные, полученные в настоящей работе; (красная линия) - уравнение состояния PC-SAFT; (синяя линия) - уравнение состояния PR

Согласно этим результатам оба уравнения состояния корректно моделируют (с качественной точки зрения) критическую точку смеси. Более того, уравнение состояния PR оказалось наилучшим вариантом (среди используемых моделей) для представления экспериментальных данных фазовому равновесию.

Из рисунка 3.65 видно, что расчетное парциальное давление, полученное с помощью обоих уравнений состояния, схоже. Также критические кривые смеси, полученные с использованием обоих уравнений состояния, соединяются только с критической точкой о-толуидина (характерно для систем типа III), поднимаясь до высоких давлений, проходя через максимум и минимум давления, как было продемонстрировано в настоящем эксперименте.

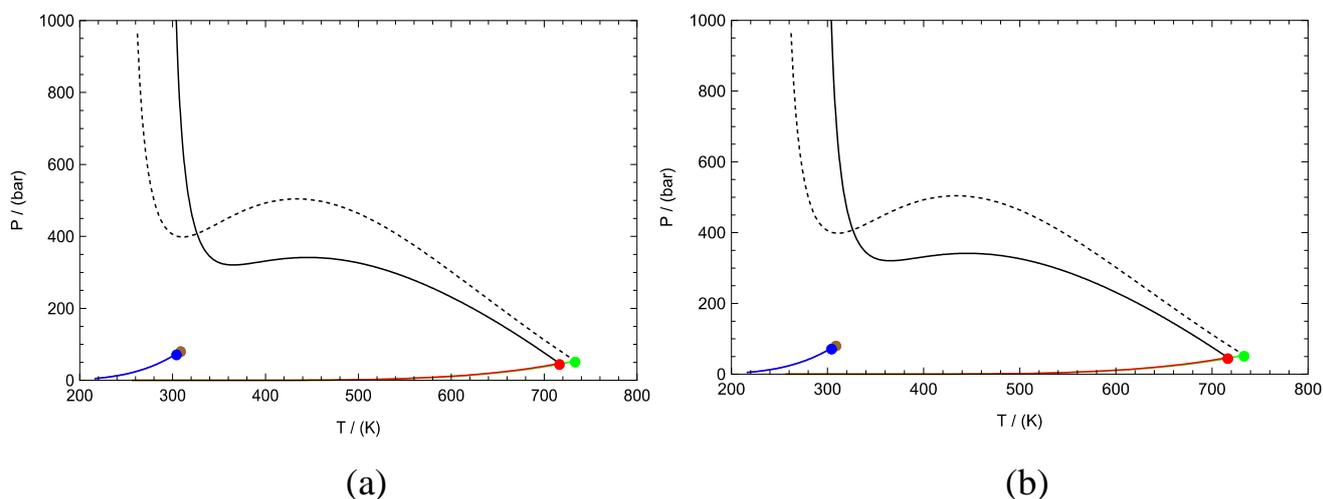


Рисунок 3.65 - Критическая кривая смеси о-толуидин (1) + СК  $\text{CO}_2$  (2) и кривая  $P$ - $T$  для чистых веществ, начиная от тройной точки (DIPPR [236]). Символы: (красный круг) - критическая точка о-толуидина по уравнению состояния PR; (зеленый круг) - критическая точка о-толуидина по уравнению состояния PC-SAFT; (синий круг) - критическая точка  $\text{CO}_2$  по уравнению состояния PR; (коричневый круг) - критическая точка  $\text{CO}_2$  по уравнению состояния PC-SAFT; (красная линия) - кривая  $P$ - $T$  о-толуидина по уравнению состояния PR; (зеленая линия) - кривая  $P$ - $T$  о-толуидина по уравнению состояния PC-SAFT; (синяя линия) - кривая  $P$ - $T$   $\text{CO}_2$  по уравнению состояния PR; (коричневая линия) - кривая  $P$ - $T$   $\text{CO}_2$  по уравнению состояния PC-SAFT; (черная сплошная линия) - критическая кривая для смеси по уравнению состояния PR; (черная пунктирная линия) - критическая кривая для смеси по уравнению состояния PC-SAFT

Критические явления Ж-П и Ж-Ж, а также различные типы фазовых диаграмм (глобальные фазовые диаграммы), основанные на уравнениях состояния (УС), были изучены многими авторами, а также в работах настоящей диссертационной работы. Параметр смешивания  $k_{12}$ , который зависит от отношения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия компонентов смеси, определяет тип фазовой диаграммы и форму критической кривой. Существующие теории (УС) могут быть использованы для качественного прогнозирования всех типов фазового поведения в бинарных смесях.

Для описания фазового равновесия системы «пропан-толуидин» в работе использованы УС  $mg$ -SAFT и  $PC$ -SAFT.

На рисунке 3.66 приведено сравнение текущих VLE данных в бинарной системе  $C_3H_8$  (1) + *o*-толуидин (2) с прогнозом этих данных моделями  $mg$ -SAFT и  $CP$ - $PC$ -SAFT.

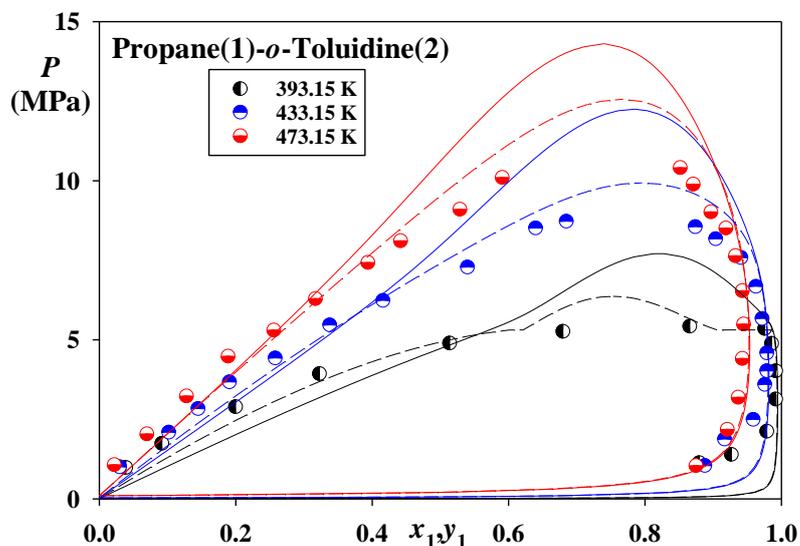


Рисунок 3.66 - Результаты описания фазового равновесия системы « $C_3H_8$  (1) + *o*-толуидин (2)». Символы — текущие экспериментальные данные. Сплошные линии — прогноз модели  $CP$ - $PC$ -SAFT, пунктирные линии — модели  $mg$ -SAFT ( $k_{12} = 0$  для обеих моделей)

Обе модели реализованы в полностью предсказательном режиме с параметром ассоциации  $k_{12} = 0$ . Как видно,  $CP$ - $PC$ -SAFT имеет тенденцию

занижать данные точки кипения при давлениях ниже 5 МПа и завышать значения VLE в околоскритической области. В то же время предсказания модели mg-SAFT более точны для данных точки кипения и в околоскритической области. Обе модели дают практически идентичные результаты для точки росы, однако эти результаты не особенно точны при давлениях ниже 3 МПа при температурах 393,15 К и 433,15 К.

Тким образом, экспериментальные данные VLE были сравнены с предсказаниями mg-SAFT и CP-PC-SAFT для свойств чистого соединения о-толуидина и текущими сообщенными данными VLE по его бинарной системе с пропаном. mg-SAFT имеет более строгий молекулярный фон и учитывает самоассоциацию и полярность о-толуидина, что требует 7 чистых молекулярных параметров соединения. CP-PC-SAFT был применен в своей простейшей 3-параметрической версии, которая пренебрегает самоассоциацией и полярностью. Однако, в отличие от mg-SAFT, он подчиняется экспериментальным значениям  $T_{кр}$  и  $P_{кр}$ . Результаты показали, что, несмотря на свою более слабую теоретическую основу, CP-PC-SAFT превосходит в прогнозировании скоростей звука как пропана, так и о-толуидина, изохорной теплоемкости насыщенного жидкого пропана, его плотности при повышенных давлениях и изобарной теплоемкости чистого о-толуидина. В то же время, mg-SAFT дает более точные результаты для своих плотностей жидкой фазы о-толуидина, давления паров пропана, изобарных теплоемкостей насыщенного жидкого пропана и превосходит в прогнозировании VLE системы  $C_3H_8 +$  о-толуидин с  $k_{12} = 0$ . Нереалистичные прогнозы mg-SAFT для изобарных теплоемкостей о-толуидина обусловлены ассоциативным вкладом.

### **3.2.2.11 Описание результатов измерения фазового равновесия систем «CO<sub>2</sub> - пиридин»**

Экспериментальные данные VLE (PTxy) для смеси CO<sub>2</sub> + пиридин были использованы для проверки предсказательной способности теоретической модели Пенга–Робинсона (E-PR78).

Для моделирования с помощью УР PR78 необходимо было получить

критические параметры (температуру и давление) и ацентрический фактор из литературы; критическая температура и давление были получены из [95, 279-285], а ацентрический фактор был получен из DIPPR [217].

Для смеси CO<sub>2</sub> + пиридин были использованы два подхода с УР PR78:

а) Чистый прогностический подход без каких-либо регулируемых параметров:  $k_{ij}=0$

б) Подбор подхода с использованием текущих измеренных данных VLE для CO<sub>2</sub> + пиридина:  $k_{ij} \neq 0$ . Оптимальное значение параметра бинарного взаимодействия было получено в диапазоне температур (313,15 К - 353,15 К).

В таблице 3.9 представлены значения отклонений в мольных долях жидкой (x) и паровой (y) фазы, которые были получены с помощью обоих подходов (а и б, см. выше). Согласно таблице 3.9, сделан вывод, что обе модели способны правильно представлять количественным образом экспериментальные данные VLE. Кроме того, наблюдается, что общее отклонение в мольной доле паровой фазы меньше при подогнанном подходе ( $k_{ij}=0,022$ ), в то время как отклонение в мольной доле жидкой фазы меньше при предсказательном подходе. С другой стороны, среднее общее отклонение (с учетом обоих свойств, x и y) меньше при подогнанном подходе.

Таблица 3.9 - Отклонение в мольных долях жидкости и пара с использованием обоих подходов с PR78

<b>T / К</b>	<b>Прогностический подход (<math>k_{ij} = 0, 0</math>)</b>		<b>С подгоночным параметром (<math>k_{ij} = 0, 022</math>)</b>	
	$\Delta x_1 \cdot 100$	$\Delta y_1 \cdot 100$	$\Delta x_1 \cdot 100$	$\Delta y_1 \cdot 100$
<b>313,15</b>	0,11	3,90	0,14	2,78
<b>333,15</b>	0,34	4,15	0,33	3,72
<b>353,15</b>	0,49	3,20	0,49	2,18
<b>Общий</b>	0,31	3,75	0,32	2,89

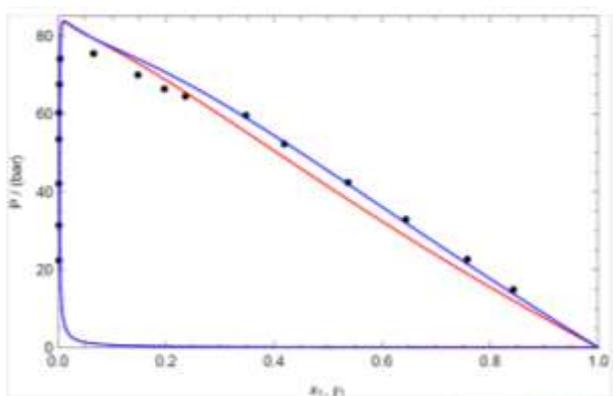
Таблица 3.10 также показывает значения данных критической кривой для смеси «CO<sub>2</sub> + пиридин» на экспериментальных изотермах 313,15 К, 333,15 К и 353,15 К, предсказанных из уравнения состояния PR78. Из этой таблицы следует, что мольная доля пиридина выше при подогнанном подходе, что критическое давление при 313,15 К и 333,15 К выше при предсказательном

подходе, в то время как при 353,15 К критическое давление выше при подогнанном подходе. Таким образом, делается вывод, что в диапазоне температур (313,15–353,15) К смесь CO<sub>2</sub> + пиридин является критической.

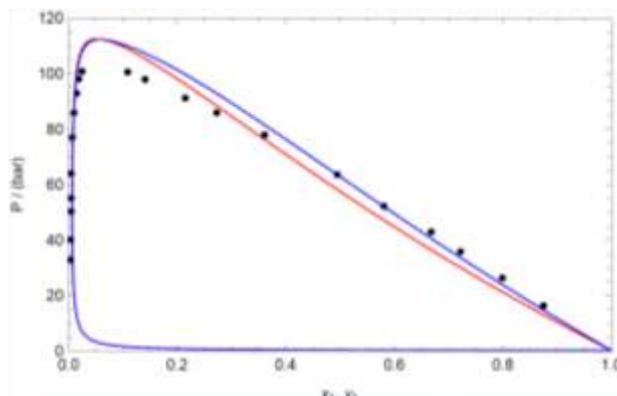
Таблица 3.10 - Критические параметры и коэффициенты бинарного взаимодействия для смеси CO<sub>2</sub> + пиридин при температурах

температура <i>T</i> / К	Прогностический подход ( $k_{ij} = 0.0$ )		С подгоночным параметром ( $k_{ij} = 0.022$ )	
	$x_c$	$P_{кр}$ / МПа	$x_c$	$P_{кр}$ / МПа
313,15	0,01094	8,3875	0,01162	8,3615
333,15	0,05244	11,2519	0,05813	11,2276
353,15	0,09098	14,2441	0,10154	14,4061

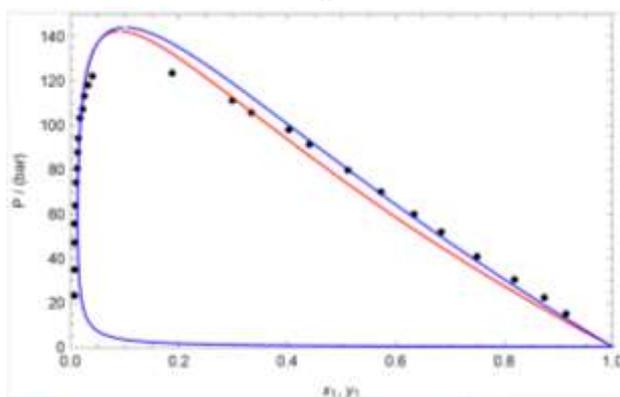
На рисунке 3.67 показаны результаты описания с использованием УС Пенга-Робинсона. PR78.



а



б



в

Рисунок 3.67 - Результаты описания фазового равновесия системы «пиридин (1) + CO<sub>2</sub> (2)»: а) при 313,15 К; б) 333,15 К; в) 353,15 К: (черный круг) экспериментальные данные, (красная линия) УС PR78 и  $k_{ij}=0$ , (синяя линия) УС PR78 и  $k_{ij}=0,022$

Как можно видеть, между обоими подходами и настоящими экспериментальными данными VLE имеется хорошее качественное и количественное согласие. С другой стороны, делается вывод, что кривая росы приблизительно одинакова между подходами (прогностическим и подобранным). Кроме того, наивысшее количественное согласие между экспериментальными данными по пузырькам и уравнением состояния PR78 получено с подобранным подходом, что согласуется с показанным в таблице 3.10.

Наконец, на рисунке 3.68 показаны критические кривые, предсказанные УР PR78 и обоими подходами вместе с кривой давления пара для обоих чистых компонентов (пиридина [286] и диоксида углерода [188]).

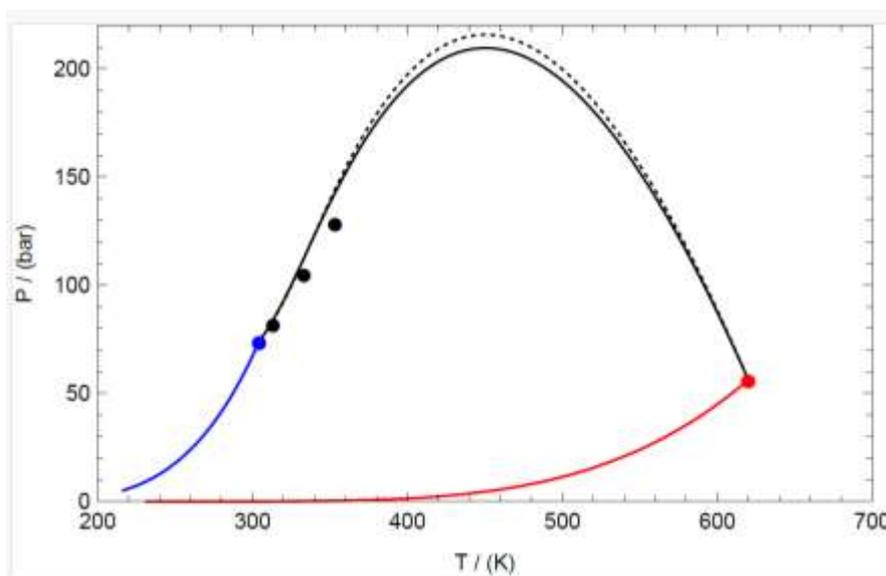


Рисунок 3.68 - Критическая кривая для смеси пиридина (1) + углекислого газа (2) прогнозируется из УС вместе с кривыми давления паров для чистых компонентов (пиридина и углекислого газа), начиная с тройной точки (DIPPR [217]) и заканчивая критической точкой. Символы: (красный круг) критическая точка пиридина, (синий круг) критическая точка углекислого газа, (черный круг) критические точки смеси, (красная линия) кривая P-T пиридина из УС PR78, (синяя линия) кривая P-T углекислого газа из УС PR78, (черная сплошная линия) критическая кривая для смеси из УС PR78 и предиктивного подхода;  $k_{ij}=0$ , (черная сегментированная линия) критическая кривая для смеси из УС PR78 и выбранного подхода;  $k_{ij}=0,022$

Как можно видеть, УР правильно предсказывает непрерывную критическую кривую «жидкость-пар» (кривая L-V) смеси CO<sub>2</sub>+пиридин (смеси типа I по классификации Кониненбурга и Скотта [190]), которая соединяет критические точки обоих чистых компонентов, CO<sub>2</sub> и пиридина. Мы можем наблюдать, что для большей части температурного диапазона от 304,13 К до 620,0 К критическая кривая, полученная с помощью подогнанного подхода, находится выше критической кривой, полученной с помощью предсказательного подхода. Кроме того, мы наблюдали хорошее качественное согласие между критическими точками смеси и полученными с помощью обоих подходов УР PR78.

Общее отклонение для мольных долей жидкой и паровой фаз, полученных с помощью подобранного подхода, составило 0,32 % и 2,89 % соответственно. УР PR78 правильно предсказывает непрерывную критическую кривую L-V смеси CO<sub>2</sub>+пиридин (смеси типа I по классификации Кониненбурга и Скотта), которая соединяет критические точки обоих чистых компонентов, CO<sub>2</sub> и пиридина [287].

### **3.2.3 Критические линии, параметр Кричевского и расчет термодинамических свойств вблизи критической точки чистого растворителя**

В данном разделе представлены результаты построения критических линий, основанные на теоретических и экспериментальных данных для систем, исследованных в настоящей работе. Также определена принадлежность этих систем к характерным типам фазового равновесия согласно классификации Конденбурга и Скотта [190]. На основе этих данных (критических линий) проведены расчеты параметра Кричевского термодинамических свойств вблизи критической точки чистого растворителя.

Как известно, в зависимости от формы критической кривой в бинарных системах наблюдаются различные типы фазового равновесия и критических явлений [190]. Тип фазового поведения и форма критической кривой зависят от

того, насколько компоненты смеси различаются по размеру, химической природе, форме, полярности и другим параметрам.

Рассмотрим первые 3 типа фазовых диаграмм, характерных для изученных выше систем.

Фазовое поведение Типа I и Типа II по классификации Конейненбурга и Скотта [190] очень похоже: в обоих случаях наблюдается непрерывная критическая кривая Ж-П, связывающая критические точки обоих чистых компонентов. Разница между фазовыми диаграммами Типа I и Типа II схематически показана на рисунке 3.69. Как известно, смеси Типа I демонстрируют только фазовое разделение Ж-П (рис. 3.69 а), тогда как в смесях Типа II (рис. 3.69 б) дополнительно происходит несмешиваемость Ж-Ж в некоторых областях фазовой диаграммы. При низких температурах смесь Типа II демонстрирует критическую линию Ж-Ж, которая резко поднимается к высоким давлениям, начинаясь с ВККТ (конец трехфазной кривой Ж-Ж-П, рис. 3.69 б).

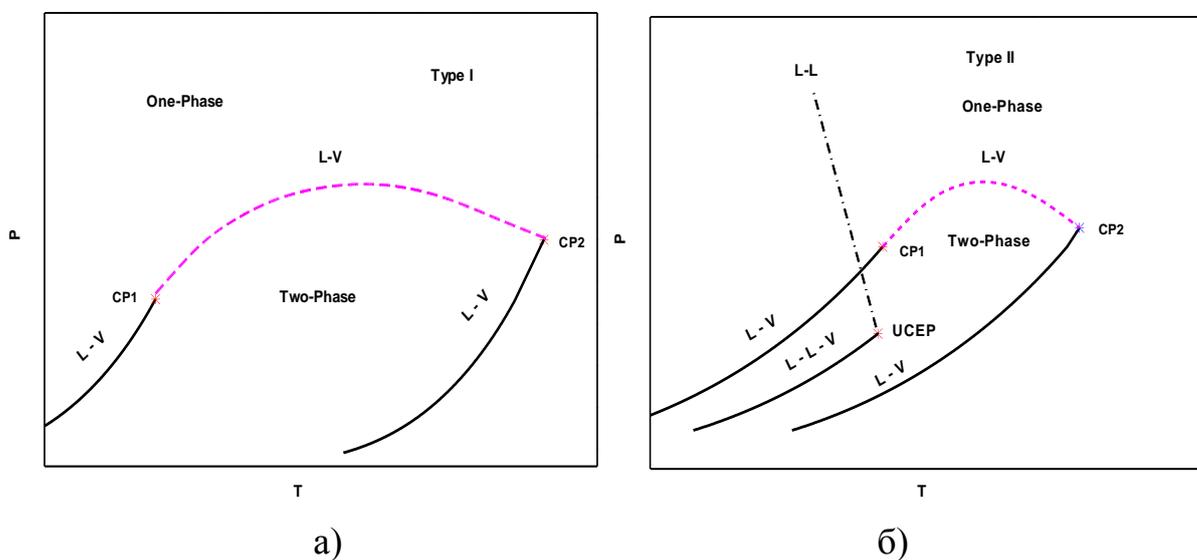


Рисунок 3.69 - Схематическое изображение фазовых диаграмм типа I (слева) и типа II (справа). CP1 и CP2 — критические точки более и менее летучих компонентов смеси. UCER — верхняя критическая конечная точка. L-V и L-L-V — двух- и трехфазные равновесные кривые соответственно. Штриховые и штрихпунктирные кривые — критические линии L-V и L-L соответственно

Фазовое поведение III типа (рис. 3.70) обычно наблюдается для бинарных смесей с большой несмешиваемостью (например, смеси воды - н-алканов [288]). Примеры фазового поведения III типа - это смеси  $\text{CO}_2$  - н-алканы (с  $n > 13$ , более высокие н-алканы) [289-294].

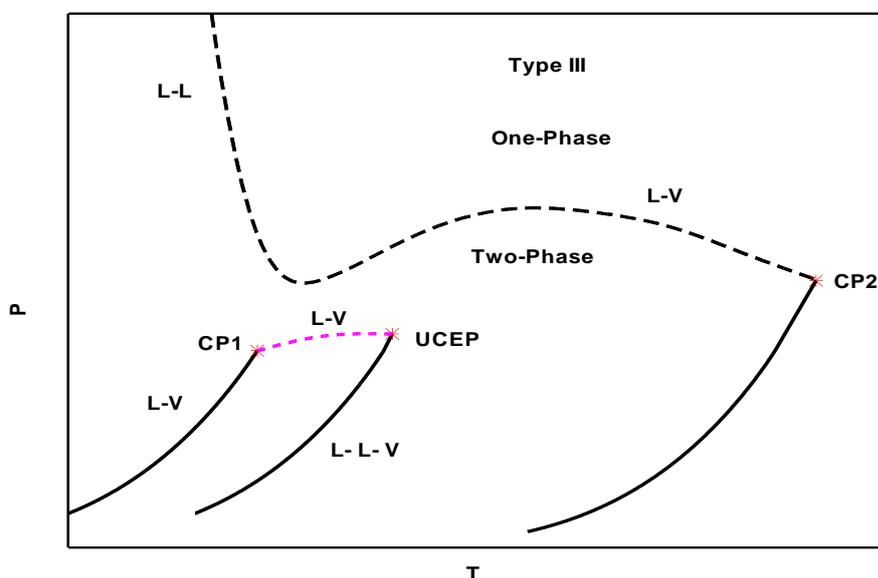


Рисунок 3.70 - Схематическое изображение фазовой диаграммы типа III. CP1 и CP2 — критические точки более и менее летучих компонентов смеси  $\text{SC CO}_2$  + растворенное вещество. UCER — верхняя критическая конечная точка. L-V и L-L-V — двух- и трехфазные равновесные кривые соответственно

Для смесей III типа (рис. 3.70) критическая линия жидкость-жидкость смещается в сторону более высоких температур и в конечном итоге пересекает критическую кривую жидкость-пар. Это приводит к прерывистому характеру последней. Критическая кривая жидкость-пар начинается в критической точке менее летучего компонента и продолжается до более высоких давлений, где её природа изменяется от жидкость-пар к жидкость-жидкость. Вторая критическая кривая Ж-П идет от критической точки более летучего компонента ( $\text{CO}_2$ ) к ВККТ. Обычно вторая критическая кривая Ж-П короткая, потому что трехфазная кривая Ж-Ж-П проходит близко к кривой насыщенного пара более летучего компонента ( $\text{CO}_2$ ). Следовательно, обычно ВККТ находится близко к критической точке легкого компонента ( $\text{CO}_2$ ). В этом случае ВККТ является точкой, где жидкая и паровая фазы критически сливаются в единую фазу в

присутствии другой жидкой фазы, другими словами, ВККТ - это конец трехфазной кривой Ж-Ж-П. Чем больше разница в летучести компонентов смеси, тем ближе трехфазная кривая Ж-Ж-П к кривой насыщенного пара более легкого компонента ( $\text{CO}_2$ ). Это означает, что давление насыщенного пара трехфазной кривой в основном определяется летучим компонентом ( $\text{CO}_2$ ). Критическая линия Ж-П, начинающаяся от критической точки более тяжелого компонента (анилина), простирается до высоких давлений. Как известно, фазовая диаграмма II типа представляет собой непрерывную критическую кривую Ж-П между чистыми компонентами. Кроме того, эти типы бинарных систем демонстрируют несмешиваемость жидкостей (фазовое поведение Ж-Ж) при низкой температуре, что порождает вторую критическую кривую Ж-Ж, которая начинается от трехфазной линии равновесия Ж-Ж-П и простирается до высоких давлений. В проекции P-T пересечение критической линии Ж-Ж с линией Ж-Ж-П соответствует ВККТ. Когда кривая несмешиваемости Ж-Ж пересекает критическую кривую Ж-П, это приводит к поведению III типа.

Форма критических линий смесей характеризует их термодинамическое поведение и существенно зависит от межмолекулярных взаимодействий. Вблизи критической точки растворителя, например,  $\text{CO}_2$ , свойства бесконечно разбавленных растворов полностью определяются этими взаимодействиями:

начальным наклоном критических кривых,  $\left(\frac{\partial T_c}{\partial x}\right)_{\text{CRL}}^c$  и  $\left(\frac{\partial P_c}{\partial x}\right)_{\text{CRL}}^c$  при  $x \rightarrow 0$  и

параметром Кричевского [295], который может быть определен поведением критических свойств (уравнение 3.38).

Параметр Кричевского, определяемый как производная  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c, V_c}^\infty$  в критической точке чистого растворителя, является фундаментальной характеристикой, полностью описывающей поведение разбавленных растворов в околоскритической области [2-4, 296-300].

Параметр Кричевского определяет термодинамические свойства растворенного вещества вблизи критической точки чистого растворителя ( $\text{CO}_2$ ). Значение теоретически важного параметра Кричевского [4] можно оценить с

использованием данных VLE как [301] (форма кривой роса-пузырь на  $P_\sigma$ - $x$  диаграмме)

$$\left(\frac{\partial P_\sigma}{\partial x}\right)_{\sigma T} = \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{VT} + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{Tx} \left(\frac{dV}{dx}\right)_{\sigma T} \quad (3.37)$$

где левая часть уравнения (1)  $\left(\frac{\partial P_\sigma}{\partial x}\right)_{\sigma T}$  является производной по концентрации изотермической  $P_\sigma$ - $x$  диаграммы. При  $x \rightarrow 0$  и в критической точке чистого растворителя  $\text{CO}_2$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{VcTc}^\infty = \left(\frac{dP_c}{dx}\right)_{\text{CRL}}^c - \left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{\text{CXC}}^c \left(\frac{dT_c}{dx}\right)_{\text{CRL}}^c, \quad (3.38)$$

или

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{VcTc}^c = \left[ \left(\frac{dP_c}{dT_c}\right)_{\text{CRL}}^c - \left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{\text{CXC}}^c \right] \left(\frac{dT_c}{dx}\right)_{\text{CRL}}^c, \quad (3.39)$$

В зависимости от знака параметра Кричевского термодинамические свойства (парциальные молярные свойства, такие как  $V_2^\infty$ ,  $H_2^\infty$ ,  $C_{P2}^\infty$  и т. д.) сильно расходятся в критической точке растворителя ( $\text{CO}_2$ ) либо положительно ( $+\infty$ ), либо отрицательно ( $-\infty$ ) [302-311]. Парциальный молярный объем ( $V_2^\infty$ ), энтальпия ( $H_2^\infty$ ) и изобарная теплоемкость ( $C_{P2}^\infty$ ) при бесконечном разведении могут быть рассчитаны с использованием параметра Кричевского как

$$\bar{V}_2^\infty = \rho^{-1} \left[ K_T \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^\infty + 1 \right], \quad (3.40)$$

$$\bar{H}_2^\infty = H_1^* + \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{V,T,x=0} V_1^* (T\alpha_P - 1), \quad (3.41)$$

$$\bar{C}_{P2}^\infty = (\partial \bar{H}_2^\infty / \partial T)_P, \quad (3.42)$$

где  $\bar{V}_2^\infty$  напрямую связан с потенциалом межмолекулярного взаимодействия:

$$\bar{V}_2^\infty = kTK_T (1 - 4\pi\rho \int c_{12}(r)r^2 dr), \quad (3.43)$$

где  $c_{12}$  является функцией прямой корреляции;  $V^*_1$ ,  $H^*_1$  и  $\alpha_P = \frac{1}{V^*_1} \left( \frac{\partial V^*_1}{\partial T} \right)$  - это молярный объем, энтальпия и коэффициент изобарного температурного расширения чистого растворителя ( $\text{CO}_2$ ).

Парциальная изобарная теплоемкость сильно расходуется в критической точке чистого растворителя ( $\text{CO}_2$ ) в виде  $\bar{C}_{P2}^\infty \approx K_T^2$ , а парциальный молярный объем расходуется в виде  $\bar{V}_2^\infty \approx K_T$ .

Согласно определению парциального молярного объема [312],  $\bar{V}_2$  связано с наклоном  $\left( \frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{PT}$  кривых  $V_m - x$  вдоль изобары-изотермы

$$\bar{V}_2 = V_m + (1-x) \left( \frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{PT}, \quad (3.44)$$

который определяется через функцию Кричевского  $\left( \frac{\partial P}{\partial x} \right)_{TV}$

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{PT} = \left( \frac{\partial P}{\partial x} \right)_{TV} \left( \frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_{Tx}. \quad (3.45)$$

В критической точке чистого растворителя ( $x \rightarrow 0$ , при бесконечном разбавлении) функция Кричевского  $\left( \frac{\partial P}{\partial x} \right)_{TV}$  представляет собой параметр

Кричевского  $\left( \frac{\partial P}{\partial x} \right)_{TcVc}^\infty$ , в то время как  $\left( \frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_{Tx}$  представляет собой

изотермическую сжимаемость  $K_T$ , то есть уравнение (3.45) упрощается до

$\left( \frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{PcTc}^\infty = \left( \frac{\partial P}{\partial x} \right)_{TcVc}^\infty K_T$ . Следовательно, параметр Кричевского определяет

аномальное поведение зависимости  $V_m - x$  вблизи критической точки чистого растворителя. Асимптотическое поведение  $V_m - x$  вблизи критической точки

чистого растворителя демонстрирует сингулярность скейлингового типа в виде степенного закона.

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x}\right)_{PT}^{\infty} \propto x^{-\gamma/\beta\delta} \quad \text{и} \quad V_m \propto x^{1-\gamma/\beta\delta}. \quad (3.46)$$

Параметр Кричевского, являясь фундаментальным свойством смеси, играет ключевую роль в исследовании асимптотического скейлингового поведения бесконечно разбавленных растворов вблизи критической точки чистого растворителя. Этот вывод имеет важное практическое значение. Например, молярный объем чистых жидкостей  $V_m(P, T)$  при заданных условиях  $P$  и  $T$  в присутствии небольших примесей (при бесконечном разбавлении примеси,  $x \rightarrow 0$ ) может быть представлен как

$$V_m(P, T) = V_{m0}(P, T) + \left(\frac{\partial V_m}{\partial x}\right)_{PT}^{\infty} x + \dots, \quad (3.47)$$

где  $V_{m0}(P, T)$  - это абсолютный молярный объем чистой жидкости при заданных  $P$  и  $T$ ,  $x \rightarrow 0$  - концентрация растворенной примеси. Очевидно, что вдоль критической изотермы-изобары

$$V_m(P_c, T_c) = V_{m0}(P_c, T_c) + \left(\frac{\partial V_m}{\partial x}\right)_{P_c T_c}^{\infty} x + \dots \quad (3.48)$$

где второй член, то есть производная  $\left(\frac{\partial V_m}{\partial x}\right)_{P_c T_c}^{\infty} \rightarrow \pm\infty$  (в зависимости от знака

параметра Кричевского). Следовательно, даже небольшая (бесконечно разбавленная) концентрация ( $x$ ) примеси вызывает значительные изменения в критическом молярном объеме,  $V_m(P_c, T_c)$ . Влияние примесей пропорционально сжимаемости  $K_T^{\infty}(T - T_c)^{-\gamma}$  чистого растворителя (см. выше),

то есть  $\left(\frac{\partial V_m}{\partial x}\right)_{P_c T_c}^{\infty} = \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^{\infty} K_T \rightarrow \pm\infty$ , расходясь у критической точки чистого

растворителя. Даже небольшое количество примеси (например, 0,01 %) может вызвать значительные изменения (до нескольких процентов) в критическом молярном объеме  $V_m(P_c, T_c)$ . Очевидно, что характер (увеличение или

уменьшение) и величина влияния примеси на критический параметр зависят от знака параметра Кричевского.

Важность параметра Кричевского заключается в его строгих теоретических основах, поскольку он не является эмпирической константой, а определенным образом непосредственно связан с функцией потенциала межмолекулярного взаимодействия [304-308, 313]. Например, параметр

Кричевского  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^{\infty}$  непосредственно связан с параметрами микроструктуры разбавленных смесей, а именно, размером кластера  $N_{exc}^{\infty}$ :

$$N_{exc}^{\infty} = -K_T \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^{\infty} \quad (3.49)$$

который представляет собой избыток молекул растворителя вокруг молекулы бесконечно разбавленного раствора по сравнению с этим количеством вокруг любой другой молекулы растворителя в объеме. В уравнении (3.49)  $N_{exc}^{\infty}$ : - это

$$N_{exc}^{\infty} = 4\pi\rho \int_0^{R_{shell}} [g_{12}(r) - g_{11}(r)] r^2 dr \quad (34.50)$$

где  $g_{ij}(r)$  - радиальные функции распределения.

Следовательно параметр Кричевского позволяет глубже понять взаимодействие между молекулами растворителя и растворяемого вещества. Параметр Кричевского может быть непосредственно выражен с помощью структурных функций, таких как прямые  $C_{ij} = \int c_{ij}(r) dr$  и полные  $H_{ij} = \int h_{ij}(r) dr$  интегралы корреляционных

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^{\infty} = \frac{\rho(H_{11} - H_{12})}{K_T}, \quad (3.51)$$

где  $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$  полная корреляционная функция для взаимодействия  $i-j$ .

### 3.2.3.1 Результаты расчета для систем «CO<sub>2</sub> - н-тетрадекан» и «пропан/бутан - н-тетрадекан»

Экспериментальные данные по критическим параметрам системы CO<sub>2</sub> + н-тетрадекан представлены на рисунках 3.71 и 3.72.

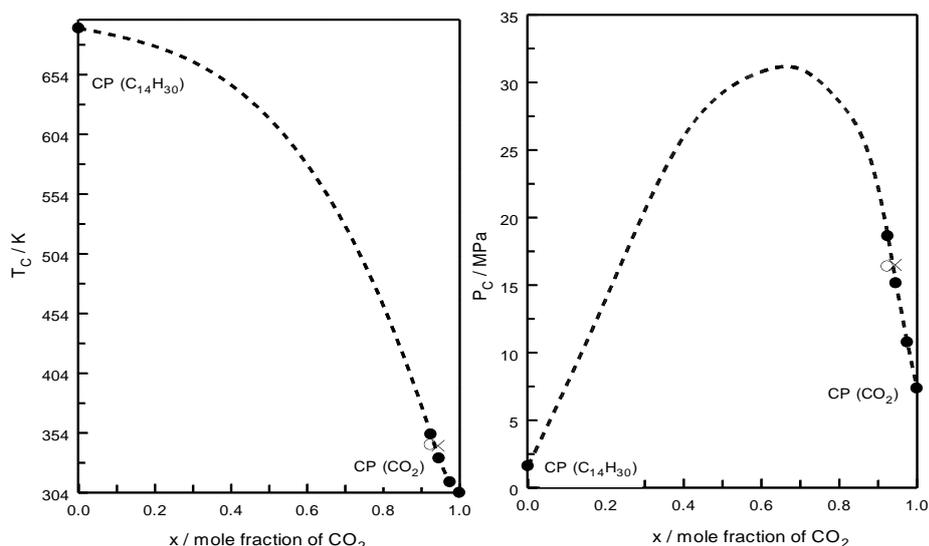


Рисунок 3.71 –  $T_{кр}$ - $x$  (а) и  $P_{кр}$ - $x$  (б) проекции критических кривых бинарных смесей CO<sub>2</sub>+н-тетрадекан вместе с чистыми компонентами [90, 314]. ● - настоящая работа; ○ - [169]; × - [315]; Пунктирная кривая - критическая кривая (интерполированные значения)

Особый интерес представляет анализ критического поведения системы. Для чистого CO<sub>2</sub> наклон кривой давления паров в критической точке составляет  $\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{CXC}^c = 0.1712 \text{ МПа} \cdot \text{К}^{-1}$ , что рассчитано по уравнению состояния [268].

В случае бинарной смеси начальные наклоны критических кривых равны

$$\left(\frac{dP_c}{dT_c}\right)_{CRL}^c = 0.2610 \text{ МПа} \cdot \text{К}^{-1} \text{ (по давлению) и } \left(\frac{\partial T_c}{\partial x}\right)_{CRL}^c = -652.3 \text{ К (по температуре).}$$

Эти значения приводят к отрицательному параметру Кривежского

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{V_c, T_c}^c = -58.58 \text{ МПа, что полностью согласуется с ранее опубликованными}$$

данными Фуруи и Теджа [299]. Отрицательное значение параметра

Кричевского отражает специфику межмолекулярных взаимодействий в системе и объясняет особенности её термодинамического поведения в критической области. Дополнительно на рисунке 3.72 представлена критическая изохора  $\text{CO}_2$  ( $\rho^c = 467,6 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ), которая продолжается в однофазную область.

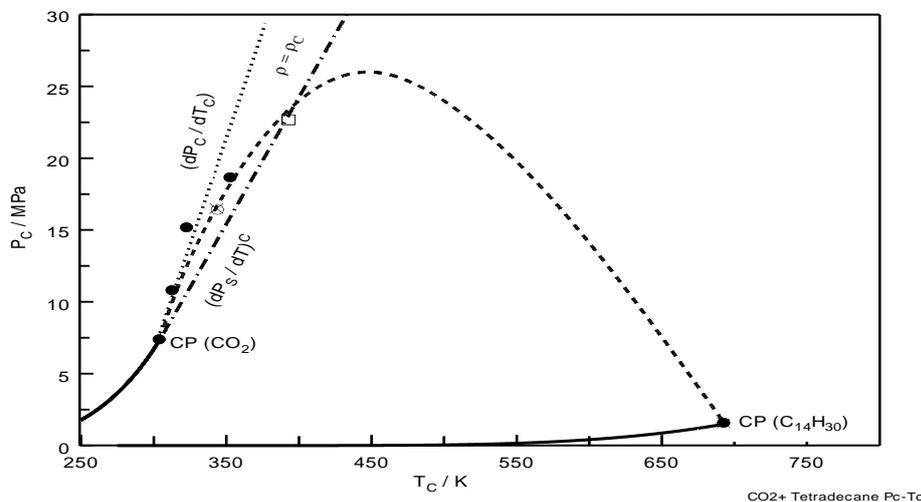


Рисунок 3.72 –  $P_{кр}$ - $T_{кр}$  проекция критической линии бинарной смеси  $\text{CO}_2$ +н-тетрадекан вместе с кривыми давления паров для чистых компонентов.

Сплошные кривые представляют собой значения давления паров чистого  $\text{CO}_2$ , рассчитанные по стандартному уравнению состояний (REFPROP [188]), а для н-тетрадекана - по корреляционному уравнению [90]. ●-наст. работа; ○ - [166]; □ - [165]; × - [315]

Как хорошо известно [299], в бинарных смесях, в которых растворенное вещество (н-тетрадекан) менее летучее, чем растворитель ( $\text{CO}_2$ ), значения параметра Кричевского отрицательны. Высокмолекулярные н-алканы менее летучи, чем диоксид углерода, и поэтому имеют отрицательные значения параметра Кричевского. Такое поведение также указывает на отсутствие сильных взаимодействий между диоксидом углерода и н-алканами. Фуруя и Теджа [299] показали, что параметры Кричевского смесей  $\text{CO}_2$ +н-алкан монотонно уменьшаются от небольших положительных значений до все более отрицательных значений по мере увеличения углеродного числа растворенного вещества (н-алкана).

Анализ  $P$ - $T$ -проекции фазового поведения системы  $\text{CO}_2$  + н-тетрадекан (рис. 3.73) выявил несколько важных закономерностей.

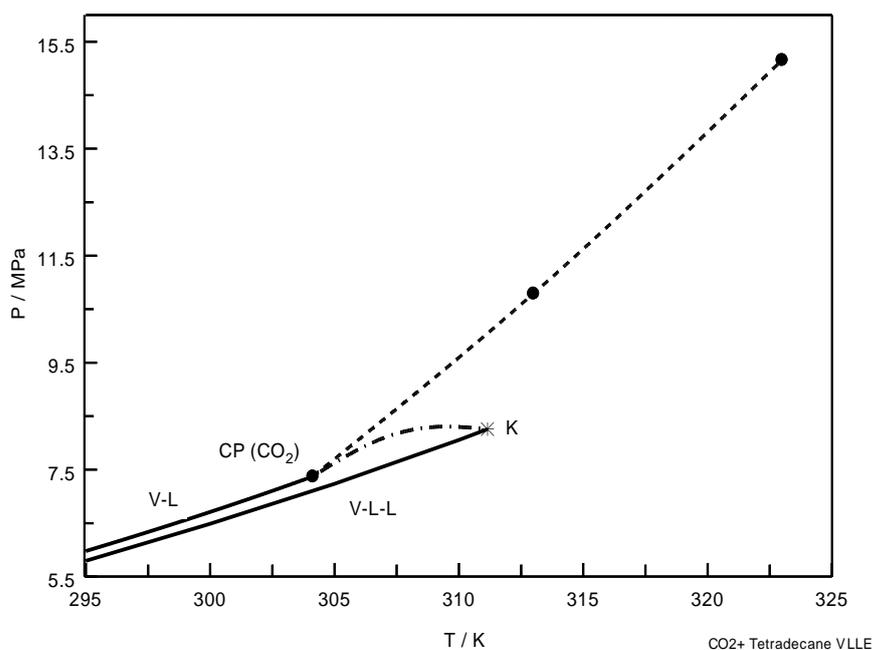


Рисунок 3.73 – Зависимость давления от температуры (P-T) в точке жидкость-жидкость-пар и кривая зависимости давления паров жидкость-пар чистого  $\text{CO}_2$  вместе с критической кривой  $\text{CO}_2$ +n-тетрадекана вблизи критической точки чистого  $\text{CO}_2$ . Сплошные кривые представляют собой кривую давления паров (жидкость-пар) чистого  $\text{CO}_2$  [188] и трехфазную зависимость жидкость-жидкость-пар смеси [316]. Пунктирная линия представляет собой критическую кривую смеси (Наст. Раб.)

Кривая жидкость-жидкость-пар (L-L-V) для данной смеси практически совпадает с кривой давления паров чистого  $\text{CO}_2$  [188], демонстрируя незначительные отклонения в пределах 0,1-0,3 МПа. Это удивительное соответствие объясняется крайне низкой летучестью n-тетрадекана при температурах ниже критической точки  $\text{CO}_2$  (304,13 К) - его давление паров составляет всего около  $3 \times 10^{-6}$  МПа, что на пять порядков меньше давления паров  $\text{CO}_2$  в этом же температурном диапазоне. В результате вклад тяжелого углеводорода в общее фазовое равновесие системы становится пренебрежимо малым, и поведение смеси определяется практически исключительно свойствами  $\text{CO}_2$ .

Фазовое равновесие проанализированы для определения критических свойств систем n-тетрадекан+пропан и n-тетрадекан+n-бутан с использованием

фундаментального термодинамического соотношения. На рисунке 3.74 представлены критические кривые для трех бинарных систем: пропан+н-бутан, пропан+н-тетрадекан и н-бутан+н-тетрадекан. Для сравнения на графике также приведены рассчитанные кривые давления паров чистых компонентов: для пропана и н-бутана использовалось стандартное уравнение состояния REFPROP [188], а для н-тетрадекана - уравнение Камина и Россини [317], рекомендованное NIST.

Ключевым результатом анализа является положительный наклон критической линии ( $dP/dT$ ), что указывает на увеличение растворимости н-тетрадекана в смешанном пропан-бутановом растворителе при повышении температуры. Это поведение характерно для систем с полной смешиваемостью компонентов в жидкой фазе.

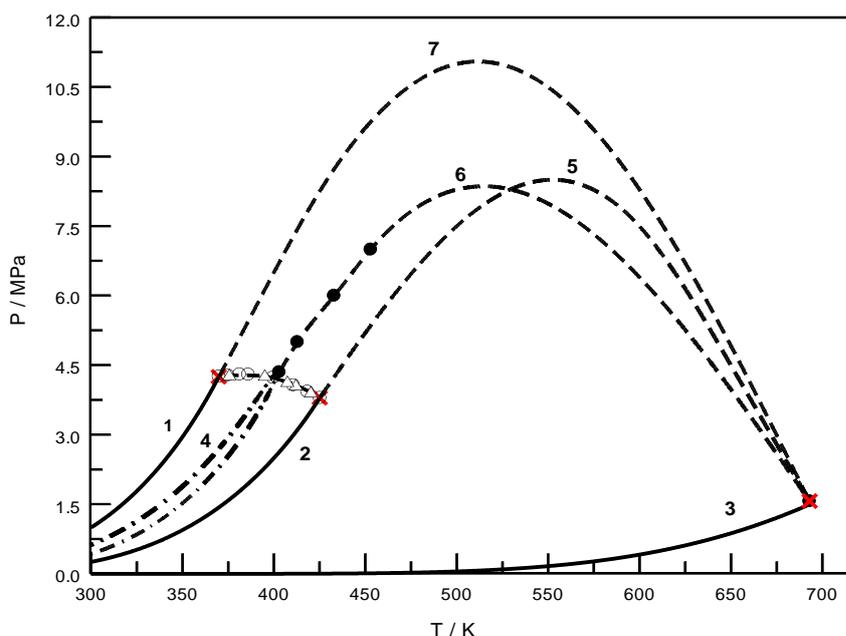


Рисунок 3.74 –  $P_{кр}$ - $T_{кр}$  проекция критических кривых для тройной системы н-тетрадекан + (пропана 0,367/н-бутана 0,633 массовая доля) и бинарных подсистем. Сплошными линиями обозначены давления паров чистого пропана (1) и н-бутана (2), рассчитанные по REFPROP [188], и н-тетрадекана (3). × - критические точки чистых компонентов; • - критические точки смеси н-тетрадекан +пропан/н-бутан (эта работа); Пунктирная кривая (4) - кривая бинарной системы 0,367пропан/0,633н-бутан [178-182], (7) - пропан+ н-тетрадекан и (5) - н-бутан+н-тетрадекан

Согласно классификации ван Кониненбурга и Скотта [190], фазовое поведение смесей определяется формой их критических линий. В случае системы н-тетрадекан+пропан/н-бутан этот аспект изучен недостаточно. На рисунке 3.75 представлены экспериментально полученные критические линии данной системы в координатах  $T_C - w$ ,  $P_C - w$ , и  $P_C - T_C$ .

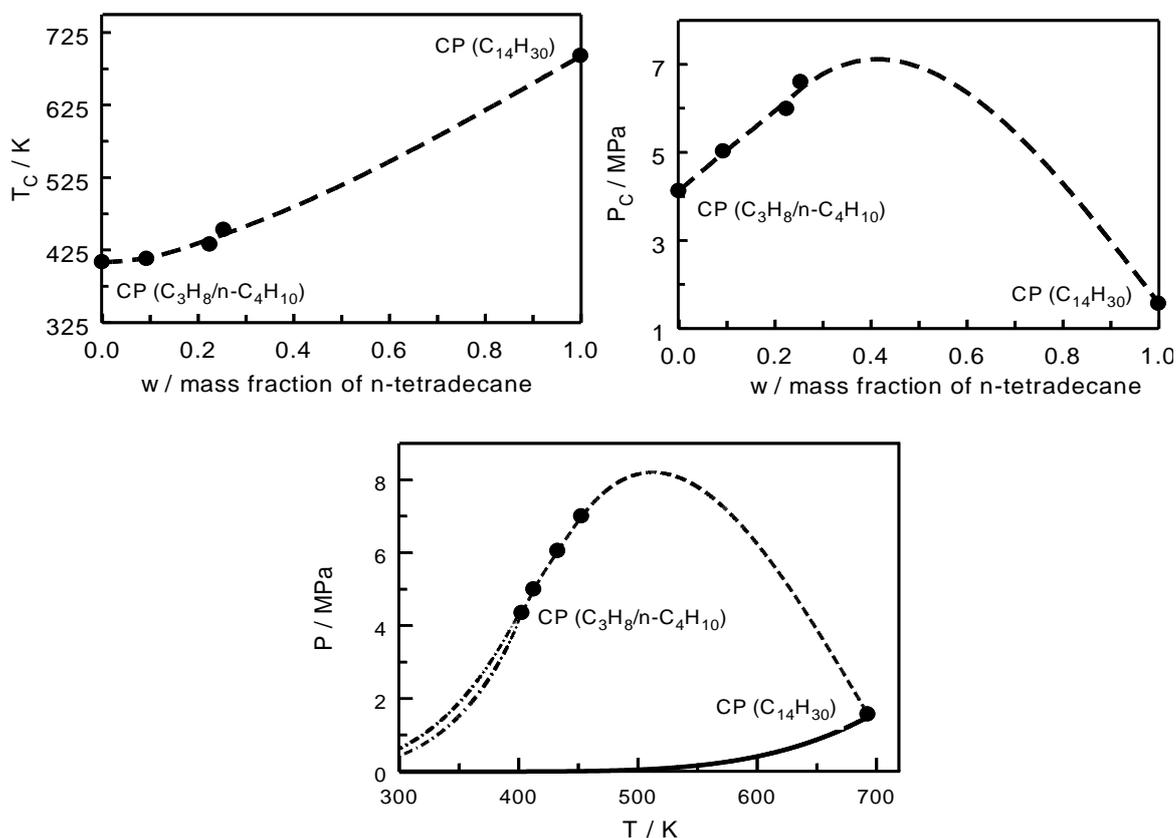


Рисунок 3.75 –  $T_C - w$ ,  $P_C - w$ , и  $P_C - T_C$  проекции критических кривых для системы н-тетрадекан+пропан/н-бутан

Анализ  $T_C - w$  проекции показывает, что критическая температура монотонно возрастает с увеличением концентрации н-тетрадекана, соединяя критическую точку чистого н-тетрадекана ( $T_k=693,0$  К) с критической температурой бинарной смеси 0,367пропан/0,633н-бутан ( $T_k=408,79$  К). В  $P_C - w$  проекции критическая кривая связывает критическое давление чистого н-тетрадекана ( $P_{кр}=1,57$  МПа) с критическим давлением указанной бинарной смеси ( $P_{кр}=4,128$  МПа). Важно отметить, что кривая  $P_C - w$  проходит через максимум, что свидетельствует о сложном характере межмолекулярных взаимодействий в системе.

На рисунке 3.76 представлена сводная фазовая диаграмма  $P_c - T_c$ , включающая в себя критическую кривую бинарной системы н-тетрадекан+CO<sub>2</sub> и критические кривые тройной системы н-тетрадекан+пропан/н-бутан (полученные в данной работе).

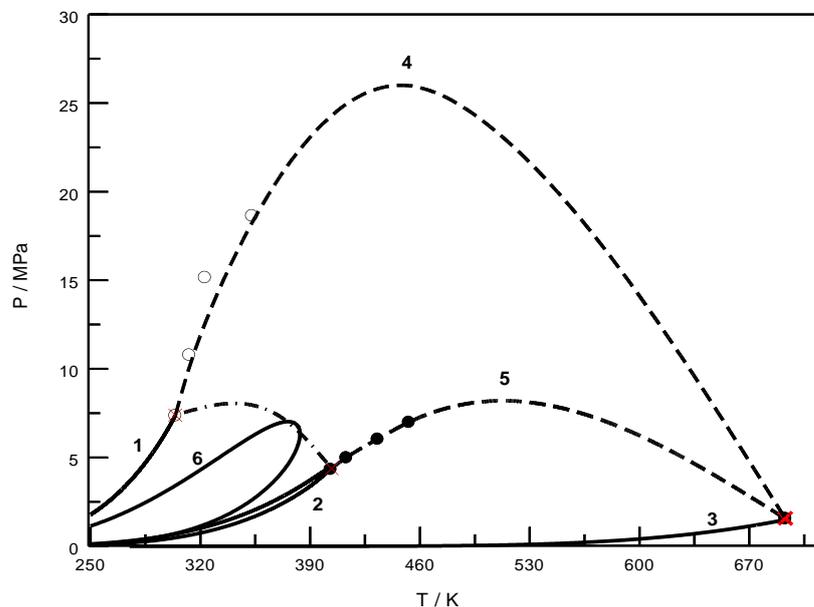


Рисунок 3.76 – Фазовая диаграмма P-T и критические кривые бинарных систем н-тетрадекан+CO<sub>2</sub> и тройных систем н-тетрадекан+ пропан/н-бутан и CO<sub>2</sub>+ пропан+ н-бутан в проекциях ( $P_c - T_c$ ). 1- давление паров чистого CO<sub>2</sub> [188], 2- кривая VLE смеси 0,367 пропан/0,633н-бутан [178-182]; 3- давление паров чистого н-тетрадекана [317]. 4- и 5 - критические кривые для смеси пропан/0,633н-бутан. смеси н-тетрадекан+CO<sub>2</sub> и н-тетрадекан+ пропан/н-бутан, ориентируемые для наблюдения; 6-кривая VLE тройной смеси CO<sub>2</sub>+ пропан+ н-бутан [188], REFPROP); • -наст. работа (эксперимент); ○ - наст. раб [318] (эксперимент)

### 3.2.3.2 Результаты расчета для системы «н-трикозан + CO<sub>2</sub>»

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 3.77, демонстрируют характерные особенности критической кривой системы н-трикозан + CO<sub>2</sub> в координатах давление-температура ( $P_{кр} - T_{кр}$ ). Как и для других смесей CO<sub>2</sub> с длинноцепочечными н-алканами ( $n > 13$ ) [294],

критическая кривая данной системы проходит через выраженный температурный минимум. Это поведение обусловлено существенной разницей в критических параметрах компонентов: температура плавления *n*-трикозана (320,65 К) значительно превышает критическую температуру CO<sub>2</sub> (304,13 К), а верхняя критическая точка растворения располагается в непосредственной близости от критической точки чистого CO<sub>2</sub> [319]. В результате критическая линия жидкость-газ не соединяет критические точки чистых компонентов, что создает принципиальные ограничения для применения традиционных методов анализа [295, 320].

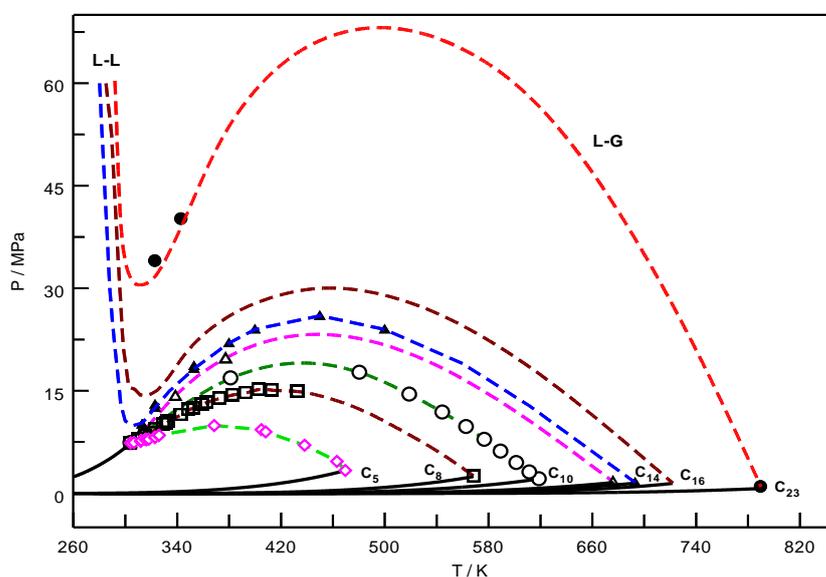


Рисунок 3.77 – Проекция  $P_{кр}-T_{кр}$  критической кривой смеси *n*-трикозан + CO<sub>2</sub>. ● - данные о критических свойствах, полученные из текущих измерений фазового равновесия. ● - *n*-трикозан (*n*-C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>) + CO<sub>2</sub> (наст. раб.); ▲ - тетрадекан (*n*-C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>) + CO<sub>2</sub> [294]; - тридекан (*n*-C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>) + CO<sub>2</sub>, ○ - *n*-декан (*n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) + CO<sub>2</sub>; □ - *n*-октан (*n*-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) + CO<sub>2</sub>; - *n*-пентан (*n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) + CO<sub>2</sub> [319]

Особого внимания заслуживают методологические сложности, связанные с исследованием подобных систем. Классический подход, основанный на определении начальных наклонов критических кривых ( $dT_{кр}/dx$  и  $dP_{кр}/dx$  при  $x \rightarrow 0$ ) и использовании уравнения (3.38) для расчета параметра Кричевского [295, 320], оказывается неприменимым в случае смесей CO<sub>2</sub> с тяжелыми *n*-алканами. Это ограничение побудило исследователей

разработать альтернативные методики, в частности, подход, предложенный в работе [163], где параметр Кричевского для тяжелых *n*-алканов (C<sub>21</sub>-C<sub>40</sub>) в сверхкритическом CO<sub>2</sub> оценивался на основе данных сверхкритической жидкостной хроматографии. В этом методе CO<sub>2</sub> используется в качестве подвижной фазы, а параметр Кричевского коррелирует с фактором удерживания хроматографических пиков [163, 298, 299, 304, 310, 321], что позволяет обойти ограничения, связанные с невозможностью прямого экспериментального определения критических параметров.

В рамках настоящего исследования параметр Кричевского  $(\partial P/\partial x)_{TCVC}^{\infty}$  был определен с использованием метода, предложенного Фуруя и Теджем [299], основанного на экспериментальных данных растворимости (PТy) *n*-трикозана в сверхкритическом CO<sub>2</sub>. Методологический подход базируется на теории разбавленных растворов Харви [298], согласно которой растворимость может быть описана линейной зависимостью:

$$T \ln E = A + B\rho, \quad (3.52)$$

где *T* - температура,  $E = y_2(P/P^{\text{sub}})$  - коэффициент увеличения, *P* - давление,  $P^{\text{sub}}$  - давление сублимации *n*-трикозана, *y*<sub>2</sub> - растворимость *n*-трикозана в СК CO<sub>2</sub>,  $\rho$  - плотность чистого CO<sub>2</sub> (данные REFPROP [188]), *A* и *B* - температурно-зависимые параметры. Ключевая взаимосвязь между параметром *B* и параметром Кричевского выражается уравнениями  $(\partial P/\partial x)_{TCVC}^{\infty}$ :

$$B = -\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TCVC}^{\infty} \frac{1}{R\rho_c^2}, \quad (3.53)$$

Или решая относительно параметра Кричевского:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TCVC}^{\infty} = -R\rho_c^2 B, \quad (3.54)$$

где  $\rho_c$  - критическая плотность CO<sub>2</sub>.

Данные по растворимости (PТy<sub>2</sub>) *n*-трикозана в СК CO<sub>2</sub>, полученные в рамках настоящего экспериментального исследования, использовались для расчета параметра Кричевского  $(\partial P/\partial x)_{TCVC}^{\infty}$  на основе уравнений (3.46) и

(3.47). Значения давления сублимации для *n*-трикозана были рассчитаны из соотношения ( $n = 23$ ), предложенном Pouillot и др [322].

$$\ln P^{sub} = -(11.35 + 1.78n) + (34.63 - 978.3n) \frac{1}{T}, \quad (3.55)$$

Экспериментальные данные растворимости, представленные на рисунке 3.78 в координатах  $T \ln E$  и  $\rho$  (плотность  $\text{CO}_2$ ), были успешно аппроксимированы уравнением (4.52), что позволило определить значение параметра Кричевского

для системы *n*-трикозан +  $\text{CO}_2$  как  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^{\infty} = -75.93 \text{ МПа}$ . Этот результат

подтверждая характерную для большинства систем *n*-алкан +  $\text{CO}_2$  тенденцию к отрицательным значениям данного параметра.

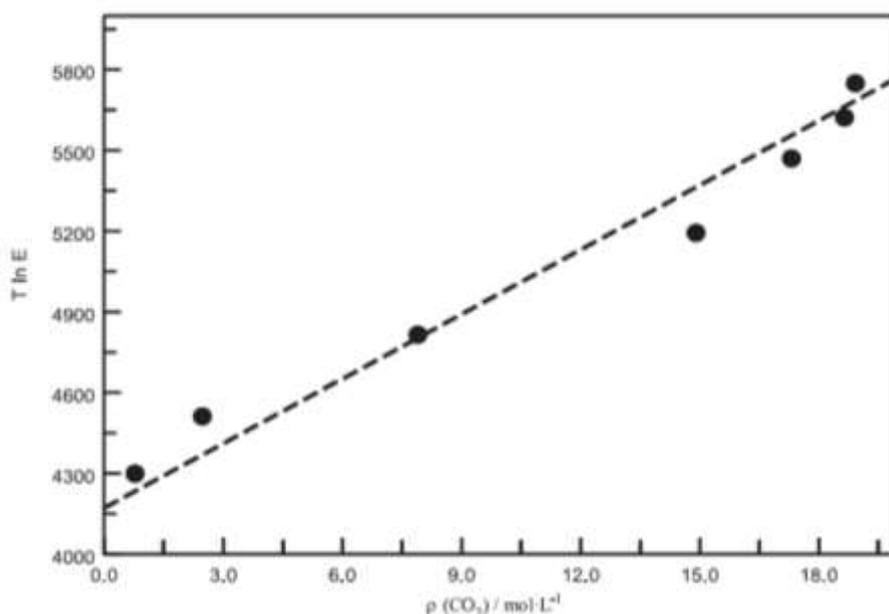


Рисунок 3.78 – Экспериментальная зависимость ( $T \ln E$ ) от плотности  $\rho(\text{CO}_2)$  сверхкритического  $\text{CO}_2$

На рисунке 3.79 представлено полученное в настоящем исследовании значение параметра Кричевского для системы *n*-трикозан ( $n=23$ ) +  $\text{CO}_2$  (-75.93 МПа) в сравнении с литературными данными для других *n*-алканов.

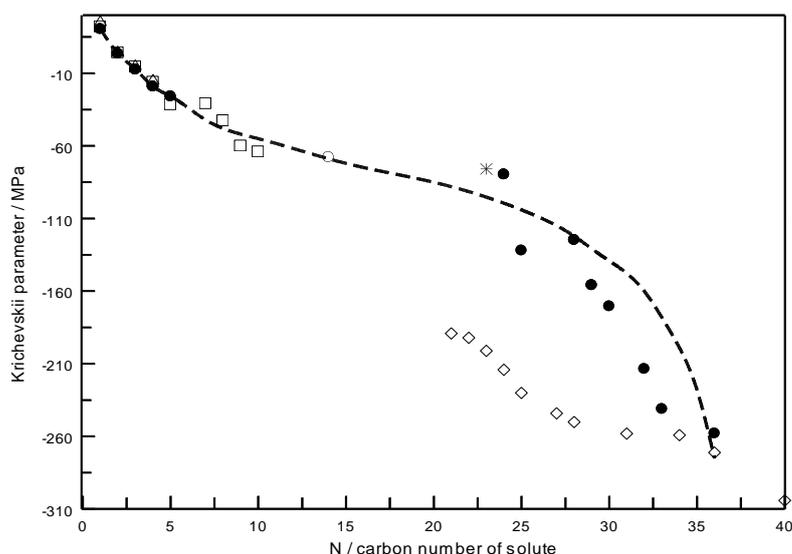
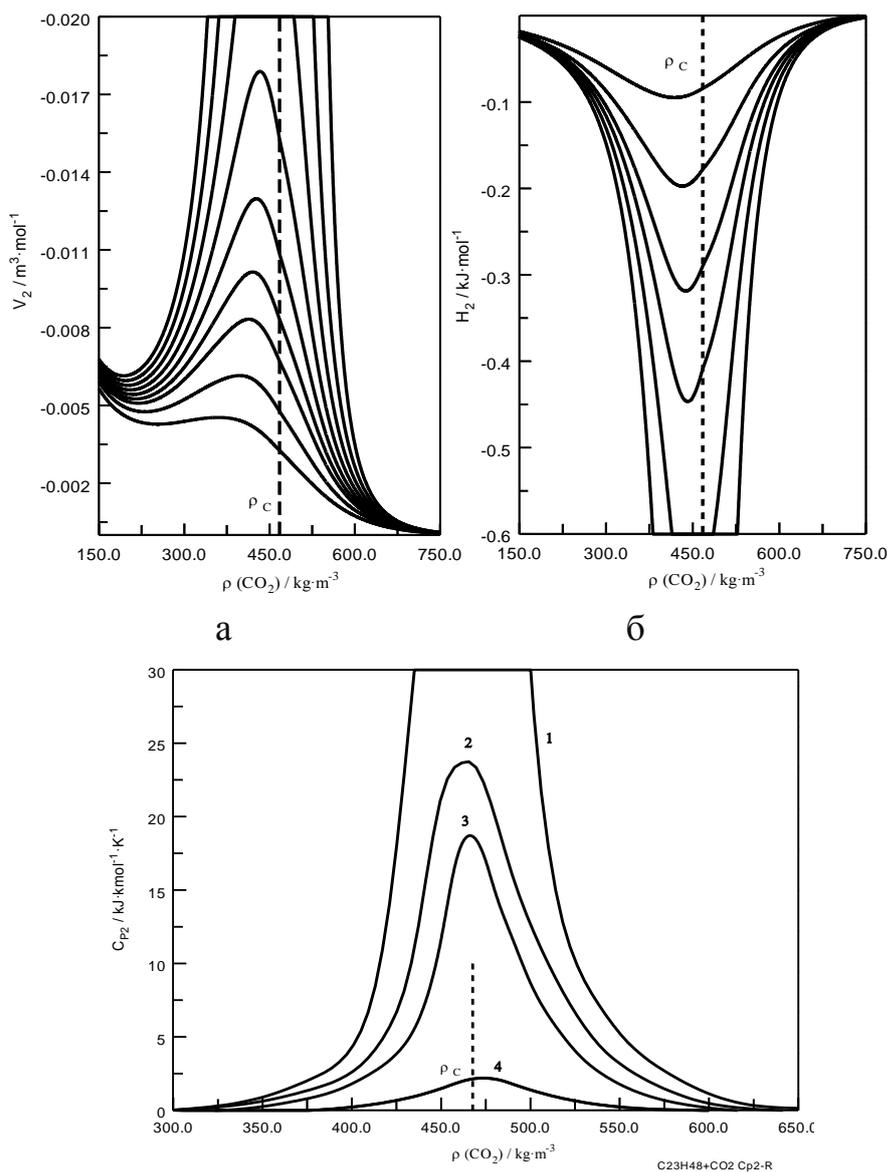


Рисунок 3.79 – Полученные значения параметра Кричевского в зависимости от числа атомов углерода в смесях  $\text{CO}_2$  + н-алканы вместе с ранее опубликованными данными. \* - настоящая работа; ● - [299]; ○ - [323]; □ - [324]; ◆ - [163] (вычислено из уравнения состояния PR); Δ - прогноз по уравнению состояния CREOS [325-327]. Пунктирная кривая — интерполированные значения

Результаты расчетов парциальных молярных свойств системы н-трикозан +  $\text{CO}_2$  (рис. 3.80) демонстрируют характерное критическое поведение. Парциальный молярный объем ( $V_2^\infty$ ) и энтальпия ( $H_2^\infty$ ) проявляют отрицательную расходимость (стремятся к  $-\infty$ ), в то время изобарная теплоемкость сильно расходится в критической точке чистого растворителя ( $\text{CO}_2$ ) в виде  $\bar{C}_{P2}^\infty \approx K_T^2$ , а парциальный молярный объем расходится в виде  $\bar{V}_2^\infty \approx K_T$ .

Отрицательное значение параметра Кричевского  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c, V_c}^\infty < 0$  для данной системы приводит к важным следствиям. По мере приближения к критической точке изотермическая сжимаемость  $K_T$  в уравнении (3.17) стремится к плюс бесконечности  $K_T \alpha (T - T_c)^{-\gamma} \rightarrow +\infty$ , что вызывает неограниченный рост размера молекулярных кластеров ( $N_{\text{exc}}^\infty \rightarrow +\infty$ ). Физически это означает, что каждая

молекула н-трикозана в критическом  $\text{CO}_2$  создает вокруг себя обширную сольватную оболочку, содержащую значительно больше молекул растворителя, чем в объемной фазе. Этот эффект объясняется сильным влиянием молекул алкана на локальную структуру сверхкритического растворителя, приводящим к аномальному усилению флуктуаций плотности и появлению дальнедействующих корреляций между молекулами  $\text{CO}_2$ .



В

Рисунок 3.80 – Рассчитанные значения парциального мольного объема (а), энтальпии (б) и мольной изобарной теплоемкости (в) растворенного вещества (н-трикозан) в зависимости от плотности сверхкритического растворителя ( $\text{CO}_2$ ) вдоль сверхкритических изотерм: 1 — 304,15 К; 2 — 304,35 К; 3 — 304,55 К; и 4 — 305,15 К

Результаты расчетов размеров кластеров ( $N_{\infty_{\text{exc}}}$ ) для бесконечно разбавленного раствора н-трикозана в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  представлены на рисунке 3.81. Исследование проводилось с использованием экспериментально определенного параметра Кричевского и данных об изотермической сжимаемости чистого  $\text{CO}_2$ , полученных из фундаментального уравнения состояния [188]. Следовательно параметр Кричевского позволяет глубже понять взаимодействие между молекулами растворителя (углекислый газ) и растворяемого вещества (н-трикозана). Параметр Кричевского может быть непосредственно выражен с помощью структурных функций, таких как прямые

$C_{ij} = \int c_{ij}(r)dr$  и полные  $H_{ij} = \int h_{ij}(r)dr$  интегралы корреляционных

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^{\infty} = \frac{\rho(H_{11} - H_{12})}{K_T}, \quad (3.56)$$

где  $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$  полная корреляционная функция для взаимодействия  $i-j$ .

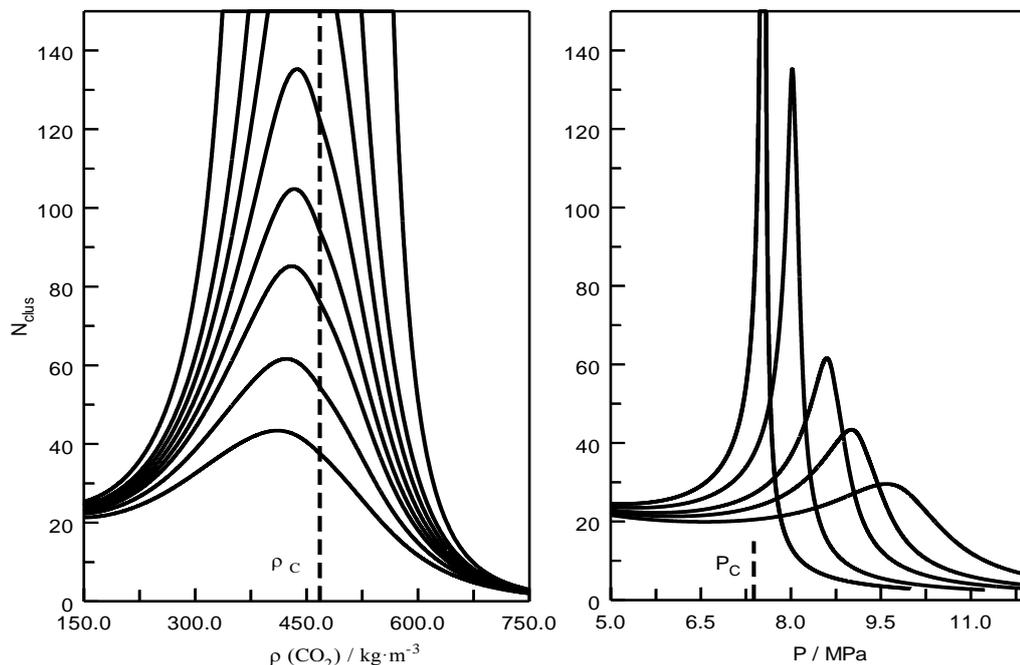


Рисунок 3.81 – Размер кластера  $N_{\text{exc}}^{\infty}$  в бесконечно разбавленной смеси н-трикозан +  $\text{CO}_2$  [328], рассчитанный с использованием полученных значений параметра Кричевского и изотермической сжимаемости чистого  $\text{CO}_2$  [188], в зависимости от плотности (слева) и давления (справа) чистого растворителя ( $\text{CO}_2$ ) вдоль выбранных сверхкритических изотерм

### 3.2.3.3 Результаты расчета для системы «тетракозан + пропан/н-бутан»

Проведенные исследования фазового равновесия в системе тетракозан + пропан/н-бутан позволили установить ряд важных закономерностей. Для данной смеси были экспериментально определены критические параметры при различных условиях: при температуре 403,15 К критическое давление составляет 4,55 МПа при мольной доле тетракозана 0,015; при 423,15 К - 6,05 МПа ( $x=0,027$ ); при 443,15 К - 7,53 МПа ( $x=0,032$ ). Эти данные наглядно демонстрируют четкую зависимость критических параметров от температуры и состава системы.

Анализ проекций критических кривых  $P_{кр}-T_{кр}$ ,  $T_{кр}-x$  и  $P_{кр}-x$  (рис. 3.82) выявил несколько ключевых особенностей системы. В координатах  $P_{кр}-T_{кр}$  наблюдается характерный рост критического давления с увеличением температуры. Особый интерес представляет зависимость критической температуры от состава ( $T_{кр}-x$ ), которая показывает значительное влияние даже небольших добавок тетракозана на положение критической точки. При этом в начальном диапазоне концентраций отмечается устойчивый рост критической температуры с увеличением давления, что свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий в системе.

Сравнение с литературными данными по чистым компонентам [188, 329] и их смесям [178] подтверждает достоверность полученных результатов. Кривые давления паров, рассчитанные для пропана по уравнениям состояния и для тетракозана с использованием известных корреляций, хорошо согласуются с экспериментальными точками для смесей. Это позволяет сделать вывод о корректности примененной методики исследований.

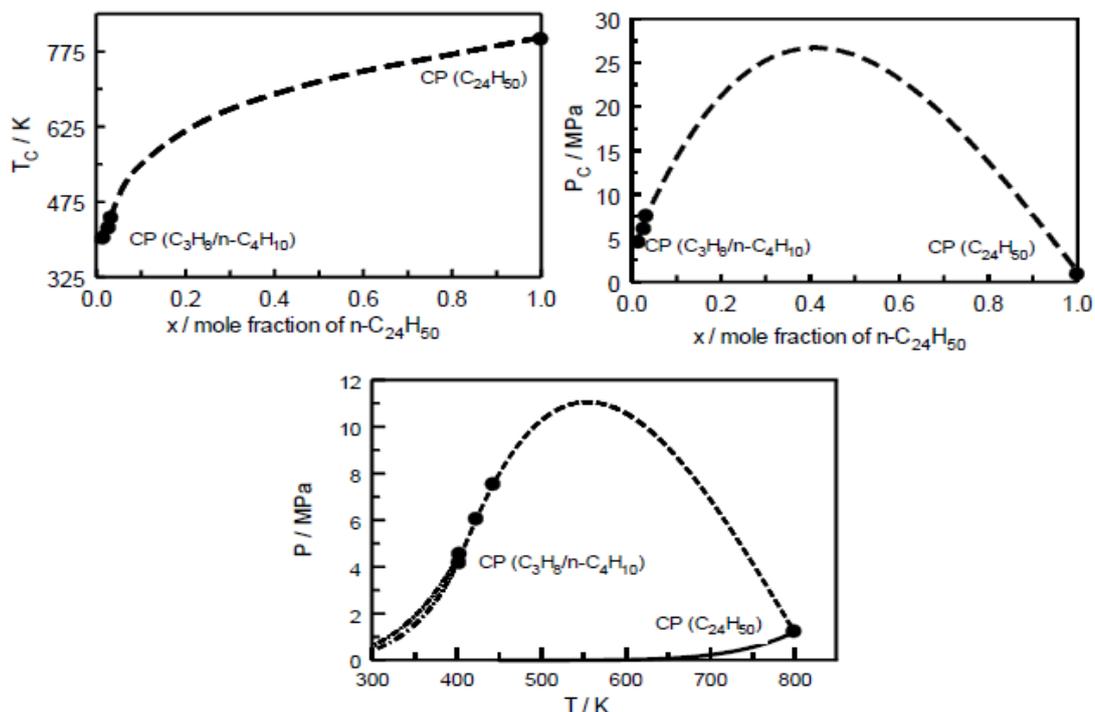


Рисунок 3.82 – Критические линии смеси тетракозан + пропан/н-бутан в проекциях  $T_{кр}-x_{кр}$ ,  $P_{кр}-x_{кр}$  и  $P_{кр}-T_{кр}$ . Пунктирные линии проведены для наглядности (интерполированные данные)

### 3.2.3.4 Результаты расчета для системы «фенол + пропан/н-бутан»

На рисунках 3.83 приведены проекции  $P_{кр}-T_{кр}$ ,  $T_{кр}-x$  и  $P_{кр}-x$  критических кривых бинарных смесей пропан + фенол. Как видно из рисунка 3.83 кривая критического давления в проекции  $P_{кр}-T_{кр}$  сначала быстро увеличивается, затем уменьшается и снова слабо увеличивается. Кроме того, критическое давление смеси пропан + фенол достигает максимума при концентрации фенола около 0,3 мольной доли, а затем снижается с увеличением концентрации фенола. Аналогичное поведение критической линии в проекции  $P_{кр}-T_{кр}$  наблюдалось в работе Питерса и соавторов [330] для бинарной смеси пропан-фенантрен.

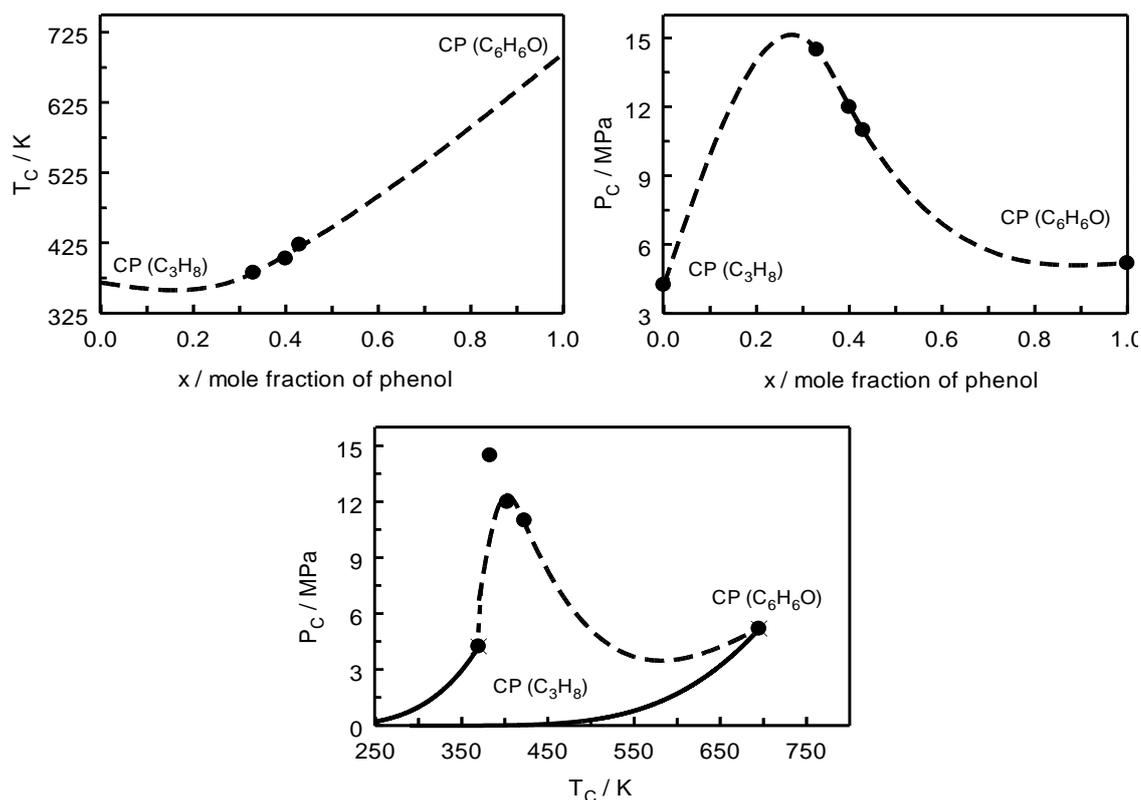


Рисунок 3.83 – Критические линии смеси пропан + фенол в проекциях  $T_{кр}$ - $x$ ,  $P_{кр}$ - $x$ , и  $P_{кр}$ - $T_{кр}$ , ● - данные, полученные на основе настоящих измерений.

Пунктирные линии являются интерполированными данными

Как видно из рисунка 3.83, начальный наклон критической линии очень мал (почти нулевой при  $x = 0,18$  мольной доли фенола, очень слабый минимум при  $x = 0,2$  мольной доли фенола), поэтому, согласно принципу изоморфизма в бинарных смесях [9, 331, 332], характеристическая температура вдоль критической изоchoры для слабых сингулярных свойств (например, изохорная теплоемкость ( $C_{vx}$ ) смеси пропан + фенол при концентрациях ниже приблизительно 0.330 мольной доли фенола ведет себя также как и у чистой жидкости,  $C_{vx} \propto A_0^+ \tau^{-\alpha}$  где  $\alpha = 0,108$  универсальная критическая экспонента  $C_v$ ,

$\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$  — относительная приведенная температура. Это означает, что смесь

пропан + фенол с концентрациями ниже 0,330 мольной доли фенола вдоль критической изоchoры ведет себя как чистая жидкость, потому что характеристическая температура  $\tau_2$ , при которой смесь проявляет изоморфное поведение, приблизительно равна нулю.

$$\tau_2 = \left[ A_0^+ \frac{x(1-x)}{T_c^2(x)} \left( \frac{dT_c}{dx} \right)^2 \right]^{1/\alpha} \approx 0, \quad (3.57)$$

где  $A_0^+$  — асимптотическая критическая амплитуда  $C_v$  чистого пропана [5], потому что  $\left( \frac{dT_c}{dx} \right) \approx 0$ . Следовательно, согласно теории изоморфизма в бинарных смесях [9, 331, 332] изохорная теплоемкость бинарной смеси демонстрирует поведение, характерное для чистого вещества,  $C_{v_x} \propto \tau^{-\alpha}$ , при приведенных температурах  $\tau \gg \tau_2$ . Так как для концентраций ниже 0,330 мольной доли фенола  $\tau_2 = 0$ , следовательно, изоморфное поведение наблюдается при любых температурах вдоль критической изохоры. Однако при концентрациях выше 0.330 мольной доли фенола наклон критической линии  $\left( \frac{dT_c}{dx} \right) > 0$  положителен и не равен нулю, поэтому (см. уравнение 3.57)  $\tau_2 \neq 0$  и происходит ренормализация критического поведения  $C_{v_x}$ ,  $-\alpha \Rightarrow \alpha/(1-\alpha)$  или  $C_{v_x} \propto \tau^{\alpha/(1-\alpha)}$  в соответствии с принципом изоморфизма в критичности бинарных смесей. Это означает, что сингулярная (флуктуационная) часть  $C_{v_x}$  в критической точке смеси (для  $x > 0,330$  мольной доли) равна нулю (поведение, характерное для смеси).

Если поведение слабосингулярной характеристики  $C_{v_x}$  определяется только наклоном критической линии  $T_{кр}-x$ , то поведение сильносингулярных характеристик, таких как изобарная теплоемкость  $C_{p_x}$  и изотермическая сжимаемость  $K_{T_x}$  определяется как наклоном  $\frac{dT_c}{dx}$  и  $\frac{dP_c}{dx}$  критических линий  $T_{кр}-x$  и  $P_{кр}-x$ , так и кривой давления пара чистого пропана в критической точке  $\left( \frac{dP_s}{dT} \right)_{схс}^c$ , а именно,

$$\tau_1 = \left[ \frac{\Gamma_0^+ K_1^2}{x(1-x)} \right]^{1/\gamma}, \quad (3.58)$$

$$\text{где } K_1 = \frac{x(1-x)}{\rho_c RT_c} \left[ \frac{dP_c}{dx} - \left( \frac{dP_s}{dT} \right)_{cxc}^c \frac{dT_c}{dx} \right]. \quad (3.59)$$

$\Gamma_0^+$  асимптотическая критическая амплитуда  $K_T$  для чистого пропана [88]. Значение  $\left( \frac{dP_s}{dT} \right)_{cxc}^c$  (наклона кривой давления насыщенного пара в критической точке) для чистого пропана равно [188]  $0.07752 \text{ МПа} \cdot \text{К}^{-1}$ . Поскольку  $\left( \frac{dT_c}{dx} \right) \approx 0$  для концентраций ниже 0.330 мольной доли фенола, то  $K_1 \approx \frac{x(1-x)}{\rho_c RT_c} \frac{dP_c}{dx}$ . Однако в этом случае  $\frac{dP_c}{dx} > 0$  (рис. 3.83). Следовательно, для сильносингулярных характеристик ( $C_{P_x}$  и  $K_{T_x}$ ), в отличие от  $C_{V_x}$  для смеси пропан + фенол при концентрациях ниже 0,330 мольной доли фенола может наблюдаться поведение, характерное для смеси.

Для точного определения значений наклонов критических линий и параметра Кривежского необходимы дополнительные исследования фазового равновесия и критических свойств смесей пропана и фенола при низких концентрациях и низких температурах.

### 3.2.3.5 Результаты расчета для системы «бифенил - пропан/н-бутан»

На рисунке 3.84 показана фазовая диаграмма в координатах давление (P) – температура (T), включающая кривые давления насыщенного пара для чистых компонентов (пропана и н-бутана) и их смеси, а также экспериментальные данные по критической кривой для различных концентраций бифенила. Сравнение с расчетами, выполненными по модели GERG [215] для бинарной системы пропан–н-бутан, подтверждает достоверность полученных результатов.

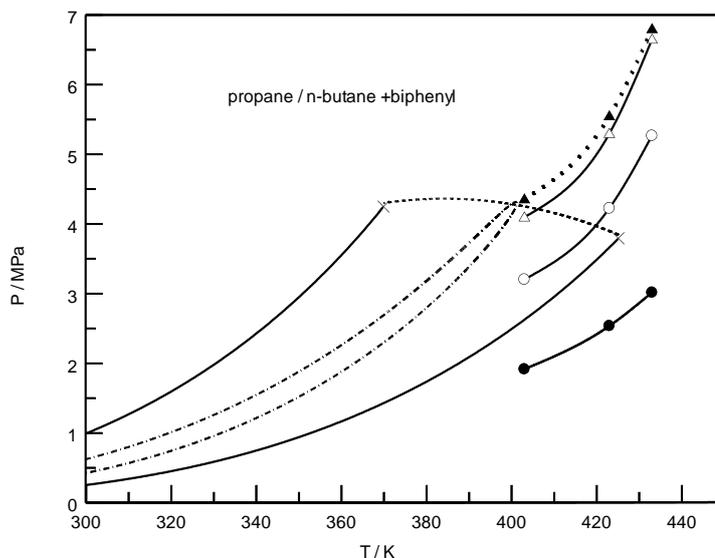


Рисунок 3.84 – Фазовая диаграмма ( $P$ - $T$ ) бифенила в бинарном сверхкритическом растворителе (0,527 пропана/0,473 н-бутана) при выбранных постоянных концентрациях. Сплошные кривые представляют собой значения давления паров чистого пропана и н-бутана (REFPROP [188]). Пунктирная кривая представляет собой критическую кривую бинарной смеси пропан+н-бутан [215]. Пунктирная кривая представляет собой фазовую диаграмму ( $P$ - $T$ ) бинарной смеси (0,527 пропана+0,473 н-бутана), рассчитанную по модели GERG [215].  $\Delta$ -0,127 молярной доли бифенила;  $\circ$ -0,304 молярной доли бифенила;  $\bullet$ -0,174 молярной доли бифенила.  $\blacktriangle$  - данные критической кривой для (0,527 пропана/0,473 н-бутана)+бифенила

Более детальный анализ критического поведения системы (рис. 3.85) показывает, что при нулевой концентрации бифенила критические параметры полностью соответствуют характеристикам бинарного растворителя ( $T_{кр} = 408,79$  К,  $P_{кр} = 4,128$  МПа), что служит важным подтверждением точности проведенных измерений VLE (PTxy). При малых концентрациях бифенила (менее 0,05 мольной доли) наблюдается слабая зависимость критических параметров от состава: скорость изменения критического давления составляет около 0,15 МПа/моль, а критической температуры - примерно 47,8 К/моль. Однако при превышении концентрации бифенила 0,05 мольной доли система демонстрирует резкое изменение свойств - скорости роста критического

давления и температуры увеличиваются до 61 МПа/моль и 1000 К/моль соответственно.

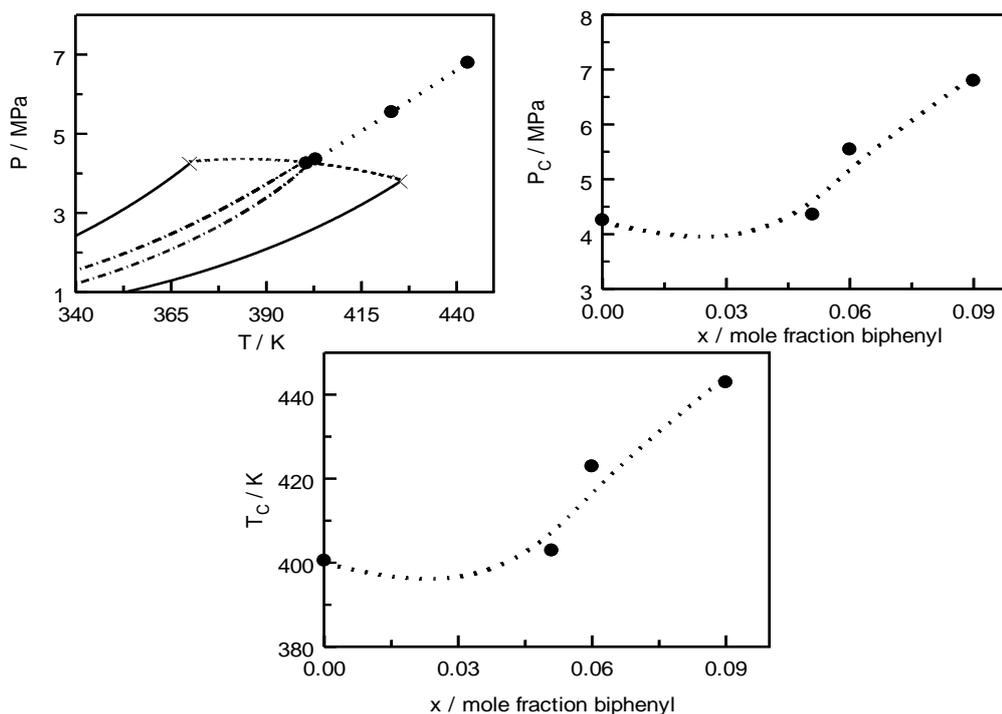


Рисунок 3.85 – Критические кривые смеси сверхкритического (0,527 пропана+0,473 н-бутана)+бифенил в различных проекциях

Особый интерес представляет практически линейный характер критической кривой в координатах  $P_{кр}-T_{кр}$  с постоянным наклоном  $dP_{кр}/dT_{кр}= 0,06$  МПа/К. Этот параметр имеет фундаментальное значение для оценки параметра Кричевского [333] и расчета термодинамических свойств разбавленных растворов вблизи критической точки растворителя. Полученные данные позволяют глубже понять природу межмолекулярных взаимодействий в сложных многокомпонентных системах.

На рисунке 3.86 представлена комплексная фазовая диаграмма, объединяющая кривые давления паров чистых компонентов, критическую кривую бинарной смеси (расчет по модели GERG [215]) и экспериментальные данные для тройной системы. Результаты показывают существенное влияние бифенила на положение критической точки и характер фазового поведения системы в целом.

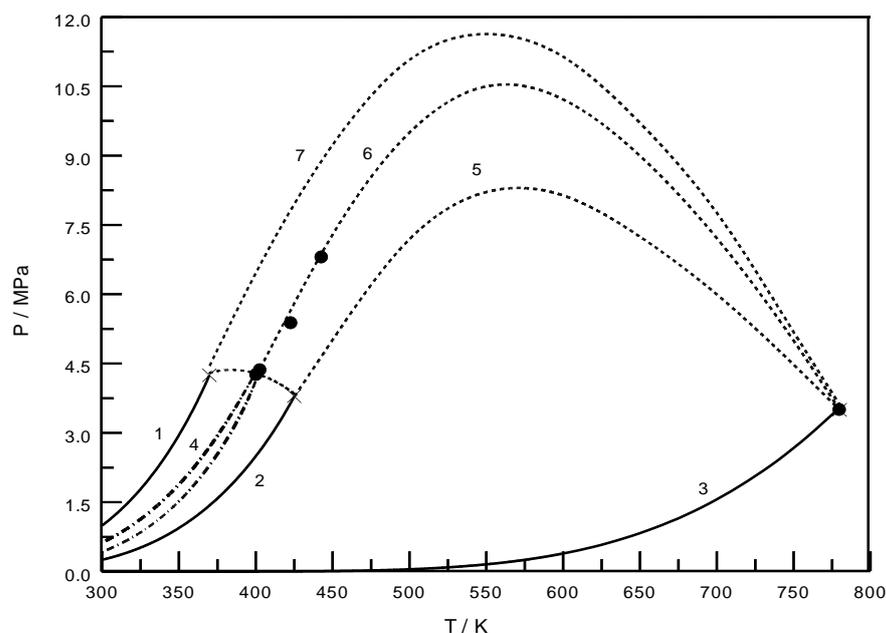


Рисунок 3.86 – Кривые давления паров и критические значения для чистых компонентов и смеси (0,527 пропана/0,473 н-бутана)+бифенил. 1- кривая давления паров чистого пропана [188]; 2- кривая давления паров чистого н-бутана [188]; 3- кривая давления паров бифенила [334]; 4- кривая фазового равновесия бинарной смеси (0,527 пропан/0,473 н-бутан). рассчитана по модели GERG [188]; 5-критическая кривая бинарной смеси (н-бутан+бифенил); 6- критическая кривая смеси (0,527 пропан/0,473 н-бутан)+ бифенил; 7- критическая кривая бинарной смеси (пропан+бифенил). Пунктирная кривая - критическая кривая бинарной смеси (пропан+ н-бутан), рассчитанная по модели GERG [188]; ● - критическая точка смеси (0,527 пропан/0,473 н-бутан)+бифенил (настоящая работа, эксперимент)

Очевидно, что для получения полной фазовой диаграммы бинарных (пропан+дифенил и н-бутан+дифенил) и тройных (пропан+н-бутан+дифенил) смесей требуется больше данных о VLE и критической кривой.

### 3.2.3.6 Результаты расчета для систем этилбензол+CO<sub>2</sub> и этилбензол+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

Экспериментальные  $PT_{xy}$  данные были использованы для оценки параметров критической кривой смеси. Критерием для определения

критической точки было равенство ( $x = y$ ) концентраций жидкой ( $x$ ) и газовой ( $y$ ) фаз при фиксированных значениях  $T$  и  $P$ . Полученные значения данных критической кривой для смесей этилбензол+CO<sub>2</sub> и этилбензол+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> приведены в таблице 3.11 и показаны на рисунках 3.87 и 3.88 вместе с литературными данными [202, 335].

Текущие и представленные [202,335] данные критической кривой для этилбензола+CO<sub>2</sub> и этилбензола+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> были подогнаны к уравнениям корреляции:

$$T_c(x) = 304.13 + T_1x + T_2x^2, \quad (3.60)$$

$$P_c(x) = 7.3774 + P_1x + P_2x^2, \quad (3.61)$$

$$P_c(T) = 7.3774 + C_1(T - 304.13) + C_2(T - 304.13)^2. \quad (3.62)$$

Полученные оптимальные значения коэффициентов приближения для уравнений с (3.60) по (3.62) приведены в таблице 3.11. Рассчитанные по уравнениям (3.60) - (3.62) значения критических кривых для смеси этилбензол+CO<sub>2</sub> показаны на рисунках с 3.87 по 3.89 для результатов настоящей работы, а также для данных из [202, 335]. Уравнения (3.61) - (3.62) были использованы для расчета значений начальных наклонов критических линий в критических точках чистых растворителей (CO<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>). Полученные значения начальных наклонов критических линий при бесконечном

разбавлении ( $x \rightarrow 0$ )  $\frac{dT_c}{dx}$ ,  $\frac{dP_c}{dx}$ , и  $\frac{dP_c}{dT_c}$  для обеих изучаемых бинарных смесей представлены в таблице 3.11. Значения наклона кривой упругости пара чистых растворителей (CO<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) в критической точке составляют  $\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{\text{схс}}^c = 0,1705$  и  $0.0775 \text{ МПа} \cdot \text{К}^{-1}$ , соответственно (REFPROP [188]).

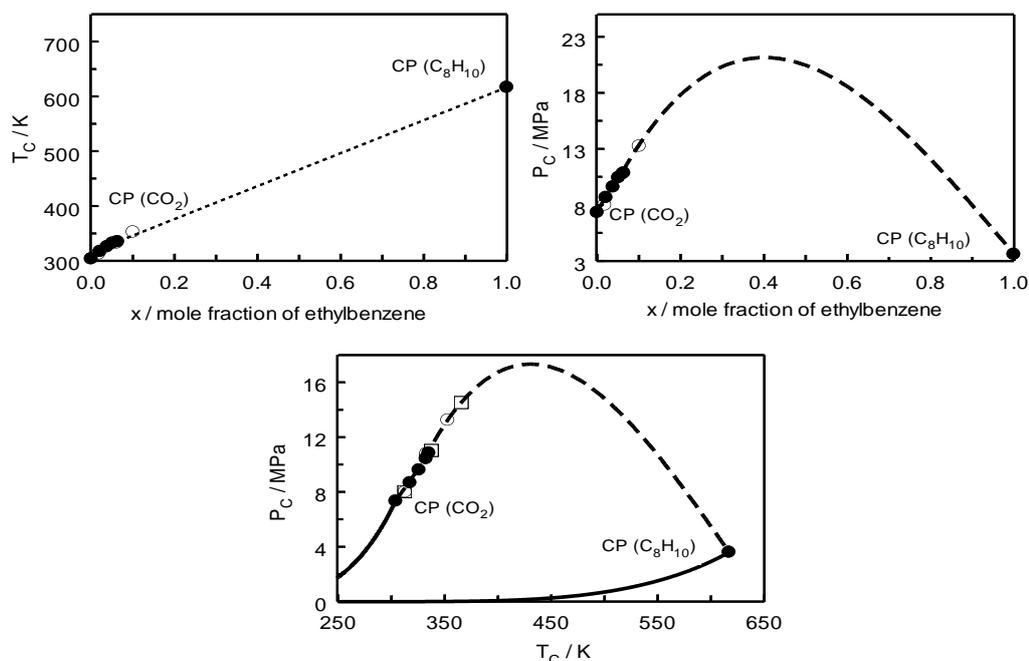


Рисунок 3.87 – Полученные данные по критическим кривым в проекциях  $T_{кр} - x$ ,  $P_{кр} - x$  и  $P_{кр} - T_{кр}$  для бинарной смеси этилбензол+CO<sub>2</sub>

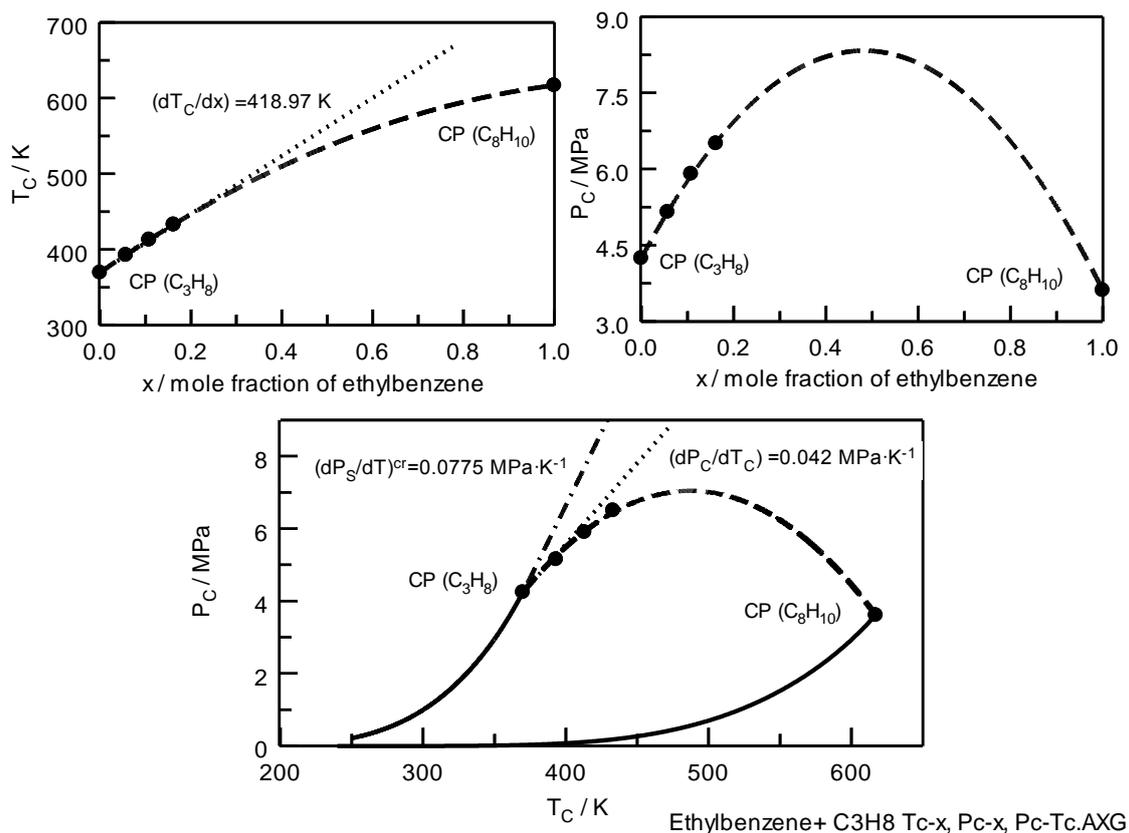


Рисунок 3.88 – Критические кривые смеси этилбензол+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> в проекциях  $T_{кр} - x$ ,  $P_{кр} - x$ ,  $P_{кр} - T_{кр}$  и их начальные наклоны в критической точке чистого растворителя (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)

Параметр Кричевского для смеси этилбензол+CO<sub>2</sub>, полученный из начальных наклонов критических кривых с использованием уравнения

Кричевского (4.38), составляет  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^{\infty} = -42.42 \pm 2$  МПа, в то время как из

уравнения (4.39) -  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^{\infty} = -40.11 \pm 2$  МПа.

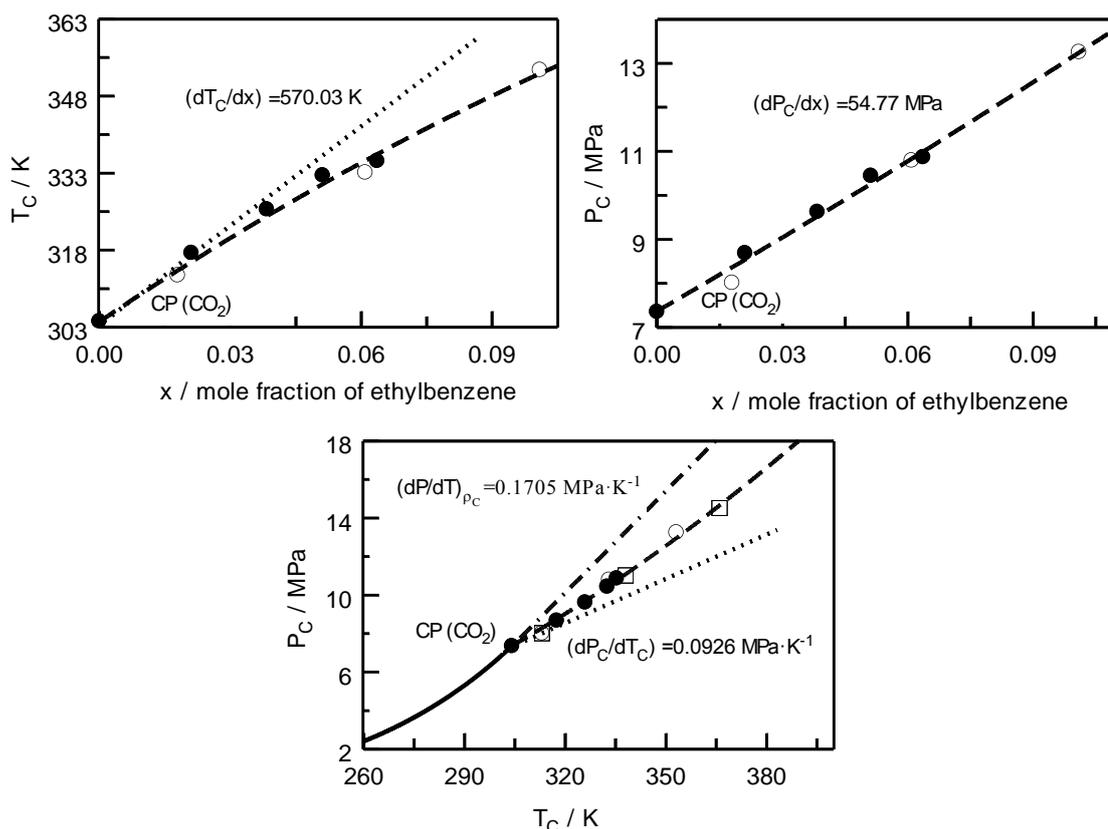


Рисунок 3.89 – Детальный вид начальных наклонов критических кривых  $T_C - x$ ,  $P_C - x$  и  $P_C - T_C$  в критической точке чистого растворителя (CO<sub>2</sub>) бинарной смеси этилбензол+CO<sub>2</sub>. Сплошная линия - это кривая давления пара чистого CO<sub>2</sub>, рассчитанная с использованием REFPROP [188].  $\circ$  - настоящая работа;  $\bullet$  - критические точки [335];  $\square$  - [202]; Штриховые кривые - значения, рассчитанные по уравнениям (3.61) - (3.62). Точечный пунктир - начальные наклоны критических кривых  $T_{кр} - x$  и  $P_{кр} - T_{кр}$  в критической точке чистого CO<sub>2</sub>. Штрихпунктирная кривая - критическая изохора чистого растворителя (CO<sub>2</sub>) в однофазной системе, рассчитанная с использованием REFPROP [188]

Как видно, значения хорошо согласуются. Полученное значение параметра Кричевского для смеси этилбензол+С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>, составляет  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^{\infty} = -15,49 \pm 3$  МПа, что значительно отличается от значения для смеси этилбензол+СО<sub>2</sub>. Это иллюстрирует то, как химическая природа растворителей (СО<sub>2</sub> и С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>) влияет на значение параметра Кричевского и, следовательно, на свойства разбавленных смесей (этилбензол+СО<sub>2</sub> или +С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>).

Таблица 3.11 - Оптимальные значения коэффициентов приближения уравнений (3.61) - (3.62) для смесей этилбензол+СО<sub>2</sub> и этилбензол+С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>, а также значения начальных наклонов критических кривых

	Этилбензол + СО <sub>2</sub>	Этилбензол + С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>
$T_1$ (К)	570,033	418,434
$T_2$ (К)	- 910,239	- 171,204
$P_1$ (МПа)	54,767	16,940
$P_2$ (МПа)	33,292	-17,572
$c_1$ (МПа·К <sup>-1</sup> )	0,100142	0,0477
		-
$c_2$ (МПа·К <sup>-1</sup> )	0,000286	0,000203
$\frac{dT_c}{dx}$ (К)	570,033	418,434
$\frac{dP_c}{dx}$ (МПа)	54,767	16,940
$\frac{dP_c}{dT_c}$ (МПа·К <sup>-1</sup> )	0,1001	0,0477
$\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{\text{схс}}^c$ (МПа·К <sup>-1</sup> )	0,1705	0,0775
$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^{\infty}$ (МПа)	- 40,11±2	-15,49±3

Применительно к обеим рассматриваемым смесям (этилбензол+СО<sub>2</sub> и этилбензол+С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>) параметры Кричевского отрицательны, поэтому размеры кластеров,  $N_{exc}^{\infty} = -K_T \left( \frac{\partial P}{\partial x} \right)_{T_C V_C}^{\infty} \rightarrow +\infty$  (стремятся к плюс бесконечности, т.е. положительное расхождение), в то время как парциальный молярный объем  $\bar{V}_2^{\infty} = \rho^{-1} \left[ K_T \left( \frac{\partial P}{\partial x} \right)_{TV}^{\infty} + 1 \right] \rightarrow -\infty$  (стремится к минус бесконечности, т.е. отрицательное расхождение). Следовательно, согласно классификации Дебенедетти и Мохамеда [308], обе исследуемые системы являются аттрактивными, т.е. их частичные молярные объемы и размеры кластеров расходятся как (-,+).

Согласно принципу изоморфизма [11, 19] в критических явлениях бинарных смесей параметры Кричевского определяют критическое поведение близкое либо к чистому, либо к смешанному типу вблизи критической термодинамической области, характеризующейся сильными ( $K_{ТХ}$ ,  $C_{РХ}$ ) и слабыми ( $C_{VХ}$ ) расхождениями свойств. Например, характерные сниженные температуры ( $\tau_1$ ) и различия в плотности ( $\Delta\rho_1$ ), при которых наблюдается ренормализация критического поведения сильно ( $K_{ТХ}, C_{РХ}$ ) расходящихся свойств разбавленных бинарных смесей ( $x \rightarrow 0$ ), определяются через параметр Кричевского, как описано в [11, 19].

$$K_1 = \frac{x(1-x)}{\rho_c R T_c} \left[ \frac{dP_c}{dx} - \left( \frac{dP_s}{dT} \right)_{схс}^c \frac{dT_c}{dx} \right], \quad \tau_1 = \left[ \frac{\Gamma_0^+ K_1^2}{x(1-x)} \right]^{1/\gamma}, \quad \Delta\rho_1 = B_0 \tau_1^\beta, \quad (3.63)$$

где  $\tau = \frac{T-T_c}{T_c}$ ,  $\Delta\rho = \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c}$ ,  $A_0^+ = 7.95$ ,  $B_0 = 1.64$ , и  $\Gamma_0^+ = 0.189$  — это асимптотические

критические амплитуды чистого растворителя (СО<sub>2</sub>) [88],  $\left( \frac{dP_s}{dT} \right)_{схс}^c = 0,1705$

МПа·К<sup>-1</sup> — это термический коэффициент давления чистого СО<sub>2</sub> в критической точке [188].  $A_0^+ = 6,84$ ,  $B_0 = 1,67$ , и  $\Gamma_0^+ = 0,21$  — это асимптотические

критические амплитуды чистого растворителя (С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>) [88],  $\left( \frac{dP_s}{dT} \right)_{схс}^c = 0,0775$

МПа·К<sup>-1</sup> — это термический коэффициент давления чистого С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> в критической точке [188]. На рисунке 3.90 показаны значения приведенной температуры ( $\tau_1$ ) и разности плотностей ( $\Delta\rho_1$ ), рассчитанные из уравнения (3.63) с использованием полученных критических данных и параметра Кривежского для систем этилбензол+СО<sub>2</sub> и этилбензол+С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>. Как видно из рисунка, вдоль критической изохоры при температурах выше  $\tau_1$  сильно расходящиеся свойства ( $K_{ТХ}$ ,  $C_{РХ}$ ) обеих рассматриваемых систем проявляют себя как смесь, то есть наблюдается явление ренормализации Фишера [19] критических экспонент,  $-\gamma \Rightarrow \frac{\gamma}{(1-\alpha)}$ ,  $K_{ТХ} \propto \tau^{\gamma/(1-\alpha)}$ . Например, свойства ( $K_{ТХ}$ ,  $C_{РХ}$ ) смеси этилбензол+СО<sub>2</sub> с концентрацией этилбензола 0,11 мольной доли около критической точки вдоль критической изохоры проявляют себя как свойства чистой жидкости при любых температурах из-за ( $\tau_1=0$ ), тогда как для других концентраций (между 0 и 0,11 и выше 0,11 мольной доли этилбензола) смесь проявляет свойства чистой жидкости только при температурах  $\tau > \tau_1$  вдоль критической изохоры.

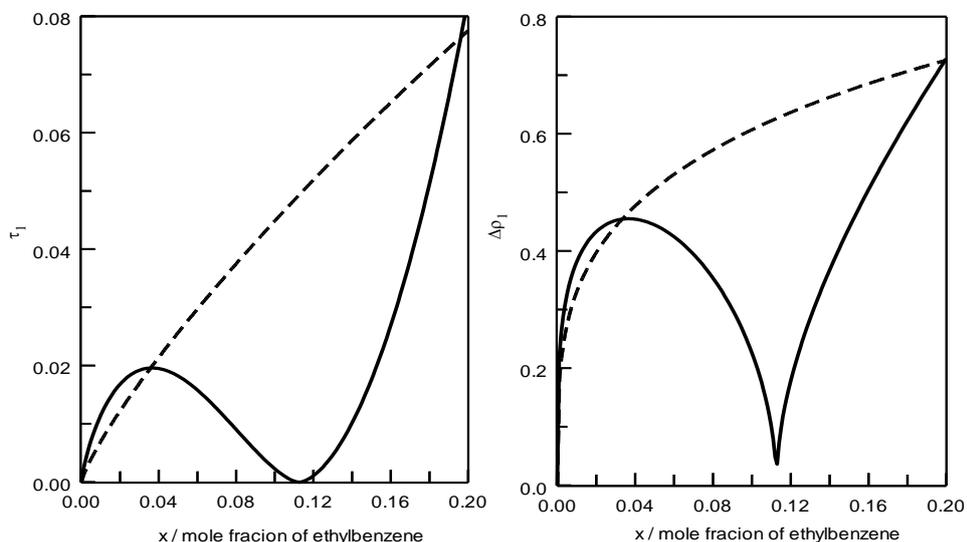


Рисунок 3.90 – Характеристические приведенные температура ( $T_{np}$ ) и плотность ( $\rho_{np}$ ) в зависимости от концентрации этилбензола вдоль критической изохоры и изотермы, соответственно, рассчитанные по уравнению (8) на основе принципа изоморфизма. Сплошная линия — этилбензол+СО<sub>2</sub>, пунктирная линия — этилбензол+С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>

Значения характеристической приведенной температуры ( $\tau_2$ ) и разницы плотностей ( $\Delta\rho_2$ ) в том месте, где имеет место ренормализация критического поведения слабо расходящихся свойств разбавленных бинарных смесей ( $x \rightarrow 0$ ), определены через начальный наклон критической кривой  $T_c - x$  [9].

$$K_2 = \frac{x(1-x)}{T_c(x)} \frac{dT_c}{dx}, \quad \tau_2 = \left[ A_0^+ \frac{K_2^2}{x(1-x)} \right]^{1/\alpha}, \quad \Delta\rho_2 = B_0 \tau_2^\beta. \quad (3.64)$$

С использованием уравнения (3.64) для кривой  $T_c - x$  были рассчитаны значения характеристической температуры ( $\tau_2$ ) и плотности ( $\Delta\rho_2$ ). Полученные значения  $\tau_2$  и  $\Delta\rho_2$  как функции зависимости от концентрации этилбензола изображены на рисунке 3.91.

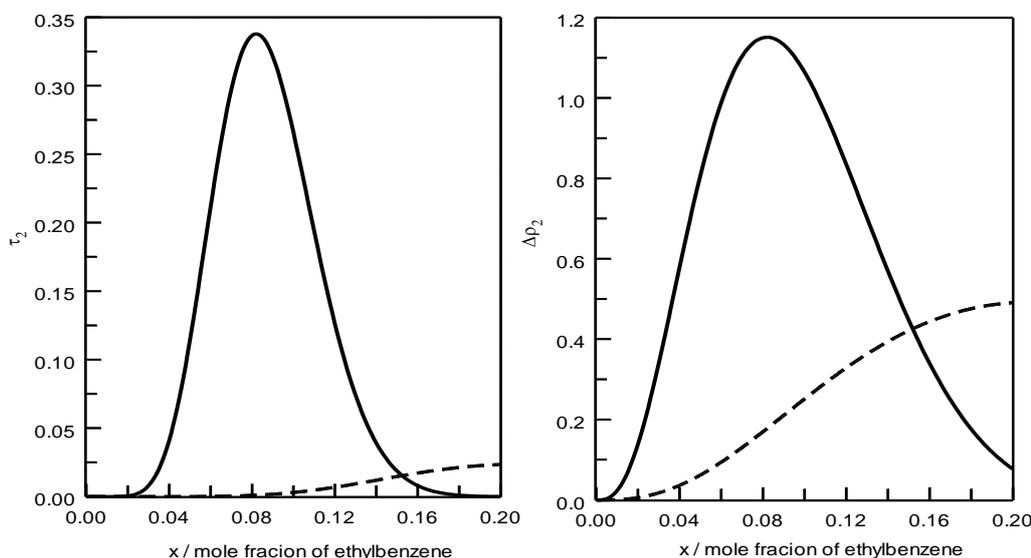


Рисунок 3.91 – Характеристические приведенные температура ( $T_{np}$ ) и плотность ( $\rho_{np}$ ) в зависимости от концентрации этилбензола вдоль критической изохоры и изотермы, соответственно, рассчитанные по уравнению (4.54) на основе принципа изоморфизма для слабосходящихся ( $C_{vx}$ ) свойств. Сплошная линия — этилбензол+CO<sub>2</sub>, пунктирная линия — этилбензол+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

Как следует из рисунка 3.91, при концентрациях между (0 и 0,025, разбавленный раствор) и (0,17 и 0,41) мольной доли этилбензола значение  $\tau_2$  практически равно нулю. Это означает, что изохорная теплоемкость смеси этилбензол+CO<sub>2</sub> в этом диапазоне концентраций вдоль критической изохоры

ведет себя как теплоемкость чистого флюида  $C_{VX} \propto \tau^{-\alpha}$ , в то время как в диапазоне концентраций (0,025 и 0,17) мольной доли проявляется ренормализация Фишера ( $C_{VX} \propto \tau^{\alpha/(1-\alpha)}$ ) критического поведения при температурах ниже  $\tau_2$ . Для смеси этилбензол+ $C_3H_8$  ренормализацию (поведение, похожее на смесь)  $C_{VX}$  можно наблюдать при концентрациях выше 0,1 мольной доли этилбензола, в то время как при значениях ниже 0,1 мольной доли изохорная теплоемкость смеси проявляет поведение, подобное чистым веществам,  $C_{VX} \propto \tau^{-\alpha}$ , при любых температурах вдоль критической изохоры.

### 3.2.3.7 Результаты расчета для системы «бензиламин + $C_3H_8$ »

Критические параметры смеси были определены путем измерения давления для каждой изотермы, при котором концентрации обеих фаз становились одинаковыми, что подтверждалось визуальным наблюдением исчезновения и появления мениска. Полученные значения критических параметров смеси приведены на рисунке 3.92 в проекциях  $T_c$ - $x$ ,  $P_c$ - $x$ , и  $T_c$ - $P_c$ .

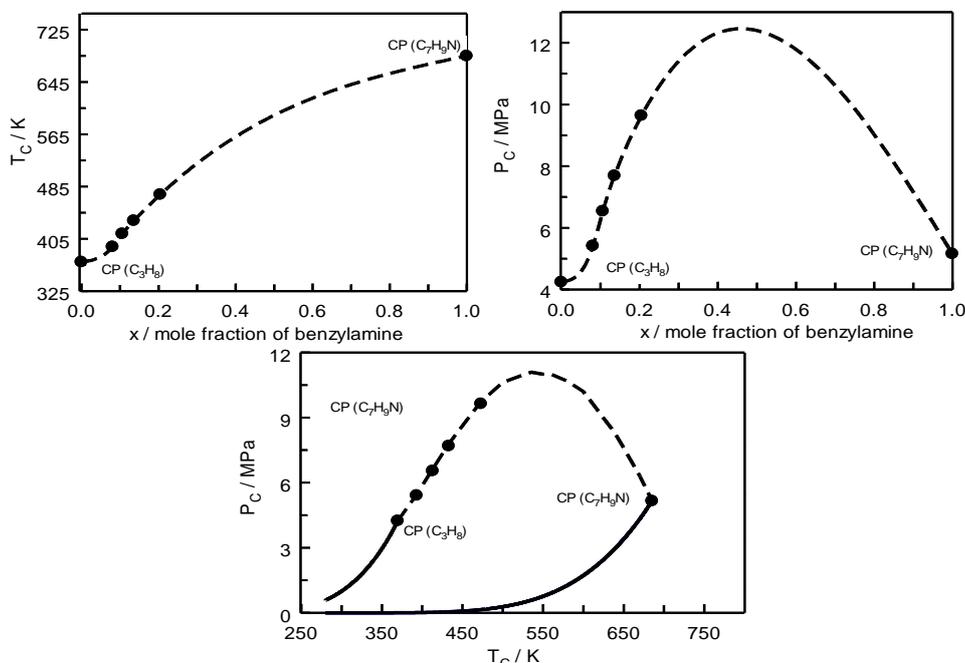


Рисунок 3.92 – Критические кривые жидкость + газ для смеси  $C_3H_8$  + бензиламин в проекциях  $T_c$ - $x$ ,  $P_c$ - $x$ , и  $P_c$ - $T_c$  полученные на основе текущих измерений

Форма критической кривой (Рис. 3.92) указывает на то, что смесь  $C_3H_8$  + бензиламин относится к Типу I или Типу II по классификации Конейненбурга и Скотта [190]. Фазовое поведение Типа I и Типа II очень похоже: в обоих случаях наблюдается непрерывная критическая кривая Ж-П, связывающая критические точки обоих чистых компонентов. К сожалению, данные о трехфазной кривой Ж-Ж-П и ВККТ для смеси  $C_3H_8$  + бензиламин отсутствуют, поэтому нет возможности точно определить тип фазовой диаграммы смеси.

### 3.2.3.8 Результаты расчета для системы «CO<sub>2</sub> + анилин»

Полученные значения критических параметров для смеси CO<sub>2</sub>+анилин изображены на рисунке 3.93 в проекции  $P_c - T_c$  вместе с кривой давления насыщенного пара чистых компонентов, рассчитанной по базовому уравнению состояния [217] для CO<sub>2</sub> и корреляцией давления насыщенного пара для анилина, выведенной Prasad и др. [208].

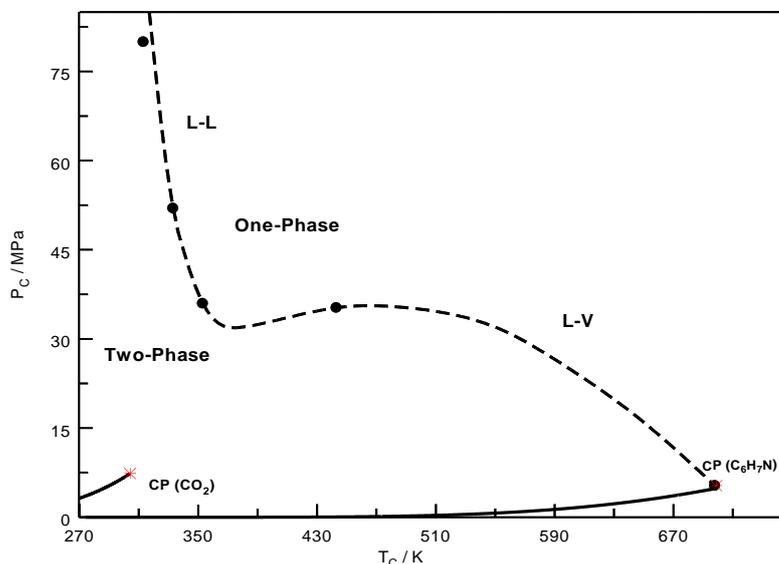


Рисунок 3.93 – Проекция  $P_c - T_c$  критической кривой смеси CO<sub>2</sub>+анилин. Символы - данные изотермических измерений фазового равновесия ( $PTxy$ ), полученные в рамках настоящей работы

Как видно из рисунка 3.93, бинарная смесь CO<sub>2</sub> + анилин принадлежит к типу III согласно известной классификации ван Конинбурга и Скотта [190].

Фазовое поведение III типа обычно наблюдается для бинарных смесей с большой несмешиваемостью, чем для систем II типа.

Полученные значения критических параметров смеси  $C_3H_8$  + анилин представлены в таблице 3.12 и изображены на рисунках 3.94 и 3.95 в проекциях  $P_{кр}$ - $x$ ,  $T_{кр}$ - $x$  и  $T_{кр}$ - $P_{кр}$ , соответственно.

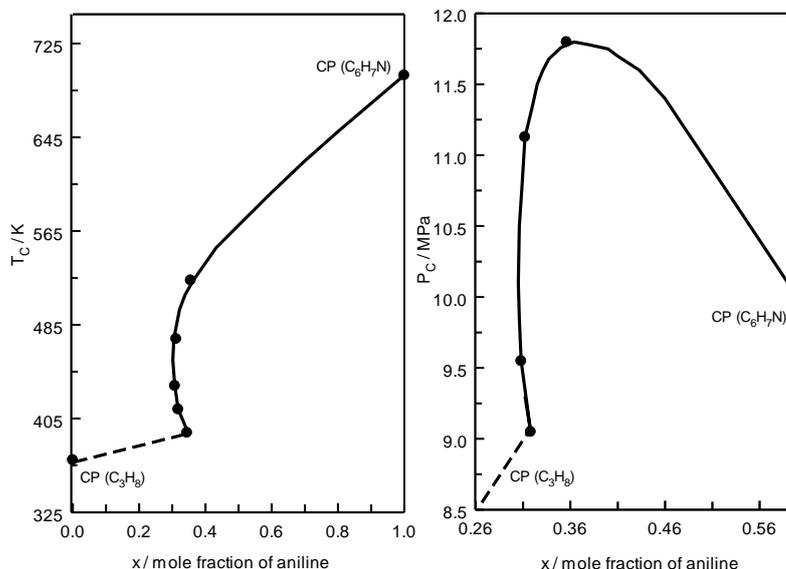


Рисунок 3.94 – Критические кривые смеси  $C_3H_8$  + анилин в проекциях  $T_{кр}$ - $x$  и  $P_{кр}$ - $x$ , полученные на основе измерений фазового равновесия. Символами обозначены данные по критической кривой, полученные в настоящей работе

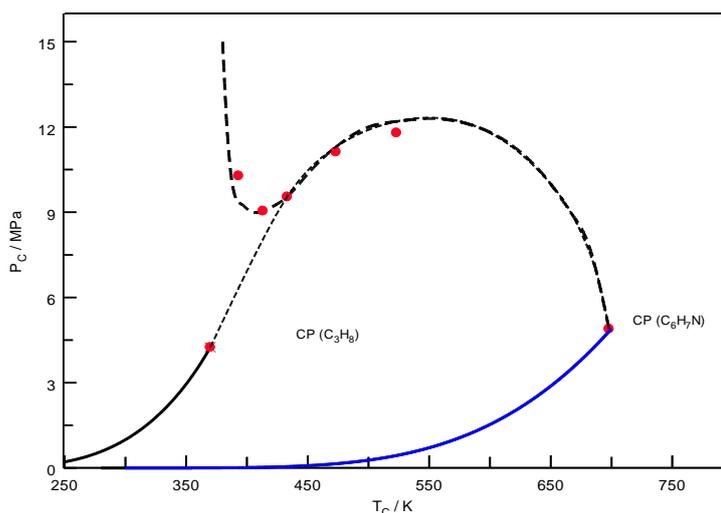


Рисунок 3.95– Критические кривые смеси  $C_3H_8$  + анилин в проекции  $P_{кр}$ - $T_{кр}$  вместе с кривыми давления насыщенного пара чистых компонентов

Как показано на рисунке 3.95, в проекции  $P_{кр}$ - $T_{кр}$  критическая линия смеси демонстрирует температурный минимум около 413,15 К, что типично

для фазовой диаграммы типа III согласно классификации ван Конингенбурга и Скотта [190]

### 3.2.3.9 Результаты расчета для систем «CO<sub>2</sub> - о-толуидин» и «пропан - о-толуидин»

Значения критических параметров смеси СК CO<sub>2</sub> + о-толуидин, полученные на основе настоящих измерений, представлены в таблице 3.12 и показаны на рисунке 4.96 и 4.97 в проекциях  $T_c$ - $x$ ,  $P_c$ - $x$ , и  $T_c$ - $P_c$  соответственно

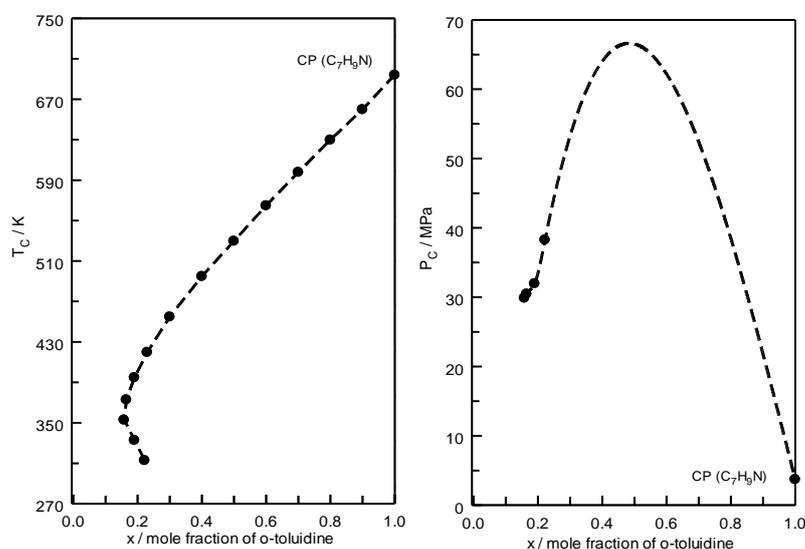


Рисунок 3.96 – Критические кривые жидкость-газ смеси CO<sub>2</sub> + о-толуидин в проекциях  $T_c$ - $x$  и  $P_c$ - $x$  полученные на основе настоящих измерений. Символами обозначены данные критической кривой

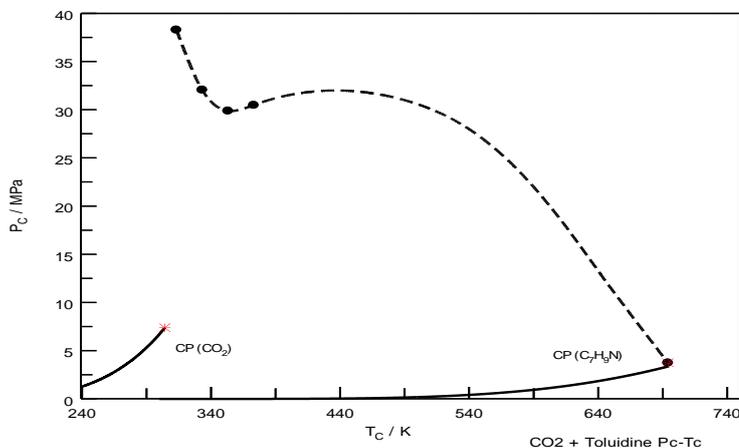


Рисунок 3.97– Критическая кривая смеси CO<sub>2</sub> + о-толуидин в проекции вместе с кривыми давления насыщенного пара чистых компонентов

Как показано на рисунке 4.97, проекция  $P_{кр}-T_{кр}$  критической линии смеси в плоскости демонстрирует минимум температуры около 340 К, что типично для фазовых диаграмм типа III согласно классификации ван и ван Конинсберга и Скотта [190].

Полученные на основе настоящих измерений фазового равновесия значения критических параметров смесей СК  $C_3H_8 + o$ -толуидин приведены в таблице 3.12 и показаны на рисунках 3.98 и 3.99 в проекциях  $T_c-x$ ,  $P_c-x$ , и  $T_c-P_c$

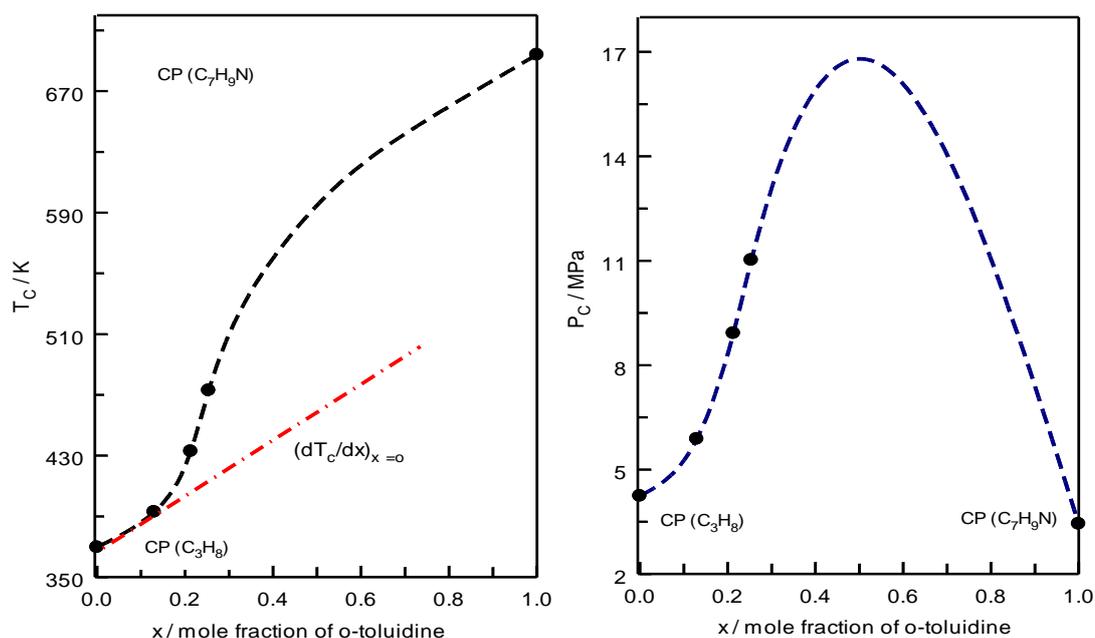


Рисунок 3.98– Проекция  $T_c-x$  and  $P_c-x$  критической кривой смеси  $C_3H_8 + o$ -толуидин, полученные на основе измерений фазового равновесия. Символами обозначены данные критической кривой. Красная штрих-пунктирная линия — начальный наклон ( $x_0$ ) критической кривой  $T_c-x$

Как видно из рисунка 3.99 проекция  $P_c-T_c$  критической кривой смеси  $C_3H_8 + o$ -толуидина непрерывно соединяет две критические точки чистых компонентов. Такое поведение критической кривой характерно для фазовой диаграммы Типа I по классификации ван Конейненбурга и Скотта [190].

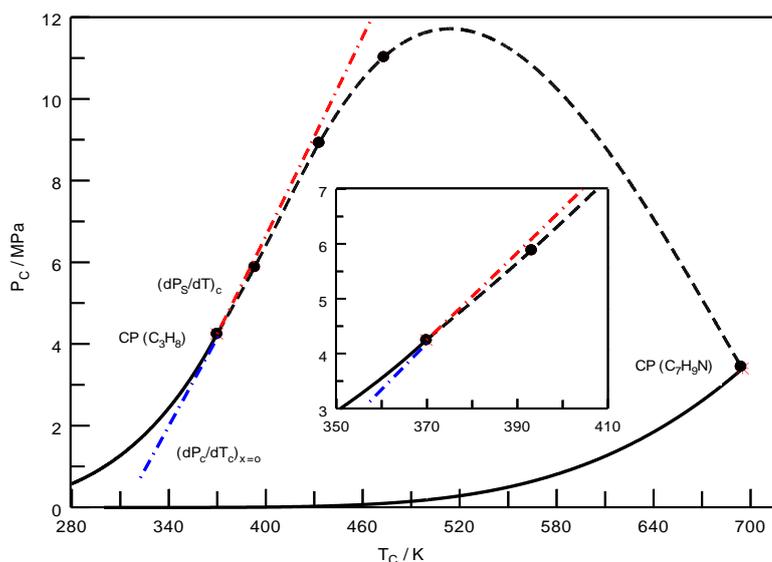


Рисунок 3.99 – Проекция  $P_c-T_c$  критической кривой смеси  $C_3H_8 + o$ -толуидин. Сплошными линиями обозначены кривые давления пара чистого  $C_3H_8$  [188] и  $o$ -толуидина [336]. Символами обозначены значения критических параметров, полученные из настоящих VLE измерений. \* — критическая точка чистых компонентов [188, 336]. Красная штрихпунктирная линия — критическая изохора чистого пропана [188]. Синяя штрихпунктирная линия — начальный наклон критической кривой  $P_c-T_c$  чистого растворителя  $C_3H_8$  [188]

Используя полученные данные по критической кривой для смеси  $C_3H_8 + o$ -толуидин (таблица 3.12), была проведена оценка значения параметра Кричевского  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^{\infty} = -9.225$  Для бинарной смеси  $C_3H_8 +$  этилбензол значение параметра Кричевского составляет  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^{\infty} = -15,49$  МПа [337]. Можно заметить, что для смеси  $C_3H_8 + o$ -толуидин  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^{\infty} < 0$  имеет отрицательное значение.

На рисунках 3.100 и 3.101 показаны критические аномалии полученных данных по парциальным  $(\bar{V}_2^{\infty}, \bar{H}_2^{\infty}, \bar{C}_{P2}^{\infty})$  свойствам разбавленной смеси  $C_3H_8 + o$ -толуидин вблизи критической точки чистого растворителя ( $C_3H_8$ ).

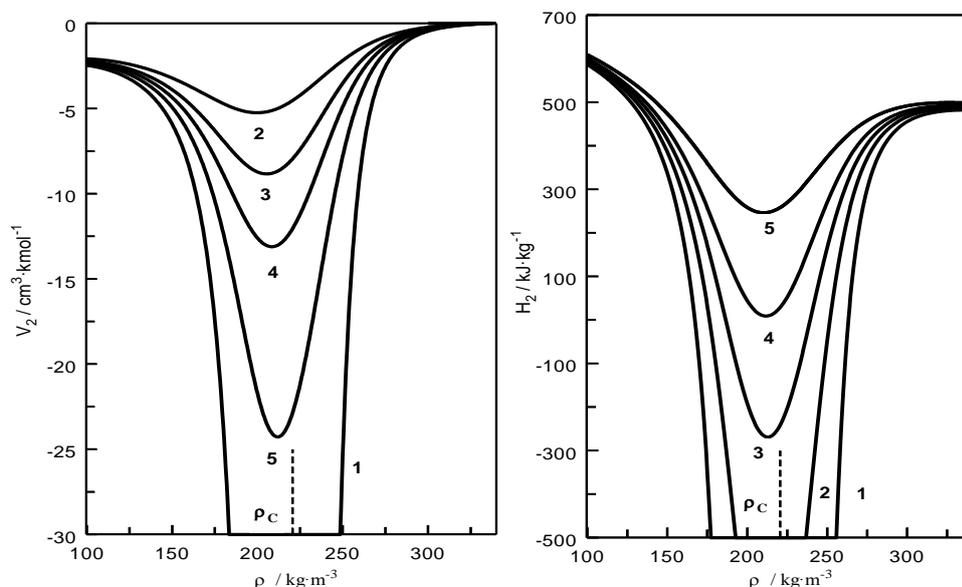


Рисунок 3.100 – Парциальный молярный объем  $\bar{V}_2^\infty$  (слева) и парциальная энтальпия  $\bar{H}_2^\infty$  (справа) растворенного вещества (о-толуидин): 1 — 369,89 К (критическая); 2 — 371,15 К; 3 — 372,15 К; 4 — 373,15 К; 5 — 375,15 К

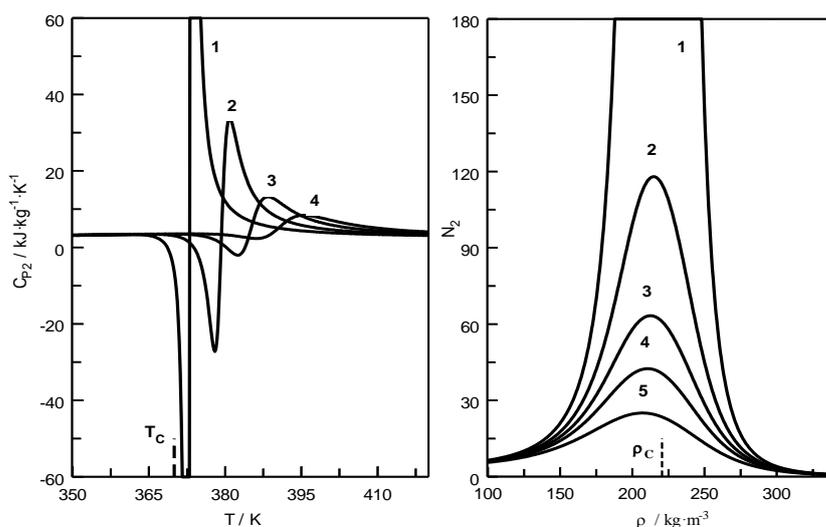


Рисунок 3.101 – Парциальная теплоемкость ( $\bar{C}_{p2}^\infty$ , слева) и структурные свойства (размер кластера  $N_{ex}^\infty$ , справа) разбавленной смеси  $C_3H_8$  + о-толуидин вблизи критической точки чистого пропана: Слева: 1 —  $P = 4,5$  МПа; 2 —  $P = 5,0$  МПа; 3 —  $P = 5,5$  МПа; 4 —  $P = 6,0$  МПа. Справа: 1 —  $T = 369,89$  К; 2 —  $T = 371,15$  К; 3 —  $T = 372,15$  К; 4 —  $T = 373,15$  К; 5 —  $T = 375,15$  К

### 3.2.3.10 Результаты расчета для системы «CO<sub>2</sub> + пиридин»

Измеренные  $PTxy$  (VLE) данные были использованы для оценки критических параметров смеси CO<sub>2</sub> + пиридин. Полученные значения данных

критической кривой для смеси  $\text{CO}_2$  + пиридин приведены в таблице 3.12 и изображены на рисунке 3.102.

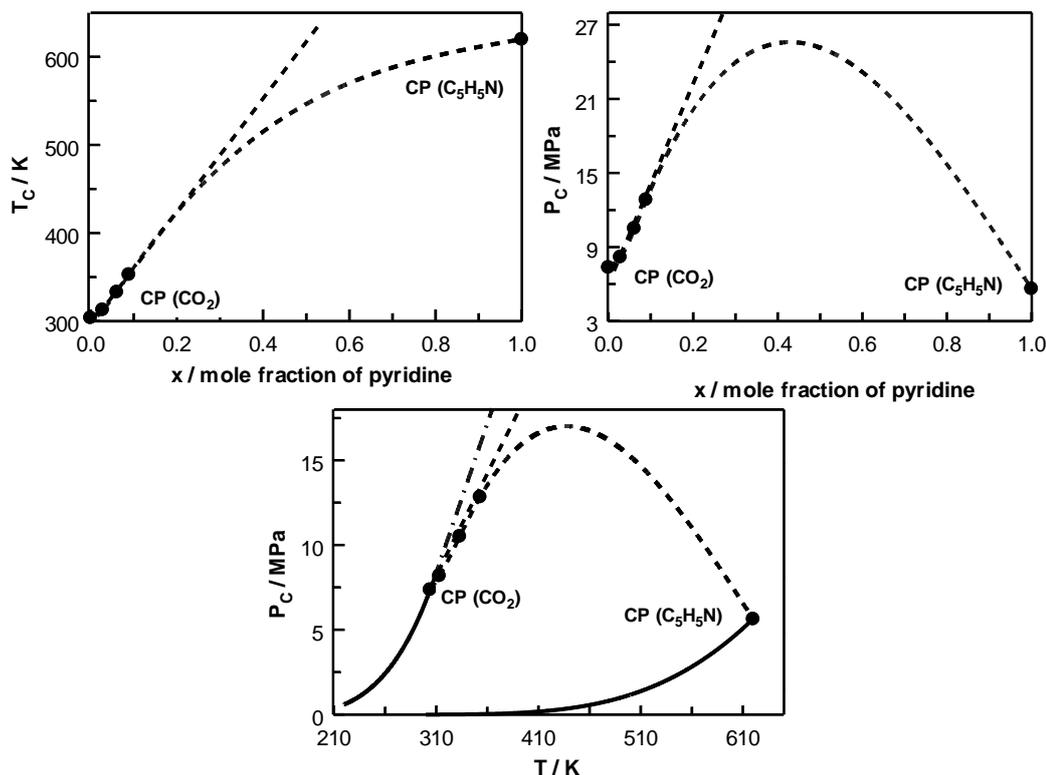


Рисунок 3.102 – Производные значения данных критической кривой бинарной смеси  $\text{CO}_2$ +пиридин в проекциях  $T_c - x$ ,  $P_c - x$ , и  $P_c - T_c$  вместе с кривыми давления паров для чистых компонентов

Эти данные вместе с наклоном кривой давления паров чистого растворителя

( $\text{CO}_2$ ) в критической точке  $\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{\text{схс}}^{\text{с}} = 0,1705 \text{ МПа} \cdot \text{К}^{-1}$  были использованы для расчета значений физического смысла (теоретически важного) параметра

Кричевского,  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_{c^v c}}^{\infty}$ , бинарной смеси  $\text{CO}_2$  + пиридин, который имеет строгие микроскопические основания [306-308]. Параметр Кричевского напрямую связан с радиальными функциями распределения  $g_{ij}(r)$ , или межмолекулярной потенциальной функцией  $\phi_{ij}(r, \sigma_{ij}, \varepsilon_{ij})$ , четко определенным образом [306-308].

Значение наклона кривой давления пара чистых растворителей ( $\text{CO}_2$ ) в критической точке составляет  $\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{\text{схс}}^{\text{с}} = 0,1705 \text{ МПа} \cdot \text{К}^{-1}$  (REFPROP [188]).

Начальные наклоны ( $x \rightarrow 0$ ) критических  $T_c - x$  и  $P_c - x$  кривых, оцененные из имеющихся экспериментальных данных VLE для бинарной смеси  $\text{CO}_2$ +пиридин, составляют  $\frac{dT_c}{dx} = 260,0263$  К,  $\frac{dP_c}{dx} = 21,5162$  МПа и  $\frac{dP_c}{dT_c} = 0,0827$  МПа·К<sup>-1</sup>. Поэтому, согласно уравнению Кричевского [295, 320], полученные значения параметра Кричевского с использованием экспериментальных значений  $\frac{dT_c}{dx}$ ,  $\frac{dP_c}{dx}$  и кривой давления пара чистого растворителя ( $\text{CO}_2$ ) в критической точке  $\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{\text{схс}}^c$ , составляют  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^\infty = -22,8183$  МПа. Поскольку наклон кривой давления пара в критической точке чистого  $\text{CO}_2$  выше начального наклона критической кривой в проекции  $P_c - T_c$ ,  $\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{\text{схс}}^c > \frac{dP_c}{dT_c}$  (рис. 3.102). Поэтому, как следует из уравнения Кричевского [295, 320, 337], параметр Кричевского для смеси  $\text{CO}_2 + \text{пиридин}$  отрицателен,  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^\infty < 0$  (так как  $\frac{dT_c}{dx} > 0$ ). Поэтому, согласно классификации Дебенедетти и Мохамеда [308], смесь  $\text{CO}_2 + \text{пиридин}$  относится к притягивающей смеси. Это означает, что парциальные молярные объемы,  $\bar{V}_2^\infty = \rho^{-1} \left[ K_T \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^\infty + 1 \right]$ , где  $\rho$  и  $K_T$  являются плотностью и изотермической сжимаемостью чистого растворителя ( $\text{CO}_2$  [188]), соответственно, а размеры кластеров ( $N_{\text{exc}}^\infty$ ,  $N_{\text{exc}}^\infty = -K_T \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^\infty \rightarrow +\infty$ ) расходятся как  $(-, +)$ , соответственно. Таким образом, все термодинамические (парциальные молярные свойства  $\bar{V}_2^\infty, \bar{H}_2^\infty, \bar{C}_{P2}^\infty$  и т.д.) и структурные (параметры микроструктуры разбавленных смесей, размер кластера,  $N_{\text{exc}}^\infty$ ) свойства бесконечно разбавленных смесей  $\text{CO}_2$ +пиридин вблизи критической точки чистого растворителя ( $\text{CO}_2$ ) могут быть описаны с использованием выведенного значения параметра Кричевского  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^\infty = -22,8183$  МПа и свойств чистого растворителя ( $\text{CO}_2$ ) (REFPROP [188]).

Как видно из результатов исследования фазовые диаграммы систем «н-тетрадекан-СО<sub>2</sub>», «н-тетрадекан-пропан/ н-бутан» [338], «октадекан - пропан/ н-бутан» [339], «тетракозан – пропан/ н-бутан», «гексадекан – пропан», «гексадекан - пропан/ н-бутан», «н-трикозан – пропан/ н-бутан», «бифенил – пропан/ н-бутан», «этилбензол – СО<sub>2</sub>», «этилбензол – пропан», «бензиламин – пропан», «о-толуидин – пропан», «пиридин – СО<sub>2</sub>» принадлежат к фазовому поведению I типа (по классификации Скотта и Коненбурга), тогда как бинарные системы «н-трикозан – СО<sub>2</sub>», «фенол – пропан», «анилин – СО<sub>2</sub>» [340], «анилин – пропан», «о-толуидин – СО<sub>2</sub>» относятся к 3 типу фазового поведения.

Таблица 3.12 - Обобщенные критические параметры и уравнения состояния для рассмотренных систем

Бинарные и тройные системы	Критические параметры			Уравнение состояния	$k_{ij}$
	T <sub>кр</sub>	P <sub>кр</sub>	x		
1	2	3	4	5	6
н-тетрадекан - СО <sub>2</sub>	313	10,39	0,957	CP-PC-SAFT	0,09
	333	15,16	0,946	PC-SAFT	0,12
	353	18,65	0,925	E-PPR78	0
н-тетрадекан - пропан/бутан	413	5,02	0,032		
	433	5,85	0,064		
	453	7,01	0,090		
октадекан - пропан/бутан	403	5,08	0,178		
	423	6,45	0,198		
	443	7,49	0,225		
гексадекан - пропан/бутан	403	4,48	0,021		
	423	5,62	0,036		
	443	6,47	0,111		
н-трикозан - СО <sub>2</sub>	323	34,02	0,060	PC-SAFT	0
	343	40,14	0,071		0,12
					0,158
	E-PPR78	0			
		0,073			
				0,085	

Продолжение таблицы 3.12

1	2	3	4	5	6
н-трикозан - пропан/бутан	403	5,41	0,101		
	423	6,61	0,121		
	443	7,72	0,185		
тетракозан - пропан/бутан	403	4,55	0,015		
	423	6,05	0,027		
	443	7,53	0,032		
фенол - пропан	383	14,35	0,330	CP-PC-SAFT	0,023
	403	12,12	0,400		
	423	11,00	0,430		
бифенил - пропан/бутан	403	4,25	0,051		
	423	5,55	0,060		
	443	6,80	0,090		
этилбензол - пропан	393	5,16	0,057	CP-PC-SAFT	0
	413	5,91	0,108	PC-SAFT	0
	433	6,51	0,162		
этилбензол - CO <sub>2</sub>	313	8,02	0,018	CP-PC-SAFT	0
	333	10,80	0,061	PC-SAFT	0
	353	13,26	0,101		
бензиламин - пропан	393	5,42	0,081	CP-PC-SAFT	0
	413	6,55	0,106	PC-SAFT	0
	433	7,70	0,136		
	473	9,65	0,205		
анилин - CO <sub>2</sub>	313	80,09	0,308	PC-SAFT	0,07856
	333	50,23	0,311	PR	0,08000
	353	38,21	0,295		
	443	36,06	0,281		
анилин - пропан	393	10,29	0,345	PC-SAFT	0
	413	9,05	0,318	PR	0
	433	9,55	0,308		
	473	11,13	0,312		
	523	11,80	0,356		
толуидин - CO <sub>2</sub>	313	38,30	0,222	PR	0,2549
	333	32,07	0,190	PC-SAFT	0,1
	353	29,90	0,158		
	373	30,50	0,165		
о-толуидин - пропан	393	5,89	0,131	CP-PC-SAFT	0
	433	8,90	0,213	mg-SAFT	0
	473	11,03	0,254		
пиридин - CO <sub>2</sub>	313	8,20	0,028	E-PR78	0
	333	10,52	0,061		0,022
	353	12,85	0,089		

### 3.3 Реализация СКФ экстракционного метода выделения углеводородов из АСПО

В настоящем разделе рассматривается влияние различных экстрагентов, а также режимных параметров на эффективность процесса СКФ экстракции асфальтосмолопарафиновых отложений. Также приводятся результаты исследования кинетики процесса [341].

Для выявления наиболее подходящего экстрагента были проведены исследования процесса экстракции АСПО с использованием различных растворителей: диоксид углерода  $\text{CO}_2$ , гексан  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , смесь пропан/н-бутан  $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ . Корректность сравнения обеспечивалась за счет идентичных значений приведенных параметров ( $\pi = P/P_k = 2,3$ ;  $\tau = T/T_k = 1,12$ ) согласно закону соответственных состояний.

Результаты сравнения в виде зависимости выхода растворенной части АСПО от количества экстрагента приведены на рисунке 3.103.

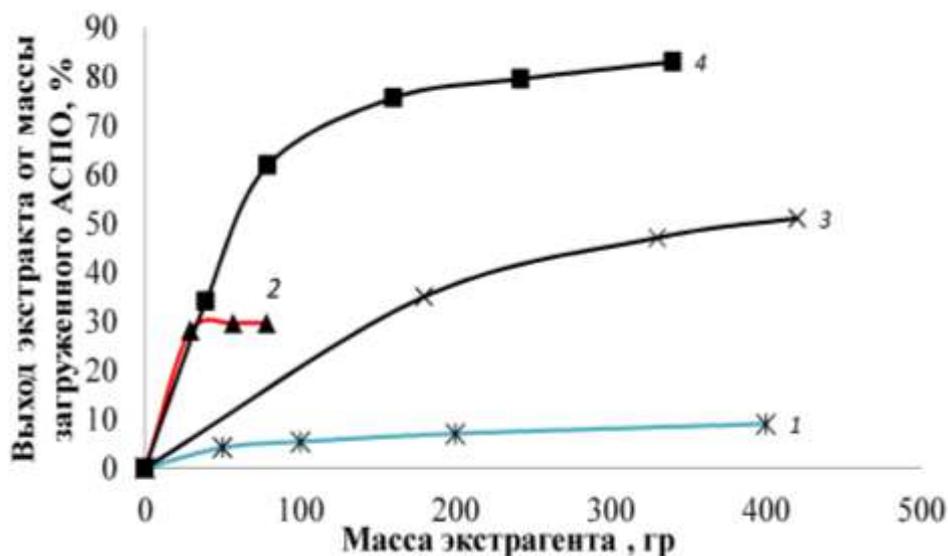


Рисунок 3.103 - Зависимость выхода экстракта в процентах исходной массы АСПО от массы экстрагента: 1 –  $\text{CO}_2$  ( $T=308$  К;  $P=16,5$  МПа); 2 – гексан ( $T=373$  К;  $P=4$  МПа); 3 - пропан/бутан ( $T=373$  К;  $P=4$  МПа); 4 - пропан/бутан ( $T=403$  К;  $P=10$  МПа)

Представленные результаты четко определяют экстрагент с наилучшей эффективностью, которым оказалась смесь пропан/бутан при сверхкритических параметрах (линия 4 на рис. 3.103), значительно превышая эффективность

остальных исследованных экстрагентов: двукратно относительно этой же самой смеси в жидкофазном состоянии (линия 3 на рис. 3.103); трехкратно относительно жидкофазной экстракции гексаном ( линия 2 на рис. 3.103); практически девятикратно относительно экстракции сверхкритическим диоксидом углерода (линия 1 на рис. 3.103). Подобное распределение подтверждает приведенные ранее теоретические предположения.

Предпочтительность применения в процессах экстракции ароматических углеводородов именно пропан/бутановой смеси в сверхкритических условиях перед СК диоксидом углерода была ранее подтверждена на примере процесса экстракции материала пропитки железнодорожных шпал. Замена экстрагента в данном случае поспособствовала требуемому изменению фазового поведения компонентов пропиточной смеси [342].

При обработке асфальтосмолопарафиновых отложений сверхкритическим флюидным растворителем происходит избирательное извлечение углеводородных компонентов. Растворению подвергаются преимущественно парафиновые соединения и ароматические углеводороды, которые составляют основную матрицу отложений. В результате этого процесса происходит кардинальное изменение морфологической структуры обрабатываемого материала.

После экстракции сверхкритическим пропан-бутановым растворителем нерастворенные компоненты, включающие асфальтены, механические примеси и сернистые соединения, полностью теряют первоначальную структуру. Вместо плотных сцементированных отложений образуется мелкодисперсный порошкообразный материал с рыхлой структурой. Такая трансформация объясняется разрушением углеводородного каркаса, который изначально связывал все компоненты отложений в единую массу. Образовавшийся порошок не обладает адгезионными свойствами и может быть легко удален простой продувкой газовым потоком без применения механических методов очистки.

Определив экстрагент с наилучшей способностью к экстрагированию компонентов асфальтосмолопарафиновых отложений, дальнейшее развитие

исследования в этом направлении состоит в определении наилучших с точки зрения эффективности процесса режимных параметров (температуры и давления). Для решения этой задачи было проведено экспериментальное исследование процесса экстрагирования компонентов АСПО с помощью смеси пропан/бутан в широком диапазоне изменения параметров состояния, результаты которого приведены на рисунках 3.104.

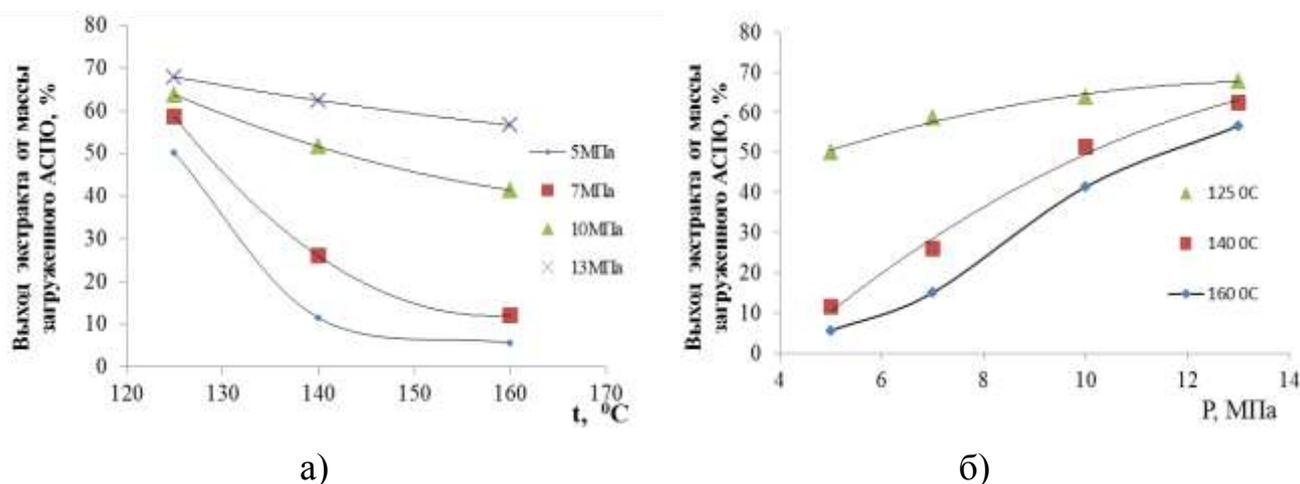


Рисунок 3.104 - Зависимость выхода углеводородов из АСПО в процессе СКФ пропан/бутановой экстракции от температуры (а) и от давления (б)

Зависимости, представленные на рисунках 4.104 и 4.105, несмотря на то, что АСПО является сложной многокомпонентной смесью, имеют закономерности схожие с закономерностями, характерными для чистых веществ: выход углеводородов растет с увеличением давления процесса; при низких значениях давления растворяющая способность экстрагента сильно снижается по мере увеличения температуры; далее при увеличении значений давления снижение растворяющей способности с ростом температуры замедляется; наконец при достижения определенных значений давления растворяющая способность с ростом температуры начинает увеличиваться. В качестве примера можно привести растворимость нафталина в сверхкритическом диоксиде углерода [343] (рисунок 3.105).

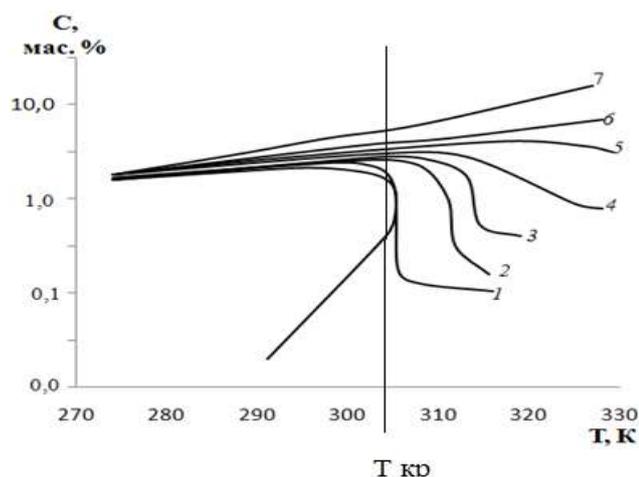


Рисунок 3.105 - Зависимость выхода экстракта в процессе экстрагирования нафталина жидким, суб- и сверхкритическим  $\text{CO}_2$  [343]: линии 1-3 - область относительно низких давлений (7, 8 и 9 МПа, соответственно); линии 4, 5 - область средних давлений (10, 11 МПа, соответственно); линии 6, 7 - область относительно высоких давлений (15, 30 МПа, соответственно).

Дальнейший этап развития исследования предполагает формирование математической модели процесса, обеспечивающей возможность его перехода к пилотным и промышленным масштабам. А также распространить технологию на любые нефтяные месторождения, характеризующиеся различными характеристиками скважин, такими как глубина, температура, диаметры и тд. Необходимым условием построения такой модели является наличие данных о скорости и механизмах протекания процесса. Для получения такой информации было проведено исследование кинетики рассматриваемого процесса при различных значениях температуры и давления, результаты которого приведены на рисунках 3.106. Масса образца АСПО составляла 300 г, а расход пропан/бутановой смеси - 10 г/мин.

Анализируя полученные результаты исследования кинетики, можно сделать следующие выводы:

- увеличение расхода экстрагента ведет к увеличению выхода углеводородов из АСПО: при равном соотношении массы экстрагента к массе исходного образца выход экстракта составляет около 40-70%, а при соотношениях близких к 1,9:1 углеводороды извлекаются практически полностью;

- длительность процесса равном соотношении составляет полчаса, а при соотношении 1,9:1 - 1 час.

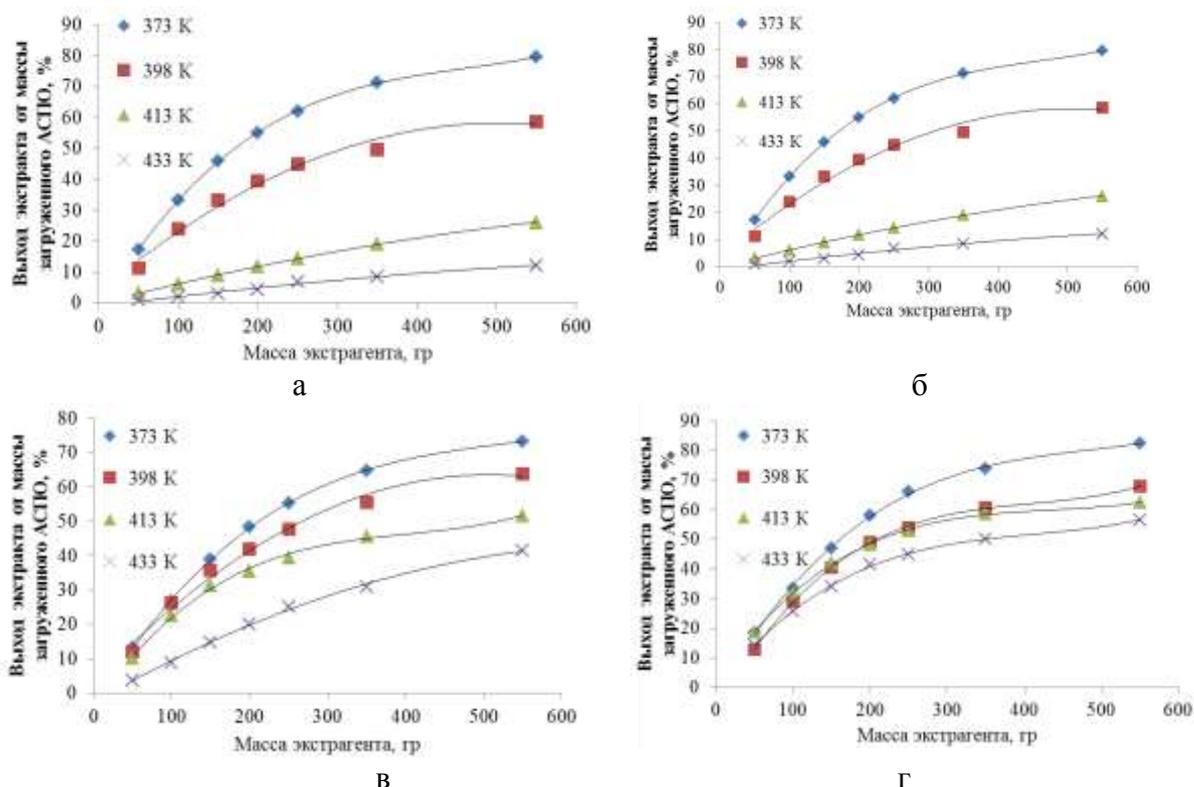


Рисунок 3.106 – Кинетика выхода углеводородов из АСПО от массы пропущенного экстрагента в процессе СКФ пропан/бутановой экстракции от давления: а)  $P = 5$  МПа; б)  $P = 7$  МПа; в)  $P = 10$  МПа; г)  $P = 13$  МПа

Механические свойства и структура АСПО после проведения процесса СКФ экстракции претерпели значительные изменения: нерастворившиеся компоненты отложений (асфальтены, сера и различные примеси) представляют собой теперь легко разрушаемую структуру, легко удаляемую продувкой.

Вышеописанные результаты демонстрируют высокую эффективность процесса экстракции асфальтосмолопарафиновых отложений пропан/бутановой смесью при СК параметрах. Полученные в рамках настоящего исследования данные по кинетике процесса в совокупности с данными по широкому диапазону режимных параметров могут послужить фундаментом энерго-ресурсосберегающей технологии очистки устья нефтяных скважин от АСПО, имеющую большие перспективы для нефтедобывающей отрасли.

### 3.4 Вязкость и плотность АСПО

#### 3.4.1 Плотность АСПО

Плотность асфальтосмолопарафиновых отложений определялась с высокой точностью двумя независимыми методами: пикнометрическим и методом гидростатического взвешивания (МГВ), обеспечивающими погрешность измерений в диапазоне от 0,01% до 0,3% [344]. Эксперименты проводились в широком температурном интервале - от температуры застывания образцов (~329 К) до 404 К при постоянном атмосферном давлении 101,2 кПа.

Полученные экспериментальные данные демонстрируют практически линейную зависимость плотности от температуры. В таблице 3.13 представлены результаты измерений, где в диапазоне 329-366 К использовался пикнометрический метод, а при более высоких температурах (353-404 К) - метод гидростатического взвешивания. На рисунке 3.107 эти данные визуализированы в виде температурной зависимости.

Таблица 3.13 – Экспериментальные плотности АСПО при атмосферном давлении в зависимости от температуры с использованием пикнометрического и МГВ

$T$	$\rho$	$T$	$\rho$
	Пикнометр		МГВ
329,14	891,15	353,21	876,59
338,15	886,36	356,63	874,53
343,15	882,46	361,28	871,70
348,15	880,05	365,94	868,84
353,15	876,77	370,62	866,00
358,15	872,13	375,32	863,13
363,15	868,80	379,09	860,83
365,94	867,00	380,03	860,26
-	-	380,98	359,68
-	-	384,77	857,37
-	-	389,52	854,48
-	-	394,28	851,58
-	-	399,07	848,66
-	-	403,87	845,74

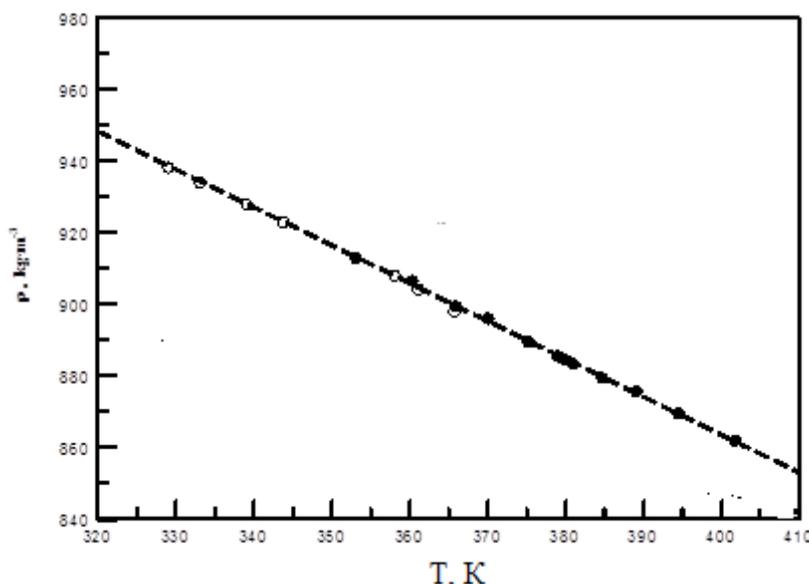


Рисунок 3.107 - Зависимость плотности образца АСПО от температуры:

○-пикнометр; ●- МГВ; Пунктирные линии рассчитаны по уравнению корреляции (3.68)

Для количественного описания полученных результатов была предложена простая линейная корреляция (уравнение 4.68), которая с высокой точностью (AAD = 0,008%) описывает экспериментальные данные:

$$\rho_0(T) = a_0 + a_1 T \quad (3.68)$$

где  $T$  - температура в К,  $\rho_0$  - плотность в  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ .

Таблица 3.14 - Оптимальные значения коэффициентов подгонки уравнения корреляции плотности (уравнение 3.68) образцов АСПО

Образец	$a_0$	$a_1$	AAD (%)
АСПО	1286.7997	-1.0578	0.008

Сравнение результатов двух методов показало, что в низкотемпературной области (ниже 365 К) расхождения между методами не превышают 0,01%, что свидетельствует о хорошей согласованности методов. При температурах выше 365 К наблюдается увеличение расхождений до 0,2%, причем пикнометрический метод дает несколько заниженные значения по сравнению с МГВ. Этот эффект объясняется частичным испарением влаги из образцов,

выделением растворенных газов при нагревании и изменением структуры образцов при повышенных температурах.

Мы приписываем это отклонение выделению летучих веществ и растворению некоторых компонентов АСПО, которое, как известно, происходит при термической обработке (при высоких температурах, около точки кипения чистой воды), и поэтому имеет тенденцию к небольшому изменению плотности. Разложение сложной неупорядоченной макромолекулярной структуры (отдельных функциональных групп) сырой нефти является результатом изменения температурного поведения плотности при высоких температурах. Пикнометрический метод уменьшает испарение воды путем герметизации закрытой крышки пикнометра. В методе МГВ открытая измерительная ячейка использовалась в атмосфере без давления. Содержание воды в образцах после измерения было ниже, чем раньше. Температурный диапазон применимости пикнометрического метода очень ограничен. Из-за сложности состава и структуры тяжелых нефтей измерения плотности осложняются физическими и химическими процессами, происходящими в системах при нагревании. Это приводит к несоответствиям между различными методами, используемыми для измерения одних и тех же образцов.

Поскольку теплофизические свойства сырой нефти различаются от региона к региону в зависимости от местоположения месторождения, модели прогнозирования (модели корреляции) должны основываться на знании ключевых параметров (компонентов), которые характеризуют нефть и определяют свойства. Поскольку сырая нефть представляет собой сложную смесь из нескольких сотен компонентов, моделирование ее свойств с использованием модели смеси с уравнениями для всех компонентов в смеси не является практическим решением. Модели прогнозирования термодинамических свойств сырой нефти должны основываться на использовании только основных характеристик сырой нефти, которые определяют ее свойства. Большинство доступных прогностических моделей основаны на плотности API. Наиболее известные модели корреляции для

теплофизических свойств сырой нефти являются функцией температуры пласта, давления, плотности АРІ и молекулярной массы.

### 3.4.2 Вязкость АСПО

Экспериментальное изучение вязкости образцов асфальтосмолопарафиновых отложений проводилось при атмосферном давлении 101,5 кПа в температурном диапазоне от 333 до 386 К. Для измерений применялась усовершенствованная методика падающего груза (МПГ), дополненная контрольными испытаниями на ротационном вискозиметре Брукфильда (модели DV-II+PRO и LVD-II+PRO) для верификации полученных результатов.

Анализ экспериментальных данных (таблица 3.15, рисунок 3.108) выявил характерные особенности реологического поведения АСПО. В начальном температурном интервале (330-386 К) наблюдается резкое снижение вязкости - практически четырехкратное уменьшение показателей при нагреве. В высокотемпературной области скорость изменения вязкости существенно снижается, демонстрируя асимптотическое приближение к предельным значениям ( $\eta \rightarrow \eta_{\infty}$ ).

Таблица 3.15 - Измеренные вязкости ( $\eta$ ) АСПО при атмосферном давлении (101,5 кПа) в зависимости от температуры (Т)

$T$ (К)	$\eta$ / (МПа·с)	$T$ (К)	$\eta$ / (МПа·с)
	Брукфильд		МПГ
333,15	216,00	343,17	172,07
338,16	200,56	348,34	150,58
343,17	169,30	353,21	138,04
348,15	151,00	356,63	121,73
353,15	138,04	365,94	95,30
358,13	116,14	369,47	80,37
368,48	83,19	375,32	64,93
373,83	68,45	380,09	54,75
378,57	59,78	385,32	46,82

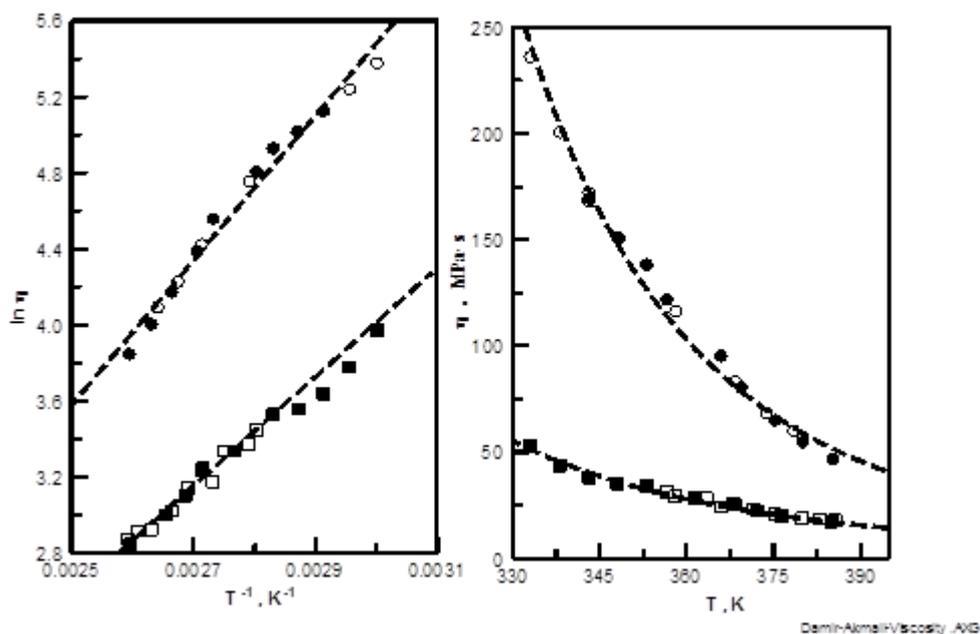


Рисунок 3.108 - Зависимость  $\ln \eta = f(T_r)$  ●- вискозиметр Брукфильда; ○- метод падающего груза

Зависимость измеренных вязкостей от плотности, определенная с использованием уравнения корреляции (3.68) для плотности и данных измеренной вязкости, изображена на рисунке 3.109. Данные измеренной динамической вязкости вместе с текущими экспериментальными плотностями можно использовать для расчета данных кинематической вязкости для тех же образцов нефти.

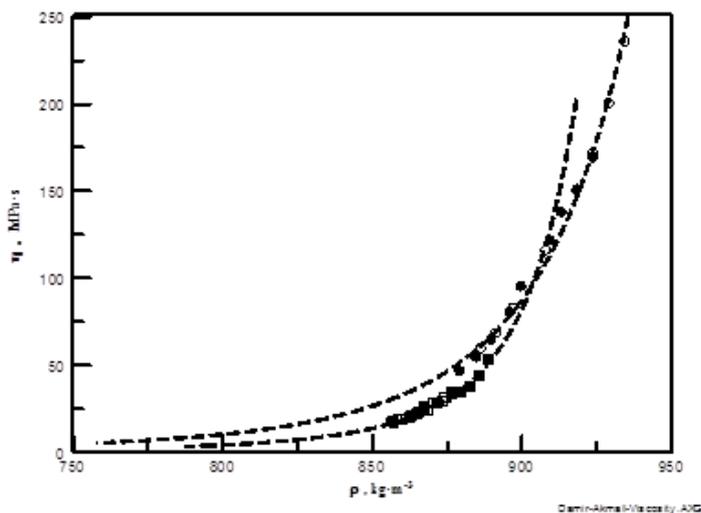


Рисунок 4.109 - Вязкость АСПО как функция плотности при атмосферном давлении (101,5 кПа)

На рисунке 3.110 показаны текущие измеренные данные вязкости АСПО вместе со значениями, рассчитанными с помощью доступных прогностических моделей. Как можно видеть, согласие является только качественным. Применение существующих прогностических корреляций вязкости к сырой нефти из разных мест расположения нефтяных месторождений приводит к значительным ошибкам. Эти отклонения объясняются разницей в асфальтовых и парафиновых нефтях и/или смешанной природой нефтей [345]. Существует множество корреляционных моделей для вязкости сырой нефти, основанных на измеренных данных из разных частей света. Однако прогнозирование вязкости тяжелой нефти ограничено при высоких температурах, поскольку существуют очень ограниченные данные о вязкости для тяжелой нефти при температуре выше температуры пласта. Поэтому необходимы более надежные модели для точного прогнозирования вязкости сырой нефти с различной плотностью API из разных мест по всему миру. Такие модели должны основываться на надежных экспериментальных данных о вязкости для сырой нефти из разных регионов и с различной плотностью API.

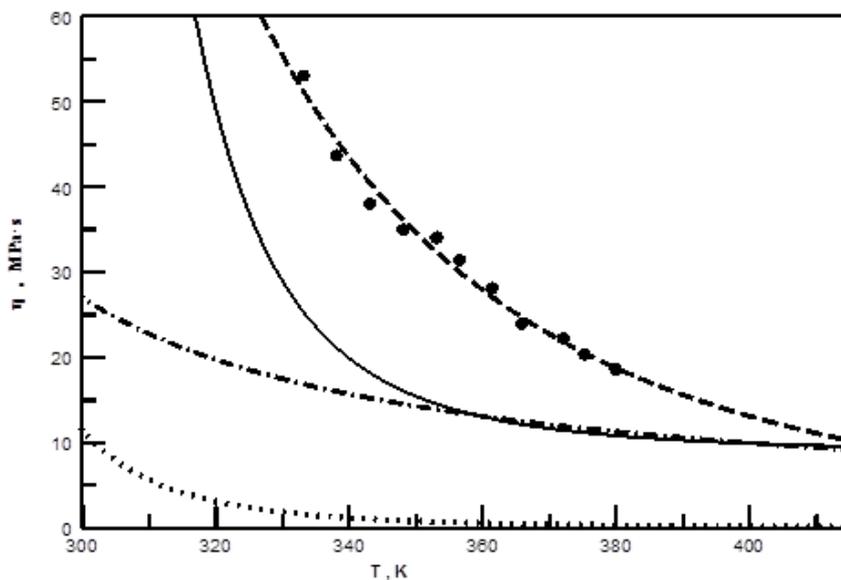


Рисунок 3.110 - Графическое сравнение текущих данных вязкости АСПО со значениями, предсказанными корреляцией, предложенной другими авторами. ●-эксперим. данные наст. раб.; линии – расчетные значения: сплошная линия [346]; пунктирная линия (наст. раб. Ур. 3.69); штрихпунктирная линия [347]; Пунктирная линия [348]

Для научных и практических приложений теоретически обоснованные корреляционные модели представляют особый интерес. Такие модели улучшают предсказательную способность корреляций и обладают надежной способностью экстраполяции. Однако теоретические значимые параметры моделей должны определяться на основе надежных экспериментальных данных, т. е. разрабатываться на основе измеренных данных и теоретических предложений. Текущие измеренные данные вязкости для образцов АСПО использовались для разработки корреляций на основе моделей Аррениуса-Андрате и Фогеля-Таммана-Фулчера (VTW) [349-351]. На рисунке 3.110 (слева) показаны измеренные данные вязкости для образцов АСПО в сравнении с проекциями (график Аррениуса). Кривые для обоих образцов очень близки к прямой линии, как следует из исходного линейного соотношения Аррениуса-Андрате [352].

$$\eta(T) = b_0 \exp\left(\frac{b_1}{T}\right) \quad \text{или} \quad \ln \eta(T) = \ln b_0 + \frac{b_1}{T}, \quad (3.69)$$

где  $\eta$  - вязкость (мПа·с),  $\eta = \eta_\infty$  при пределе высокой температуры ( $T \rightarrow \infty$ , т.е. вязкость системы в парообразном состоянии);  $b_1 = \Delta H/R$  (вязкость энергия Аррениуса или энергия активации вязкости потока, энтальпия активации, связанная с энтальпией испарения) - наклон графика Аррениуса,  $\ln \eta$  vs  $T^{-1}$  - энергия активации потока, где  $T$  выражено в К. Энергия активации потока  $E_a$  и параметр  $\ln b_0$  могут быть напрямую рассчитаны из наклона и пересечения прямой линии с помощью функции соотношения Аррениуса (уравнение 4.69). Отсечения и наклоны линейного графика Аррениуса ( $\ln \eta$  vs  $T^{-1}$ ) являются энергией активации потока  $E_a$  и параметром  $\ln b_0$ , соответственно. Это уравнение успешно использовалось ранее многими авторами для представления температурной зависимости экспериментальных данных вязкости для различных типов молекулярных жидкостей и жидких смесей. Уравнение (3.69) было подогнано к текущим экспериментальным данным вязкости АСПО. Полученные оптимальные значения параметров подгонки Аррениуса приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 - Оптимальные значения коэффициентов подгонки уравнений корреляции вязкости (уравнения 3.69 и 3.70) для образцов АСПО

Образец	Уравнение вязкости (4.69), линейная модель Аррениуса-Андраде			
	$\ln b_0$	$b_1$	AAD (%)	
АСПО	-5.918944	3799.6735	3.3	
Образец	Уравнение вязкости (4.70), Фогеля-Таммана- Фулчера (VTW)			
	$\ln b_0$	$b_1$	$T_0$	AAD (%)
АСПО	-2.77384	2132.46954	73.27	2.9

Как показано в таблице 3.16, расхождение (AAD) между измеренными и рассчитанными по обоим уравнениям корреляций (3.69) и (3.70) находится в пределах (3,3 и 2,4) % соответственно, т. е. линейная модель Аррениуса-Андраде (Уравнение (3.69)) показывает большие отклонения от измеренных данных вязкости (AAD = 3,3 %), в то время как модель VTF (Уравнение 3.70) дает приемлемое согласие в пределах AAD (2,4 и 2,9 %). Модель VTF лучше всего описывает измеренные данные вязкости при низких температурах (вблизи температуры стеклования,  $T_g$ ), где наблюдаются резкие увеличения вязкости. VTF является модифицированной моделью уравнения Аррениуса для точного представления низкотемпературного поведения вязкости. Текущие измеренные вязкости тяжелой сырой нефти были подогнаны к модели VTF

$$\eta(T) = b_0 \exp\left(\frac{b_1}{T - T_0}\right) \quad \text{или} \quad \ln \eta(T) = \ln b_0 + \frac{b_1}{T - T_0}, \quad (3.70)$$

где оптимальные значения параметров VTF для АСПО приведены в Таблице 4.26 вместе с AAD между измеренными и расчетными данными. Как можно заметить, модельное уравнение VTF (4.70) представляет гораздо лучшие измеренные значения вязкости АСПО, чем исходное линейное уравнение Аррениуса-Андраде (3.69) (AAD = 2,4 - 2,9 %).

### Выводы по 3 главе

1. Анализ компонентного состава асфальтосмолопарафиновых отложений показал, что их углеводородная матрица преимущественно состоит из соединений парафинового и ароматического рядов. Это открывает новые перспективы для разработки эффективных методов сверхкритической флюидной экстракции, но одновременно выявляет существенный дефицит данных по фазовым равновесиям в соответствующих бинарных и многокомпонентных системах. Для восполнения этого пробела было проведено масштабное экспериментальное и теоретическое исследование, охватившее как простейшие бинарные системы "компонент АСПО - растворитель", так и более сложные тройные системы с участием смесей растворителей.

2. Определены критические параметры и типы фазового поведения для бинарных и тройных систем, где один из компонентов — тяжелые углеводороды, а второй — потенциальные сверхкритические флюидные экстрагенты ( $\text{CO}_2$ , пропан, бутан). Обнаружено, что в ряде случаев замена  $\text{CO}_2$  на пропан или пропан-бутановую смесь позволяет изменить тип фазового поведения с третьего на первую, что существенно влияет на характер экстракции. В случаях, когда тип фазового поведения остается неизменным, критические параметры для  $\text{CO}_2$  значительно превышают аналогичные значения для пропана.

3. В рамках исследования процесса сверхкритической флюидной экстракции углеводородов из асфальтено-смолисто-парафиновых отложений были проанализированы перспективы применения n-алканов в качестве экстрагентов. Установлено, что для успешного проведения СКФ экстракции необходимо создать систему первого типа, состоящую из компонента АСПО и экстрагента. Знание фазовых равновесий является ключевым фактором для эффективной реализации СКФ экстракции в оптимальных термодинамических условиях.

4. Обнаружена линейная температурная зависимость плотности в экспериментальном диапазоне температур. Линейные модели Аррениуса и VTF

были использованы для представления измеренных значений вязкости образцов АСПО. Выявлено, что исходная линейная модель Аррениуса не смогла точно представить измеренные вязкости для образцов АСПО в низкотемпературном диапазоне (вблизи температуры стеклования), где наблюдается быстрое увеличение вязкости. Низкотемпературное поведение вязкости образцов сырой тяжелой нефти может быть точно представлено моделью VFT с тремя подгоночными и теоретическими значимыми параметрами. Экспериментальные данные вязкости сырой тяжелой нефти были наилучшим образом представлены моделью VTF.

## **Глава 4 Исследование термодинамических основ процесса диспергирования веществ и материалов с использованием метода СКФ антирастворителя**

Смешивание полимеров - отличный способ получения новых полимерных материалов, сочетающих в себе превосходные свойства чистых компонентов. Материалы на основе полимерных смесей с улучшенными свойствами находят все большее применение в автомобильной, электротехнической и электронной промышленности, упаковочной, строительной и бытовой и т.д. Большинство полимерных смесей полностью не смешиваются. Они имеют резкую границу раздела, и адгезия между обеими фазами смеси низкая; следовательно, эти смеси бесполезны без совместимости [353].

Традиционные методы смешения полимеров, осуществляемые в вязкотекучей фазе с использованием экструдеров различного типа [354, 355], основаны на формировании специфических структурных образований под действием сдвиговых деформаций с последующим охлаждением композиций до рабочих температур [356]. Однако современные тенденции в полимерной технологии демонстрируют растущий интерес к альтернативным подходам с применением суб- и сверхкритических флюидных сред, открывающим новые возможности как в синтезе, так и в переработке полимерных материалов [357-359].

Особое место среди инновационных методов занимают технологии с использованием сверхкритического диоксида углерода, предлагающие принципиально новые подходы к созданию полимерных частиц. Уникальные свойства сверхкритического  $\text{CO}_2$ , включая регулируемую растворимость, низкую вязкость и высокую диффузионную способность, позволяют существенно модифицировать процессы диспергирования полимерных материалов.

Данная технология отличается от традиционных методов более высоким уровнем контроля над процессом, что обеспечивает воспроизводимое получение частиц с точно заданными характеристиками. Благодаря

уникальным свойствам сверхкритического состояния удается достичь превосходных результатов по однородности и стабильности получаемых систем.

Важным преимуществом подхода является его экологичность, так как процесс не требует применения токсичных органических растворителей. При этом сохраняется возможность тонкой настройки свойств конечного продукта за счет варьирования параметров обработки. Особенно ценно, что технология позволяет работать с трудносовместимыми полимерными системами, открывая новые перспективы для создания материалов с уникальными свойствами.

#### 4.1 Физико-химические свойства объектов исследования

Для экспериментального изучения процессов смешения полимеров были отобраны материалы, основные характеристики которых приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Физические свойства изучаемых полимеров

№	Материал	Температура плавления $T_{пл}/$ стеклования $T_{ст}, ^\circ\text{C}$	Теплота плавления $Q_{пл}, \text{Дж/г}$	Поставщик
1	СЭВА–11306-075	99.62	43.13	ПАО Казаньоргсинтез
2	Поликарбонат PC-010U	150-153	-	ПАО Казаньоргсинтез
3	Каучук СКН - 18	$T_{ст} -58$	-	ПАО СИБУР Холдинг
4	ПЭТФ-2023/1	247,6	39,5	АО Экопэт
5	ЛПЭВД 5118-QM	130-132	70,3	ПАО СИБУР Холдинг
6	ПЭНД 2НТ22-12	125-132	188,5	ПАО Казаньоргсинтез
7	Каучук СКЭПТ 50	$T_{ст} -50$	-	ПАО Нижнекамскнефтехим
8	ПП 01030	160-168	92,3	ПАО Нижнекамскнефтехим
9	ПВХ ПШС-М	$T_{ст} 114-120$	-	ПАО СИБУР Холдинг

Диоксид углерода с чистотой 99,0% приобретен у компании Техгазсервис (Россия).

Органические растворители:

- толуол с чистотой 99,8% масс. (CAS108-88-3), «База №1 Химических Реактивов» (Россия);
- дихлорметан с чистотой 99.9% масс. (CAS 75-09-2), «База №1 Химических Реактивов» (Россия);
- хлороформ с чистотой 99.85% масс, «База №1 Химических Реактивов» (Россия);
- N-метилпирролидон с чистотой 99.8% (CAS 872-50-4), «База №1 Химических Реактивов» (Россия).

#### **4.2 Смешение термодинамически несовместимых сополимера этилена с винилацетатом и поликарбоната в процессе диспергирования по методу SEDS**

В рамках настоящего исследования метод SEDS (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids — растворное усиленное диспергирование сверхкритическими жидкостями) был использован для получения микрчастиц полимерной смеси сополимера этиленвинилацетата (СЭВА) и поликарбоната (ПК) при различных температурах, давлениях и концентрациях.

Основными условиями проведения эксперимента с использованием метода сверхкритического флюидного антирастворителя является отсутствие растворимости диспергируемого материала в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , полимеры должны хорошо растворяться в органическом растворителе и бинарная система «органический растворитель –  $\text{CO}_2$ » имеет однофазное СКФ состояние.

Исследования растворимости полимеров позволили обосновать выбор метода диспергирования и определить оптимальные параметры процесса. Экспериментальные данные свидетельствуют о практически полной нерастворимости СЭВА-113 и поликарбоната в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , что подтверждается результатами, представленными на рисунках 4.1 и 4.2. Однако

наблюдается незначительное набухание данных полимеров в результате адсорбции ими  $\text{CO}_2$ . И тем не менее поведение данных полимеров в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  друг от друга отличается.

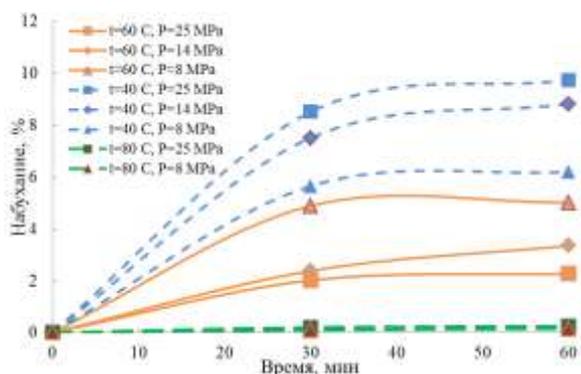


Рисунок 4.1 – Изменение массы СЭВА-113 в СК  $\text{CO}_2$

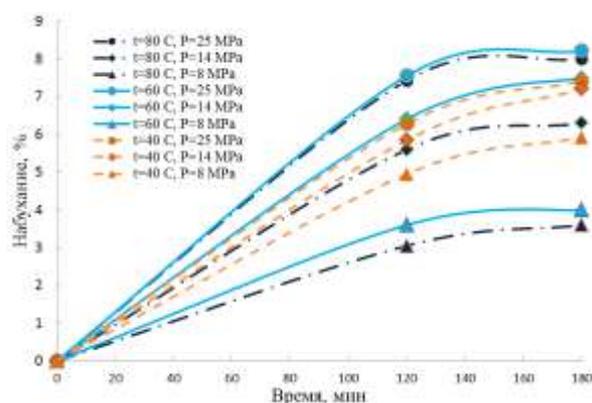


Рисунок 4.2 – Изменение массы поликарбоната в СК  $\text{CO}_2$

Экспериментальные данные показывают, что максимальное набухание СЭВА-113 достигает 9,6% при температуре 40°C и давлении 25 МПа. Однако при повышении температуры до 60°C степень набухания заметно уменьшается, а при 80°C полимер практически теряет способность к набуханию. Этот эффект можно объяснить особенностями термодинамики СЭВА-113, в частности его относительно низкой температурой плавления (99,62°C), которая определяет температурную чувствительность полимера. По мере приближения к этой температуре СЭВА-113 начинает размягчаться и теряет свою способность к адсорбции  $\text{CO}_2$  в следствии чего снижается и набухание.

Максимальное набухание поликарбоната в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  составляет 8%. Как видно из результатов эксперимента основную роль в набухании поликарбоната играет не температура, а давление.

Проведенные исследования демонстрируют отсутствие растворения СЭВА-113 и поликарбоната в сверхкритическом диоксиде углерода. Данный факт подтверждает целесообразность применения технологии SEDS для эффективного диспергирования этих полимеров [360].

Процесс растворения полимеров в органических растворителях подчиняется четкому физико-химическому механизму. Ключевым условием является превышение энергии межмолекулярного взаимодействия "полимер-

растворитель" над энергией связей в чистых компонентах. Данный процесс отличается двухстадийным характером: сначала наблюдается стадия набухания, когда молекулы растворителя, проникая в полимерную матрицу, вызывают увеличение объема материала за счет ослабления межмолекулярных связей и увеличения расстояния между макромолекулами. Только после этого этапа происходит собственно растворение, характеризующееся постепенной диффузией полимерных цепей в растворитель с образованием стабильной гомогенной системы.

Проведенный анализ экспериментальных данных подтверждает соответствие результатов классической теории полимерных растворов. Как следует из представленных в таблице 4.2 значений параметров растворимости, степень взаимного растворения полимеров и растворителей напрямую зависит от близости их термодинамических характеристик - чем меньше различие в параметрах растворимости, тем выше совместимость компонентов.

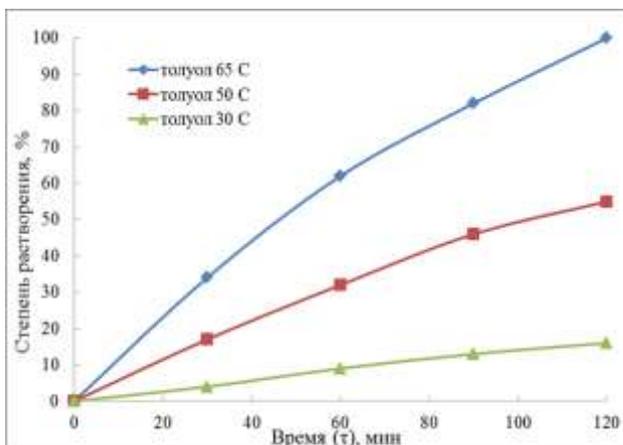
Таблица 4.2 – Параметры растворимости полимеров и растворителей

№ п/п	Растворитель, полимер	Параметр растворимости, (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
1	Толуол	8,97
2	Дихлорметан	9,95
3	Хлороформ	9,3
4	Поликарбонат	10,7
5	Полиэтилен (ПЭВД)	7,94
6	Поливинилацетат (ПВА)	9,4

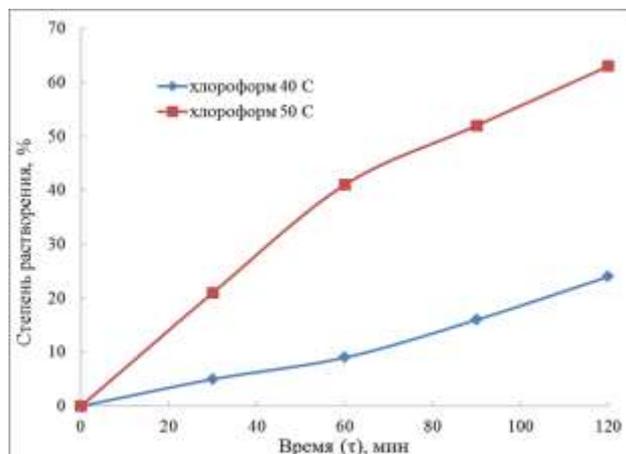
На рисунке 4.3 представлены результаты исследования растворимости СЭВА-113 в органических растворителях. Эксперименты проводились в диапазоне температур 30-65 °С.

Мы видим, что растворимость СЭВА-113 в хлороформе выше, чем в толуоле. Полученный результат объясняется значениями параметрами

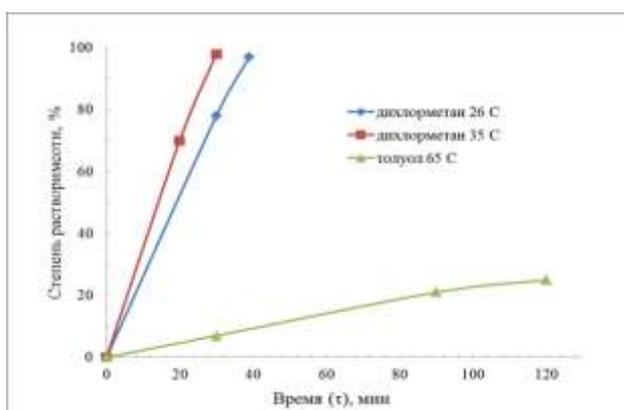
растворимости: у хлороформа - 9,3, толуола - 8,97, а у СЭВА – 113 из-за наличия винилацететных групп условно можно принять 9,4, что явно ближе к параметру растворимости хлороформа. При этом необходимо отметить, что неполярные полиолефины полностью растворяются при температурах не менее 70° С [361].



а



б



в

Рисунок 4.3 - Зависимость растворения полимеров в органических растворителях от времени и температуры: а) СЭВА-113 в толуоле; б) СЭВА-113 в хлороформе; в) поликарбоната в органических растворителях

В случае с поликарбонатом результаты также полностью согласуются со значениями параметров растворимости: поликарбонат имеет значение 10,7, а толуол и дихлорметан 8,97 и 9,95 соответственно, причем в дихлорметане поликарбонат растворяется почти полностью при меньшей температуре, а в толуоле не более 20% [144].

Погрешность результатов измерения растворимости полимеров в органических растворителях находится в диапазоне (0,13-0,31) %.

Исследование фазового равновесия системы «CO<sub>2</sub>–толуол/дихлорметан» (соотношение компонентов органического растворителя составляет 50 на 50% масс.) проведено с использованием экспериментальной установки, подробно описанной в работе [362] и на рисунке 2.5. Результаты этого исследования представлены на рисунке 4.4.

Согласно этих результатов термодинамическая система «толуол/дихлорметан-CO<sub>2</sub>» демонстрирует фазовое поведение I-II типа; однофазное сверхкритическое флюидное состояние, отвечающее методике диспергирования, предполагаемого к осуществлению при T= 313К, имеет место при значениях давления, превышающих 8,0 МПа.

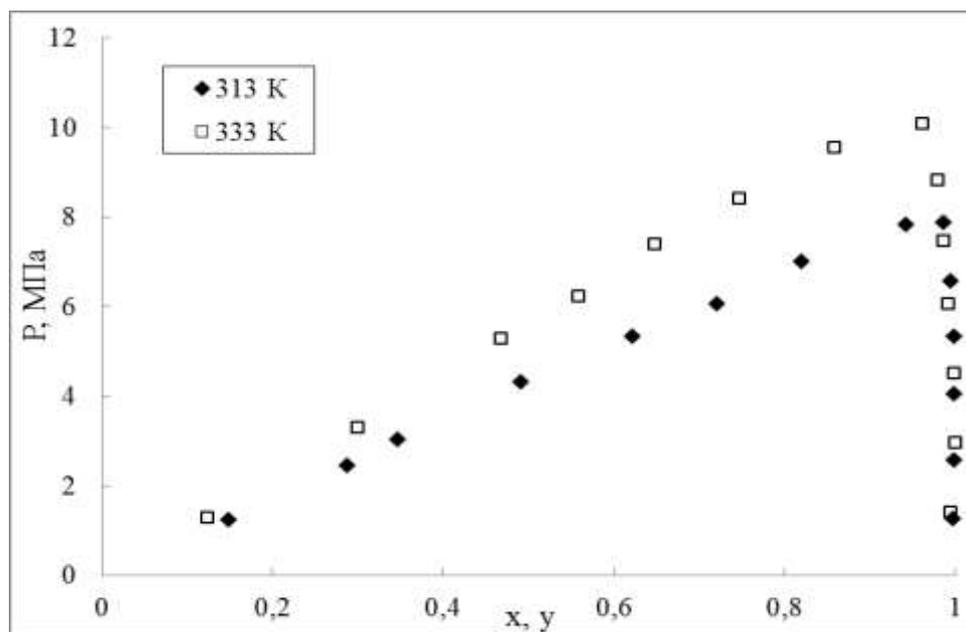


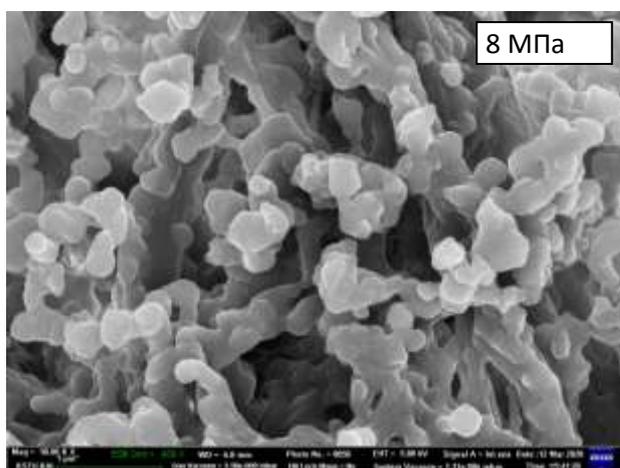
Рисунок 4.4 - Фазовая диаграмма системы «толуол/дихлорметан-CO<sub>2</sub>»

На основании проведенных исследований фазового равновесия в бинарных и тройных системах (данные наших предыдущих работ [363, 364]), а также с учетом представленных результатов, были определены оптимальные параметры процесса диспергирования для полимерной системы СЭВА/поликарбонат (таблица 4.3).

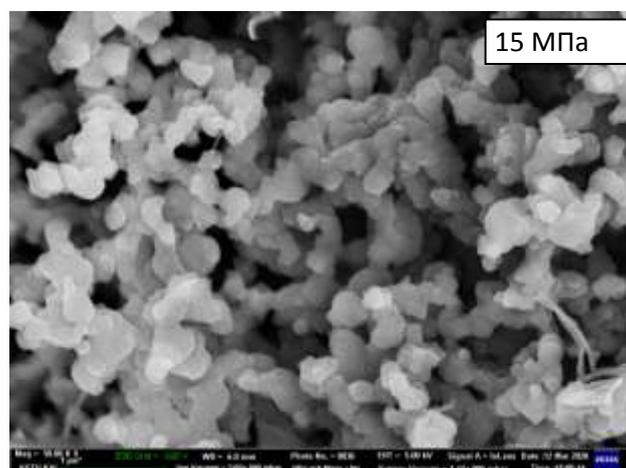
Таблица 4.3 - Оптимальные параметры процесса диспергирования по методу SEDS

№	Полимеры	T, K	P, МПа	Концентрация смеси полимеров в растворителе, % масс	Диаметр сопла, мкм
1	ПК	313	8	4	150
2	СЭВА-113	313	8	4	150
3	СЭВА-113 (50%) ПК (50%)	313	8	4	150
4	СЭВА-113 (50%) ПК (50%)	313	15	4	150
5	СЭВА-113 (50%) ПК (50%)	313	25	4	150
6	СЭВА-113 (50%) ПК (50%)	333	15	4	150
7	СЭВА-113 (25%) ПК (75%)	313	8	4	150
8	СЭВА-113 (75%) ПК (25%)	313	8	4	150

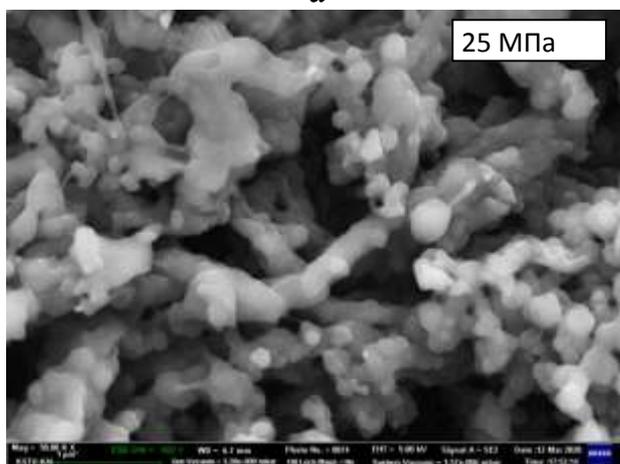
На рисунке 4.5 представлены СЭМ изображения полимерных частиц смеси СЭВА-13(50%)/ПК(50%), полученных при различных давлениях.



а



б



в

Рисунок 4.5 - СЭМ изображения полимерных частиц смеси СЭВА-13(50%)/ПК(50%), полученных в условиях (табл. 5.3): (а) – №3; (б) – №4; (в) – №5

Полученные полимерные частицы характеризуются сферической формой с регулируемым диаметром в диапазоне 160-250 нм, что определяется параметрами процесса диспергирования. При этом, при прочих равных условиях и из одной и той же массы исходной полимерной смеси после диспергирования получаются образцы различного объема (рис. 4.6). Самому низкому значению давления отвечает наиболее объемный образец с наименьшей плотностью, а самому высокому значению давления соответственно наименее объемный и с наибольшей плотностью.

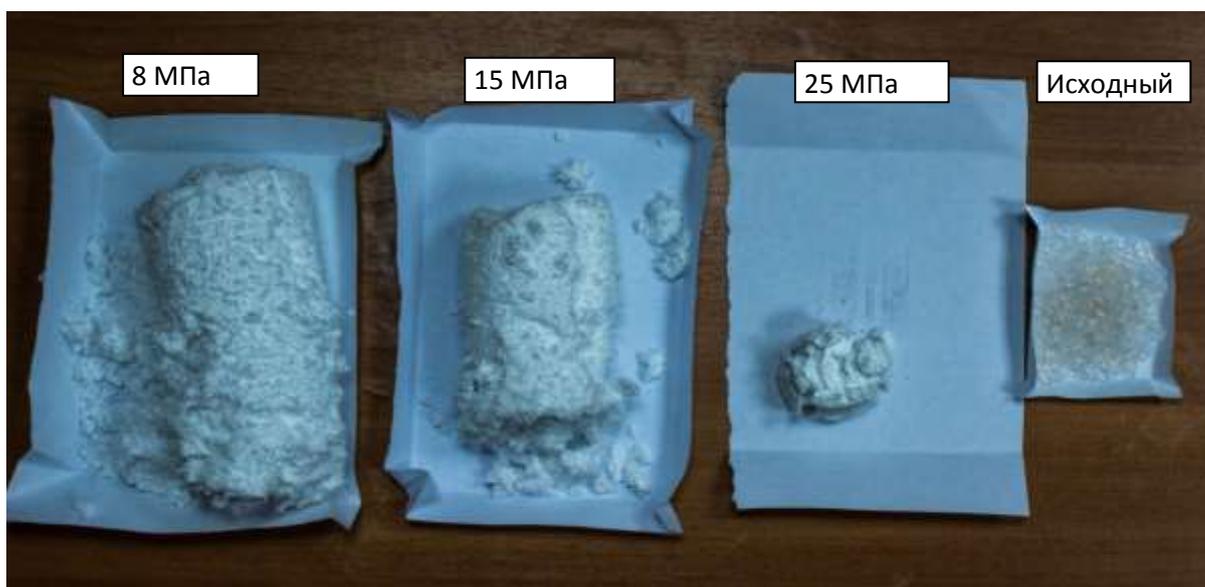


Рисунок 4.6 - Фотографии внешнего вида полученных в результате диспергирования образцов полимерной смеси СЭВА/ПК, отвечающих единой исходной массе

На рисунке 4.7 представлена зависимость среднего размера частиц композита СЭВА-13 (50%)/ПК (50%) от рабочего давления в процессе SEDS при постоянной температуре 313 К.

Проведен детальный сравнительный анализ термического поведения полимерных композиций на основе СЭВА-113 и ПК, полученных принципиально разными методами - инновационной SEDS-технологией с использованием сверхкритических флюидов и традиционным механическим смешением в расплаве. Исследование выполнено методом дифференциальной

сканирующей калориметрии (ДСК), что позволило получить важные данные о фазовых переходах и термической стабильности изучаемых систем.

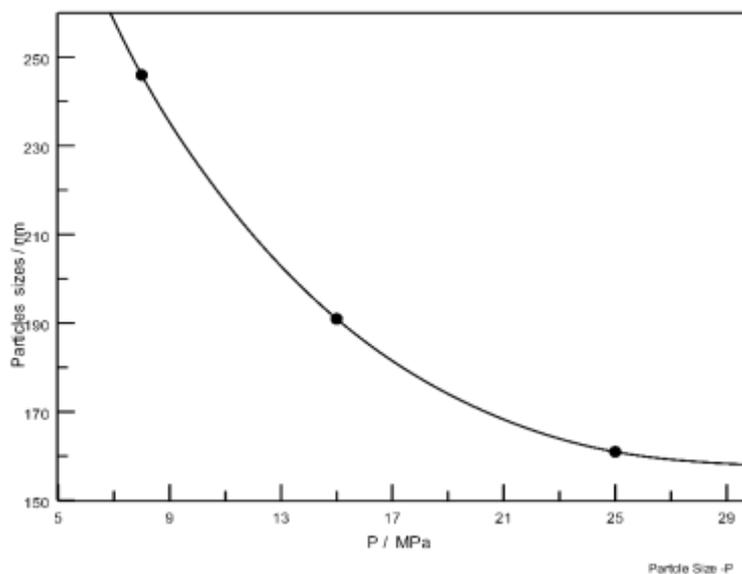


Рисунок 4.7 - Зависимость среднего размера частиц полимерной смеси СЭВА-13(50%)/ ПК(50%) от давления в процессе диспергирования, осуществленного при  $T=313\text{K}$

Предварительный анализ индивидуальных компонентов выявил существенные различия в их термическом поведении. Поликарбонат демонстрирует типичную для аморфных полимеров картину с четко выраженным переходом из стеклообразного состояния в высокоэластичное. При первом нагреве этот переход наблюдается при  $156,72^\circ\text{C}$ , тогда как при последующем охлаждении температура стеклования снижается до  $150,18^\circ\text{C}$ . Дополнительное уменьшение температуры стеклования до  $148,17^\circ\text{C}$  при повторном нагреве свидетельствует о процессах релаксации внутренних напряжений, сформировавшихся при получении исходного материала. В отличие от ПК, сополимер СЭВА-113 проявляет характерные признаки кристаллического полимера с выраженными пиками плавления и кристаллизации.

Отсутствие выраженных пиков кристаллизации и плавления на термограммах подтверждает аморфную структуру исследуемого поликарбоната. Эти данные имеют важное значение для понимания поведения

ПК в смесях со СЭВА-113, особенно при сравнении образцов, полученных разными методами.

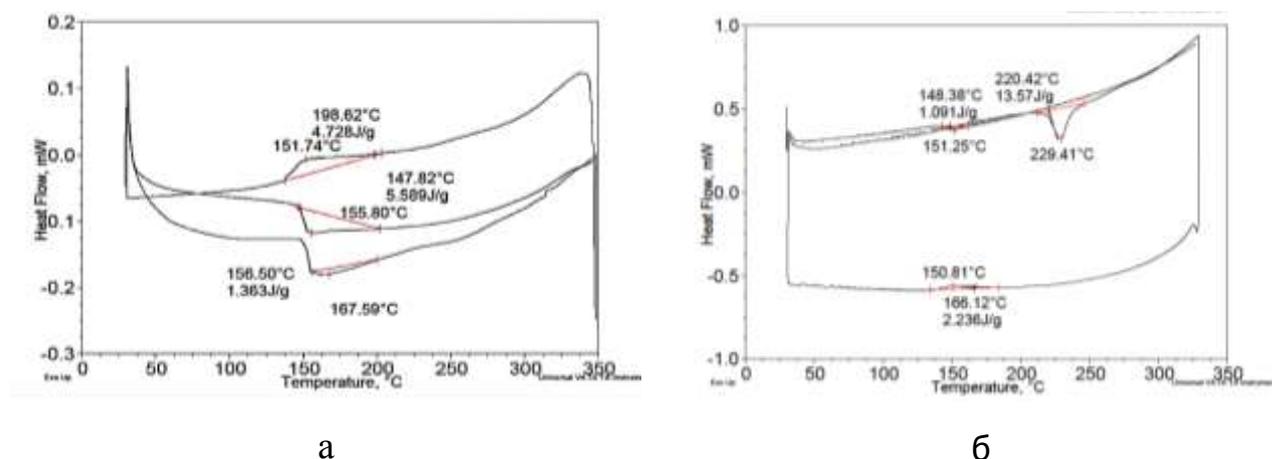


Рисунок 4.8 - Диаграмма «плавление-кристаллизация-плавление»:

(а) исходного ПК (исходный) и (б) ПК (SEDS)

Анализ диаграммы "плавление-кристаллизация-плавление" для ПК, обработанного методом SEDS (условия №1, табл. 4.3), выявил существенные изменения в термическом поведении полимера (рис. 4.8 б). В отличие от исходного аморфного ПК, модифицированный образец демонстрирует четкий эндотермический пик при 229,41°C с теплотой плавления 19,79 Дж/г, что указывает на частичную кристаллизацию материала в процессе SEDS-диспергирования.

Последующие циклы охлаждения и нагрева показывают поведение, аналогичное исходному полимеру, что свидетельствует о необратимом характере произошедших структурных изменений. Появление кристаллической фазы в традиционно аморфном поликарбонате представляет особый научный интерес и может быть связано с уникальными условиями кристаллизации в сверхкритической среде. Этот эффект, вероятно, обусловлен особым воздействием сверхкритического CO<sub>2</sub> на полимерную матрицу в процессе диспергирования, что приводит к локальному упорядочению макромолекул.

Исследование термических свойств СЭВА-113, обработанного методом SEDS, выявило интересные изменения в его кристаллизационном поведении.

Первоначальный анализ показывает снижение теплоты плавления до 35.34 Дж/г при температуре 94.77°C по сравнению с промышленным образцом (43.13 Дж/г). Однако при повторном нагреве наблюдается полное восстановление термических характеристик - теплота плавления достигает 45.73 Дж/г при температуре 94.33°C. Это демонстрирует способность полимера к структурной реорганизации и подтверждает, что SEDS-обработка не вызывает необратимых изменений в кристаллической структуре материала.

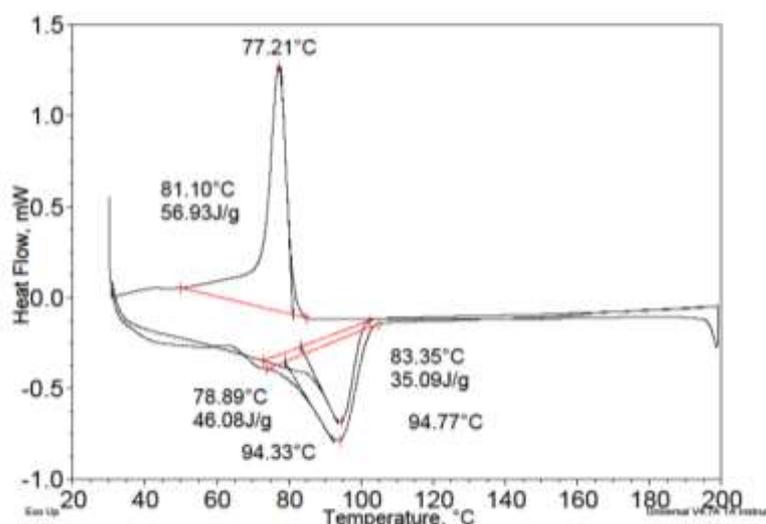


Рисунок 4.9 - Диаграмма «плавление-кристаллизация-плавление» СЭВА-113, полученного в рамках его диспергирования по методу SEDS

Как следствие, можно сделать общий вывод о том, что кристаллизующиеся при диспергировании полимеры имеют меньшую степень кристалличности, обусловленную быстрым охлаждением, что вполне согласуется с классическими представлениями о процессах кристаллизации. При этом, аморфные полимеры наоборот приобретают способность к частичной кристаллизации.

Проведен сравнительный анализ термических свойств смесей СЭВА-113/ПК различного состава (25%, 50%, 75%), полученных двумя методами: традиционным расплавленным смешением и SEDS методом.

На диаграмме ДСК (рис. 4.10 а) смеси СЭВА-113 (75%)/ПК (25%), полученной расплавленным смешением, наблюдается характерное термическое

поведение. Пик плавления при  $96^{\circ}\text{C}$  с теплотой  $28,79$  Дж/г соответствует фазе СЭВА-113, однако это значение существенно ниже расчетного аддитивного показателя ( $32,34$  Дж/г), что свидетельствует о снижении степени кристалличности полимера в смеси. Процесс кристаллизации проявляется единственным экзотермическим пиком при  $79,1^{\circ}\text{C}$ , также относящимся к СЭВА-фазе. При повторном нагреве сохраняется аналогичная картина с пиком плавления при  $97,64^{\circ}\text{C}$ , но с дальнейшим уменьшением теплоты плавления до  $26,17$  Дж/г. Такое последовательное снижение термических показателей указывает на постепенную деградацию кристаллической структуры СЭВА-113 при циклических температурных воздействиях в присутствии аморфного ПК.

Результаты демонстрируют, что фаза поликарбоната существенно подавляет кристаллизацию СЭВА. Это проявляется в снижении удельной теплоты плавления и, как следствие, степени кристалличности материала, что негативно отражается на его физико-механических характеристиках. Данный вывод дополнительно подтверждается результатами механических испытаний, представленными ниже.

Анализ диаграммы для смеси, полученной методом SEDS (рис. 4.10 б), выявил существенные отличия от расплавного аналога. Наблюдаемый пик плавления при  $95,58^{\circ}\text{C}$  демонстрирует повышенную теплоту плавления ( $35,89$  Дж/г), превышающую расчетное аддитивное значение. Этот факт свидетельствует об улучшении кристаллической структуры СЭВА-113 под воздействием SEDS-обработки. При кристаллизации регистрируется единственный пик при  $76,9^{\circ}\text{C}$ , подтверждающий сохранение фазовой чистоты СЭВА-компонента. Однако при повторном нагреве, несмотря на стабильность температуры плавления ( $95,66^{\circ}\text{C}$ ), отмечается снижение теплоты плавления до  $26,88$  Дж/г, что указывает на частичную потерю достигнутого структурного совершенства при термическом цикле.

Проведенные исследования убедительно демонстрируют, что SEDS-технология способствует формированию более совершенной структуры полимерных смесей. Ключевым свидетельством этого эффекта служит значительное увеличение удельной теплоты плавления по сравнению с

аддитивными расчетами, что прямо указывает на возрастание степени кристалличности материала.

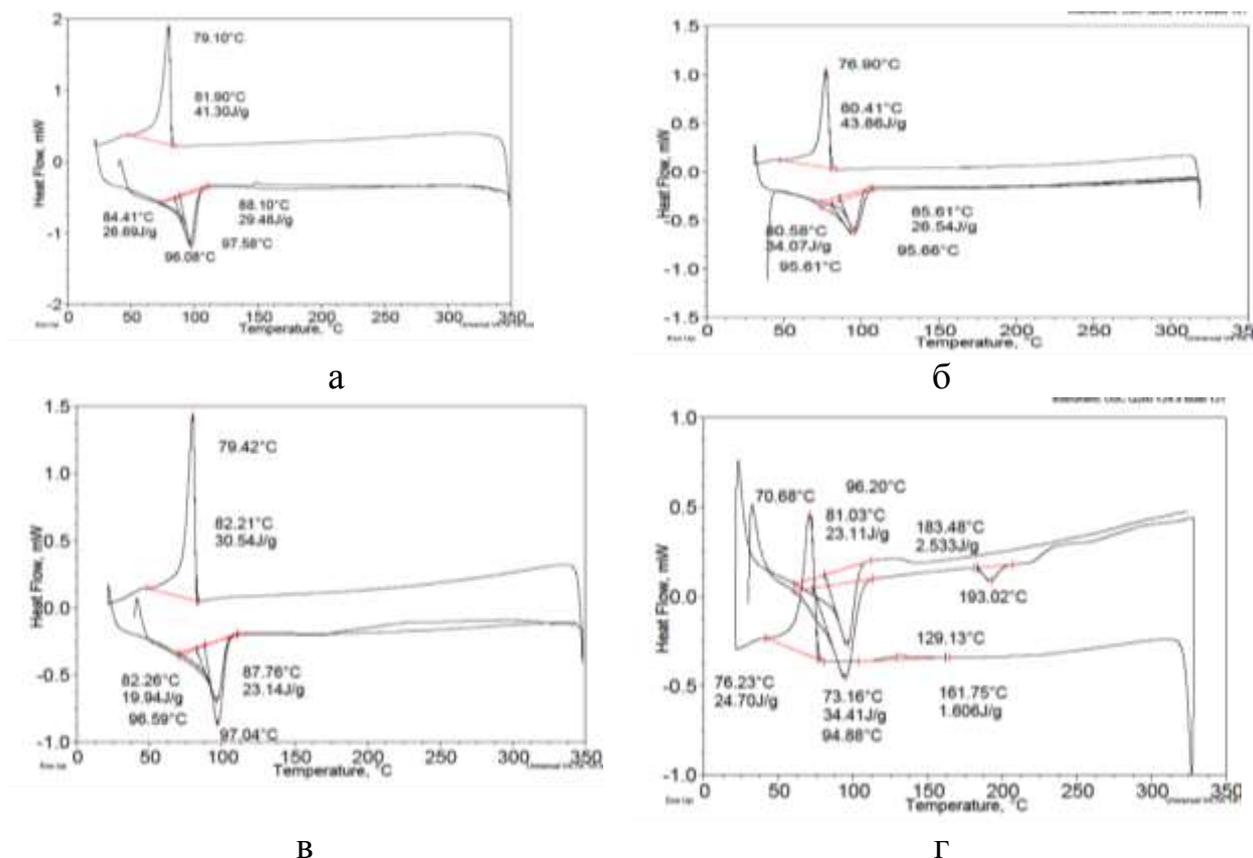


Рисунок 4.10 - Диаграмма «плавление-кристаллизация-плавление» полимерной смеси, полученной смешением в расплаве и методом SEDS: СЭВА-113(75%)/ПК(25%) а) – а расплаве; б) – SEDS; и СЭВА-113(50%)/ПК(50%) в) – а расплаве; г) – SEDS

Анализ термического поведения смеси 50/50%, полученной расплавленным смешением (рис. 4.10 в), выявил характерные особенности. Первичный нагрев показывает единственный пик плавления СЭВА-113 при 97°C с теплотой 23,06 Дж/г, практически соответствующей аддитивному значению. Это свидетельствует о сохранении кристаллической структуры СЭВА-фазы при данном способе смешения. При охлаждении наблюдается типичная картина кристаллизации СЭВА-113 с пиком при 79,42°C. Однако повторный нагрев демонстрирует существенное изменение поведения смеси - появляется второй переход при 146,72°C, соответствующий температуре стеклования ПК. Это указывает на развитие фазового разделения при термическом цикле.

Исследование термического поведения эквимольной смеси, полученной методом SEDS (рис. 4.10 г), выявило существенную трансформацию структуры обоих полимерных компонентов. Наблюдаемое значительное увеличение суммарной теплоты плавления (41,17 Дж/г против расчетных 27 Дж/г) свидетельствует о глубокой модификации кристаллической организации системы. Особенно показательным является появление выраженного пика плавления ПК при 193,02°C, что указывает на частичную кристаллизацию традиционно аморфного поликарбоната под воздействием сверхкритических условий. Одновременно СЭВА-фаза демонстрирует необычное сочетание сниженной температуры плавления (94,82°C) с резко возросшей теплотой фазового перехода (38,5 Дж/г), что может отражать формирование принципиально иного типа кристаллической структуры. При повторном нагреве сохраняется принципиальное различие с расплавной смесью - более высокая теплота плавления СЭВА-фазы (28,73 Дж/г) и пониженная температура стеклования ПК (129,33°C).

На диаграмме ДСК смеси СЭВА-113/ПК (25%/75%), полученной расплавленным смешением (рис. 4.11 а), при первом нагреве наблюдается пик плавления СЭВА-113 при 95,79°C с теплотой 8,09 Дж/г, что ниже аддитивного значения 10,8 Дж/г ( $43,13 \times 0,25$ ). Одновременно фиксируется скачок при 147,65°C, соответствующий температуре стеклования ПК. При охлаждении кристаллизация проявляется единственным пиком при 84,19°C, относящимся к СЭВА-фазе. Повторный нагрев выявляет восстановление термических характеристик: пик плавления СЭВА при 98,66°C с теплотой 10,55 Дж/г (ровно аддитивное значение) и снижение температуры стеклования ПК до 120,04°C.

Анализ ДСК-диаграммы выявил принципиальные отличия структуры SEDS-обработанной смеси СЭВА-113(25%)/ПК(75%) (условие №7, табл. 4.3) по сравнению с расплавленным аналогом. Наблюдаются два четких пика плавления (рис. 4.11 б): первый при 93,28°C соответствует СЭВА-фазе с теплотой плавления 15 Дж/г, что существенно превышает аддитивное значение, второй при 185,75°C свидетельствует о частичной кристаллизации обычно аморфного ПК. Суммарная теплота плавления смеси (21 Дж/г) демонстрирует

синергетический эффект SEDS-обработки, проявляющийся в одновременном улучшении кристаллических свойств обоих компонентов. Примечательно, что для СЭВА-фазы отмечается не только увеличение теплоты плавления, но и снижение температуры фазового перехода, что может указывать на формирование кристаллитов иного типа.

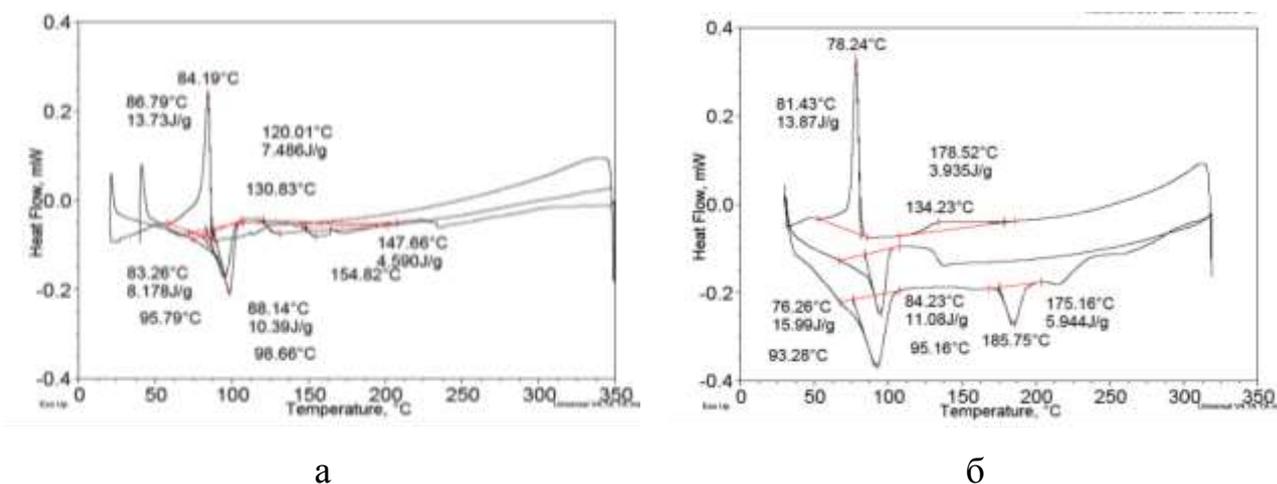


Рисунок 4.11 - Диаграмма «плавление-кристаллизация-плавление» полимерной смеси СЭВА-113(25%)/ПК(75%), полученной: а) - смешением в расплаве и б) методом SEDS

Анализ кривых кристаллизации выявил сложную фазовую динамику в системе. Процесс кристаллизации характеризуется двумя различными пиками: первый при 78,24°C соответствует фазе СЭВА-113, второй при 134,1°C отражает структурные изменения в фазе ПК. Такое поведение указывает на отдельный характер кристаллизации компонентов смеси. При повторном нагреве наблюдается пик плавления СЭВА-113 при 95,16°C с теплотой 10,02 Дж/г, что близко к расчетному аддитивному значению 10,8 Дж/г. Одновременно фиксируется переход стеклования ПК при около 130°C, демонстрирующий сохранение его аморфной природы после термического цикла.

Полные количественные характеристики термического поведения исследованных смесей систематизированы в таблице 4.4.

Таблица 4.4 - Количественные характеристики диаграмм «плавление-кристаллизация-плавление» полимерных смесей СЭВА/ПК

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение по методу SEDS	
	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Суммарная $Q_{пл.}, \text{Дж/г}$	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Суммарная $Q_{пл.}, \text{Дж/г}$
ПК (100%), $t=40, P=80$ бар	$T_{ст} 156,72$	-	229,41 (один пик)	12,79
СЭВА-113 (100%) $t=40, P=80$ бар	99,62	43,13	94,77 (один пик)	35,34
СЭВА-113(75%) ПК (25%) $t=40, P=80$ бар	96 (один пик)	28,79	95,5 (один пик)	35,89
СЭВА-113 (50%) ПК (50%) $t=40, P=80$ бар	97 (один пик)	23,06	94,82 193,02 (два пика)	41,17
СЭВА-113(25%) ПК (75%) $t=40, P=80$ бар	95,79 (один пик)	8,09	93,28 185,75 (два пика)	21

Исследования показали, что метод SEDS приводит к формированию более упорядоченной структуры в полимерных системах, включая как индивидуальные полимеры, так и их смеси. Этот эффект выражается в достоверном увеличении удельной теплоты плавления и степени кристалличности по сравнению с аддитивными значениями, рассчитанными на основе исходных компонентов. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с литературными данными по кинетике кристаллизации полиэтилентерефталата в среде сжатого  $\text{CO}_2$  [365].

Особый научный интерес представляет анализ влияния термодинамических параметров процесса SEDS (давление, температура) на термодинамические характеристики получаемых материалов. Экспериментальные данные по зависимости удельной теплоты плавления от условий диспергирования представлены на рисунке 4.12 и в таблице 4.5.

Проведенный комплексный анализ, представленный на рисунке 4.12 и в таблицах 4.4 и 4.5, выявил существенное преимущество SEDS-метода перед традиционным расплавленным смешением. Во всех изученных случаях диспергирования в сверхкритической среде удельная теплота плавления

полимерных смесей в среднем в два раза превышает аналогичный показатель для материалов, полученных расплавленным способом.

Таблица 4.5 - Влияние параметров SEDS процесса на теплоту плавления полимерных систем

№, п/п	Состав смеси	Режимные параметры процесса		Теплота плавления, $Q_{пл.}$ , Дж/г	Теплота плавления в расплаве $Q_{пл.}$ , Дж/г
		$t^{\circ}C$ ,	P, МПа		
1	СЭВА-113 (50%) ПК (50%)	40	8	41,17	23,06
2	СЭВА-113 (50%) ПК (50%)		15	45,21	23,06
3	СЭВА-113 (50%) ПК (50%)		25	42,37	23,06
4	СЭВА-113 (50%) ПК (50%)		15	39,94	23,06
5	СЭВА-113(25%) ПК (75%)		8	21,00	8,09
6	СЭВА-113(25%) ПК (75%)		15	22,93	8,09
7	СЭВА-113(75%) ПК (25%)		8	35,89	28,79
8	СЭВА-113(75%) ПК (25%)		15	56,06	28,79

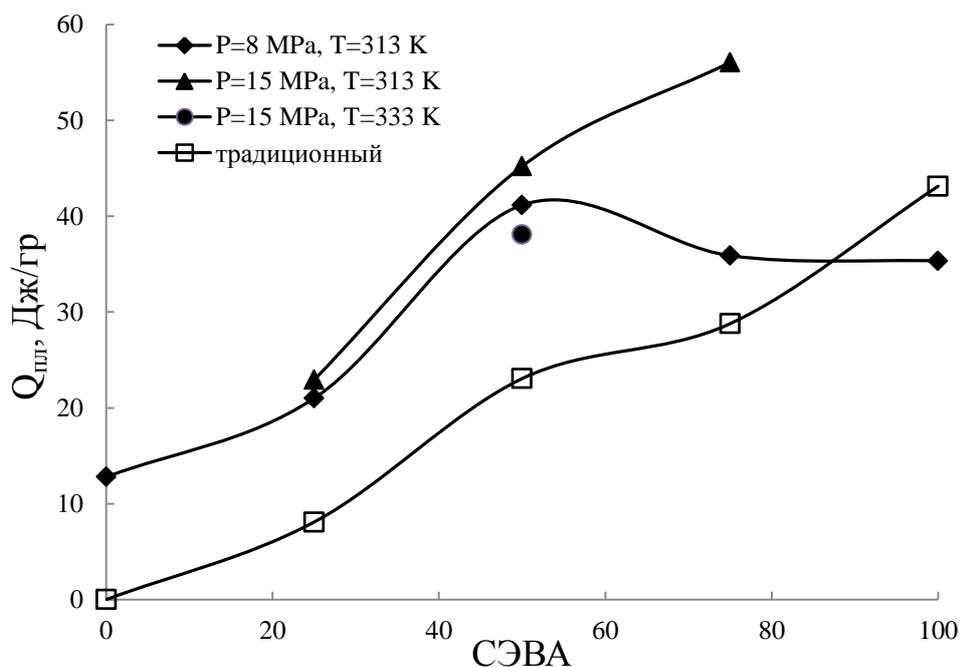


Рисунок 4.12 - Концентрационные зависимости теплоты плавления смесей СЭВА-113 – поликарбонат

Параллельное исследование физико-механических характеристик (таблица 4.6) подтвердило значительное улучшение эксплуатационных свойств SEDS-обработанных материалов.

Таблица 4.6 - Физико-механические показатели композиций

№, п/п	Состав смеси	Смешение по методу SEDS			Смешение в расплаве		
		Условная прочность на разрыв, $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве $\varepsilon$ , %	Теплота плавления, $Q_{пл.}$ , Дж/г	Условная прочность на разрыв, $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве $\varepsilon$ , %	Теплота плавления, $Q_{пл.}$ , Дж/г
1	СЭВА-113 (50%) ПК (50%) $t=40^\circ\text{C}$ , $P=8$ МПа	16,58	8,16	41,17	7,36	6,47	23,06
2	СЭВА-113 (50%) ПК (50%) $t=40^\circ\text{C}$ , $P=15$ МПа	4,54	1,37	45,21	7,36	6,47	23,06
3	СЭВА-113 (50%) ПК (50%) $t=60^\circ\text{C}$ , $P=15$ МПа	14,62	7,17	-	7,36	6,47	2,06
4	СЭВА-113 (50%) ПК (50%) $t=40^\circ\text{C}$ , $P=25$ МПа	3,82	1,2	-	7,36	6,47	23,06
5	СЭВА-113(25%) ПК (75%) $t=40^\circ\text{C}$ , $P=8$ МПа	18,5	2,7	21	21,11	3,57	8,09
6	СЭВА-113(25%) ПК (75%) $t=40^\circ\text{C}$ , $P=15$ МПа	15,91	2,3	21	21,11	3,57	8,09
7	СЭВА-113(75%) ПК (25%) $t=40^\circ\text{C}$ , $P=8$ МПа	7,4	162	35,89	7	41,8	28,79
8	СЭВА-113(75%) ПК (25%) $t=40^\circ\text{C}$ , $P=15$ МПа	9,48	86,6	56,06	7	41,8	28,79

При анализе экспериментальных данных выяснилось, что в 50% случаев композитные материалы, созданные по технологии SEDS, демонстрируют более высокие физико-механические характеристики по сравнению с аналогами, изготовленными методом расплавленного смешения.

Экспериментальные данные выявили выраженную зависимость механических свойств от условий синтеза. Два конкретных образца СЭВА/ПК (50/50%), полученные методом SEDS при:

- умеренных параметрах ( $40^\circ\text{C}/8$  МПа),
- повышенных параметрах ( $60^\circ\text{C}/15$  МПа),

продемонстрировали двукратное увеличение прочности на разрыв по сравнению с традиционными аналогами.

Однако другие исследованные режимы обработки (40°C/15 МПа и 40°C/25 МПа) показали противоположный эффект - существенное снижение прочностных характеристик относительно расплавных смесей,

Основное различие между рассматриваемыми группами условий обработки заключается в физико-химических свойствах сверхкритического CO<sub>2</sub>, выступающего в роли антирастворителя. Ключевыми параметрами, определяющими эффективность процесса SEDS, являются плотность и вязкость среды, которые непосредственно влияют на гидродинамику и массоперенос в системе,

Для первой группы условий (40°C/8 МПа и 60°C/15 МПа) характерны сравнительно низкие значения плотности - 295,2 и 596,4 кг/м<sup>3</sup> соответственно. Вторая группа (40°C/15 МПа и 40°C/25 МПа) демонстрирует существенно более высокие показатели плотности - 777,4 и 879,7 кг/м<sup>3</sup> [366]. Аналогичная зависимость наблюдается и для динамической вязкости: 242,1-459,1×10<sup>-7</sup> Н·с/м<sup>2</sup> в первом случае против 681,0-881,1×10<sup>-7</sup> Н·с/м<sup>2</sup> во втором.

Такое различие физических параметров приводит к принципиально различному поведению системы. При пониженных значениях плотности и вязкости отмечается:

- улучшенный массообмен,
- интенсивная агломерация частиц после нуклеации,
- формирование более крупных структурных элементов.

Эти особенности наглядно отражены на представленных микрофотографиях (рис. 4.5). Вероятно, существует критическое значение плотности, при котором разница в прочностных характеристиках образцов, полученных разными методами, становится несущественной,

Совокупность экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что механические свойства конечного продукта определяются комплексом факторов:

- размером и степенью агрегации частиц,

- изменением степени кристалличности полимерной фазы,
- модификацией структуры полимерной матрицы под действием сверхкритической среды [367].

Полученные результаты подтверждают возможность управления свойствами композиционных материалов путем варьирования параметров процесса SEDS.

### **4.3 Смешение термодинамически несовместимых поликарбоната и полиэтилена высокого давления в процессе диспергирования по методу SEDS**

В этом разделе рассматривается процесс смешения поликарбоната и полиэтилена высокого давления, которые обычно не смешиваются из-за термодинамической несовместимости. Для решения этой задачи применяется технология диспергирования с использованием сверхкритического флюида в качестве антирастворителя – конкретно, метод SEDS.

Экспериментальная часть работы включала изучение влияния давления и температуры на степень набухания полиэтилена в среде сверхкритического диоксида углерода (СК  $\text{CO}_2$ ). Исследования проводились при трех уровнях давления (8, 14 и 20 МПа) и различных температурах (313, 333 и 353 К).

Как видно из представленных данных (рис. 4.13), повышение температуры приводит к усилению набухания полимерной матрицы. Наибольший эффект наблюдается при максимальных значениях исследуемых параметров — 353 К и 20 МПа.

Полученные результаты демонстрируют четкую зависимость: с ростом температуры увеличивается степень проникновения  $\text{CO}_2$  в структуру полиэтилена. Это объясняется повышением кинетической энергии молекул и усилением их взаимодействия с полимерными цепями.

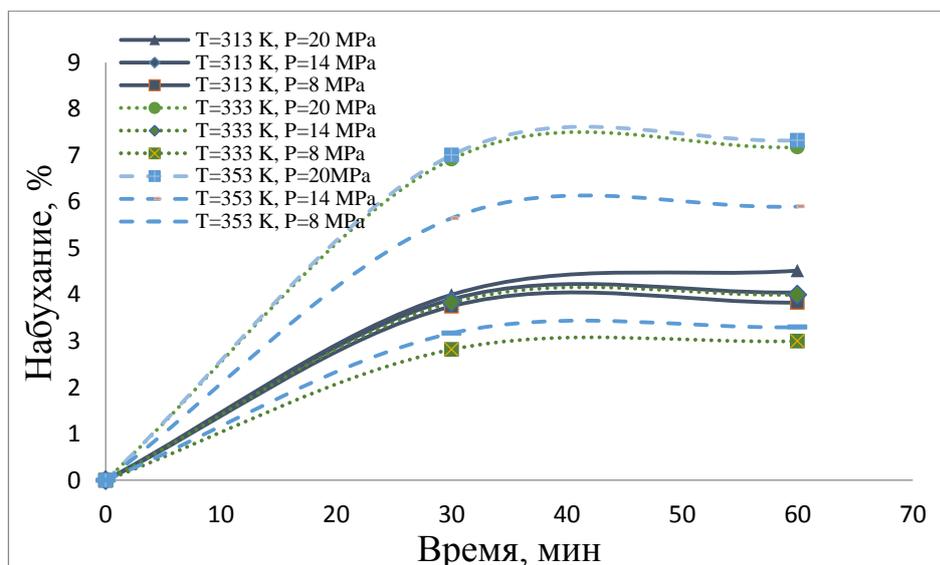


Рисунок 4.13 – Набухание полиэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода

Для проведения экспериментов по смешению полимеров методом SEDS были выбраны два органических растворителя:

- хлороформ, эффективно растворяющий поликарбонат (ПК);
- толуол, демонстрирующий хорошую растворяющую способность в отношении линейного полиэтилена высокого давления (ЛПЭВД).

Поскольку метод SEDS требует предварительного приготовления полимерной смеси в органическом растворителе, особое внимание уделялось изучению фазового поведения системы «CO<sub>2</sub> – толуол/хлороформ». Исследование проводилось при равном массовом соотношении растворителей (50:50%), что позволило оценить их совместное взаимодействие со сверхкритическим диоксидом углерода.

Результаты экспериментального исследования фазового равновесия системы «CO<sub>2</sub> – толуол/хлороформ» представлены на рисунке 4.14. Согласно этих результатов термодинамическая система «толуол/хлороформ – CO<sub>2</sub>» демонстрирует фазовое поведение I-II типа; однофазное сверхкритическое флюидное состояние, отвечающее методике диспергирования, предполагаемого к осуществлению при T = 313 К, имеет место при значениях давления, превышающих 8,0 МПа.

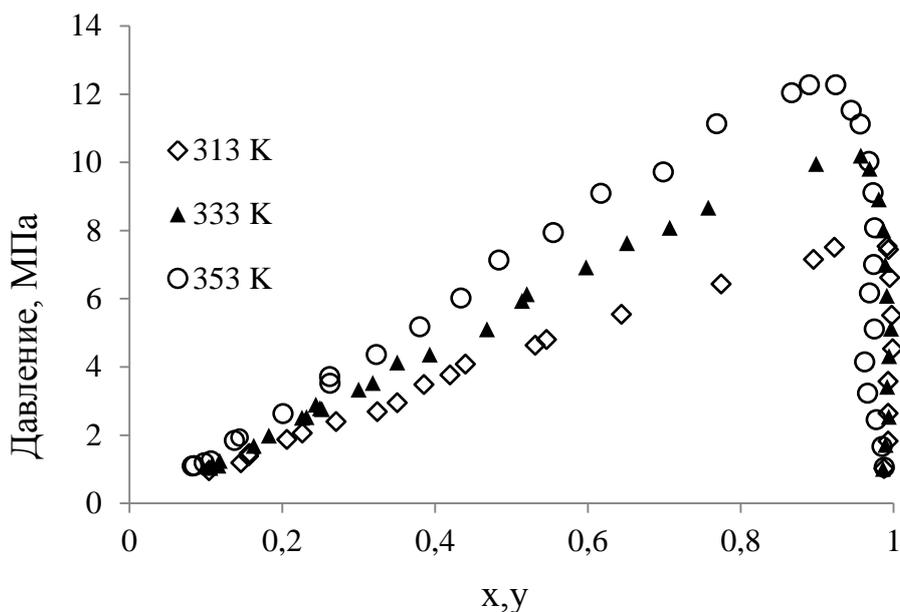


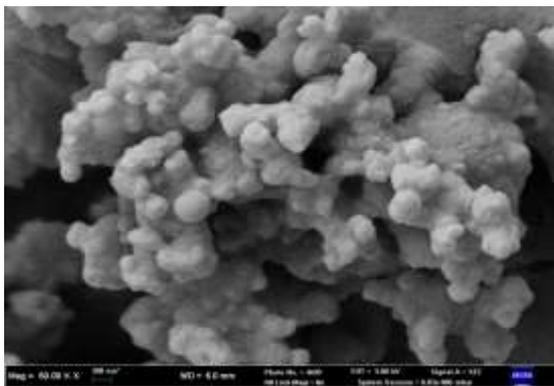
Рисунок 4.14 – Фазовая диаграмма для системы  $\text{CO}_2$  –  
(толуол/хлороформ=1/1)

С учетом полученных фазовых диаграмм (рис. 4.14), были установлены предпочтительные режимные параметры осуществления процесса диспергирования для полимерных смесей ЛПЭВД /ПК (табл. 4.7).

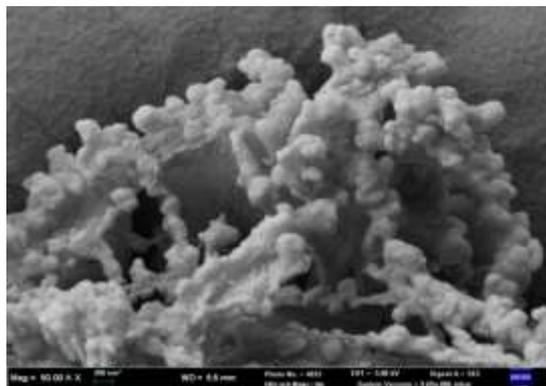
Таблица 4.7 – Режимные параметры осуществления процесса диспергирования смесей по методу SEDS

№	Полимеры	T, K	P, МПа	Концентрация смеси полимеров в растворителе, % масс	Диаметр сопла, мкм
1	ЛПЭВД (50%) ПК (50%)	313	8	4	200
2	ЛПЭВД (50%) ПК (50%)	313	15	4	200
3	ЛПЭВД (50%) ПК (50%)	313	25	4	200
4	ЛПЭВД (50%) ПК (50%)	333	15	4	200
	ЛПЭВД (50%) ПК (50%)	353	15	4	200
5	ЛПЭВД (75%) ПК (25%)	313	8	4	200
6	ЛПЭВД (25%) ПК (75%)	313	8	4	200
7	ЛПЭВД	313	8	4	200
8	ПК	313	8	4	200

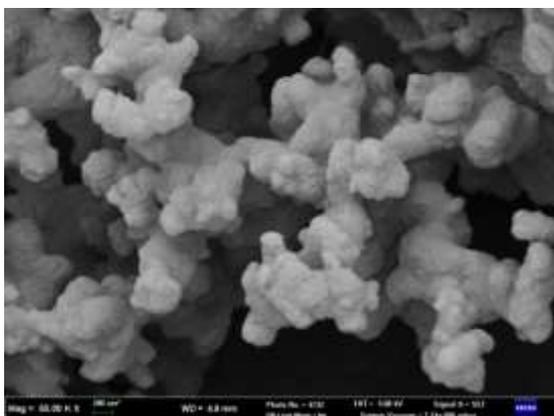
На рисунке 4.15 представлены СЭМ изображения смеси ЛПЭВД (50%)/ПК (50%), полученных при различных давлениях.



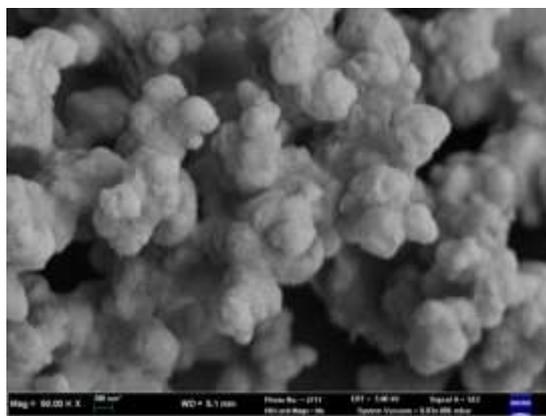
а



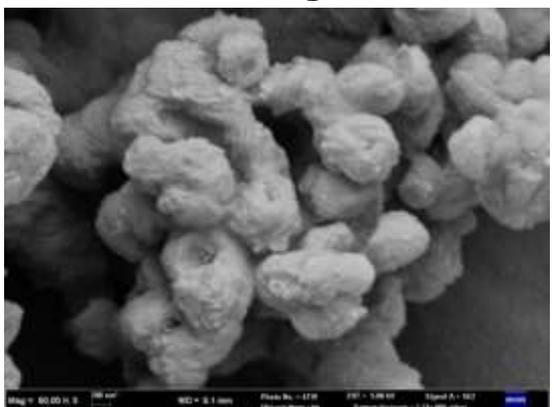
б



в



г



д

Рисунок 4.15 - СЭМ изображение и внешний вид смеси ЛПЭВД /ПК, полученной в результате диспергирования при разных температурах и давлениях: а -  $T=313$  К,  $P=8$  МПа; б -  $T=313$  К, в -  $P=15$  МПа; г -  $T=313$  К,  $P=25$  МПа; д -  $T=333$  К,  $P=15$  МПа

Полученные в ходе диспергирования частицы смеси ПЭ 5118 (50%)/ПК (50%) имеют демонстрируют четко выраженную сферическую морфологию с

контролируемым размером в диапазоне 300-700 нм. Все полученные образцы смеси ЛПЭВД (50%)/ПК (50%) имеют очень узкое распределение частиц по размерам.

На рисунках 4.16а и 4.16б показана четкая корреляция между средним размером частиц композита ЛПЭВД/ПК (50/50%), полученных в результате диспергирования, от значения давления и температуры в процессе. Согласно полученным результатам кривая зависимости среднего размера частиц от давления указывает на то, что в исследованном диапазоне давлений с увеличением давления средний размер частиц не меняется и составляет около 340 нм. Однако из кривой зависимости среднего размера частиц от температуры видно, что увеличение температуры приводит к росту полученных частиц от 320 мкм до 670 мкм.

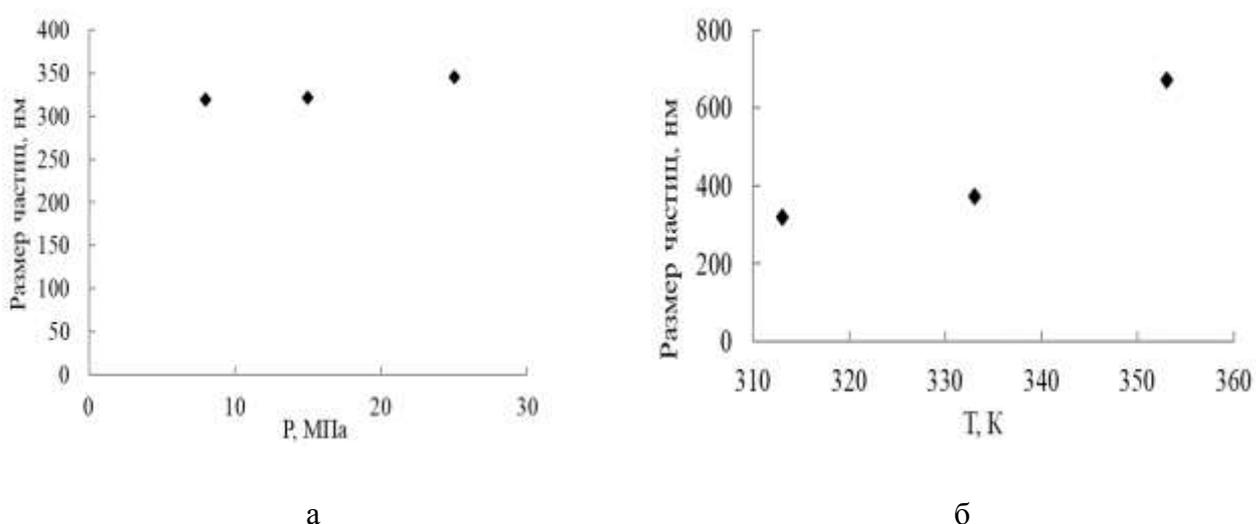


Рисунок 4.16 – Зависимость среднего размера частиц смеси ЛПЭВД (50%)/ПК (50%): а) от давления при  $T=313\text{K}$ ; б) -от температуры при  $P=15\text{ МПа}$

Перед изучением смесей проведен детальный анализ термических характеристик индивидуальных компонентов (рис. 4.17 и 4.18), что создало необходимую основу для интерпретации данных по композитам, Исследование включало два типа образцов:

1. Традиционные смеси, полученные расплавленным смешением.
2. Модифицированные материалы, синтезированные методом SEDS в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ .

Термическое поведение ЛПЭВД (рис. 4.17 а) характерно для полукристаллического полимера. На первом нагреве наблюдается пик плавления при 132,15°С (70,36 Дж/г), что соответствует равновесной кристаллической структуре. При охлаждении выделяется один экзотермический пик кристаллизации при 110,83°С. При повторном нагреве температура плавления снижается до 130,35°С (59,41 Дж/г), что на 15,6% меньше исходного значения из-за формирования менее совершенной кристаллической структуры при быстром охлаждении (10°С/мин).

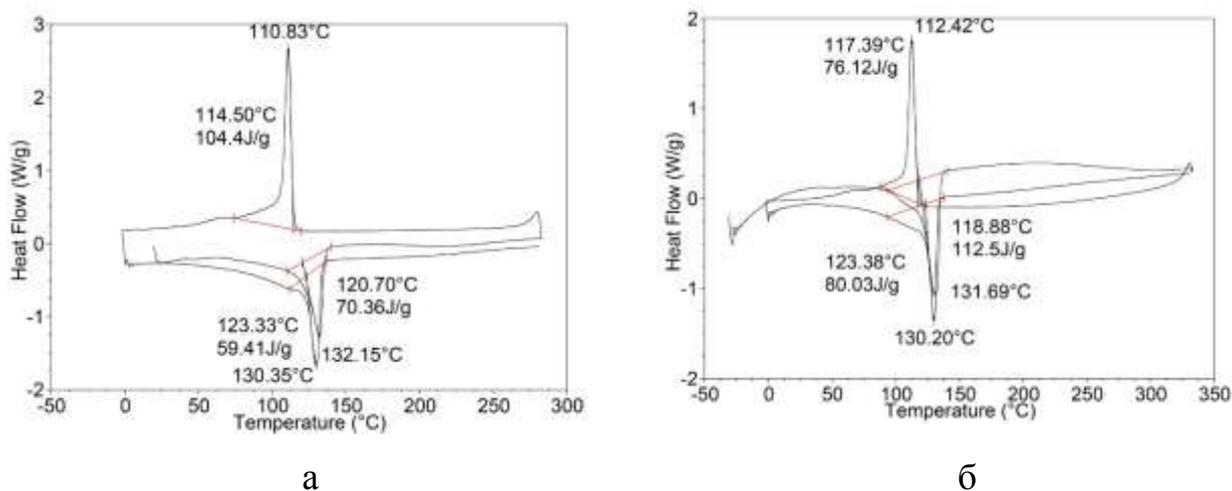


Рисунок 4.17 – Кривая плавления-кристаллизации-плавления:

а) - исходного ЛПЭВД; б) - ЛПЭВД (метод SEDS)

Анализ диаграммы плавления-кристаллизации (рис. 4.17 б) выявил существенные изменения в термическом поведении ЛПЭВД после обработки методом SEDS (8 МПа, 313 К). Наиболее значимым эффектом является резкое увеличение теплоты плавления до 112,5 Дж/г (на 60% выше исходного значения), наблюдаемое при температуре 131,69°С. Этот факт свидетельствует о глубокой модификации кристаллической структуры полимера под действием сверхкритических условий. Процесс кристаллизации также претерпевает изменения - пик смещается на 6,56°С в сторону более высоких температур (117,39°С) с теплотой 76,39 Дж/г, что указывает на образование более совершенных кристаллитов. Примечательно, что при повторном нагреве материал демонстрирует частичное сохранение модифицированной структуры -

теплота плавления (80,03 Дж/г) остается на 35% выше показателей исходного полимера, хотя и не достигает значений первого нагрева.

Проведенные исследования показали, что обработка методом SEDS существенно изменяет термическое поведение ЛПЭВД. Ключевым результатом стало значительное возрастание удельной теплоты плавления, что однозначно указывает на увеличение степени кристалличности полимера. Обнаруженный эффект обусловлен уникальными условиями кристаллизации в сверхкритической среде, которые принципиально меняют механизм формирования кристаллической структуры. В таких условиях происходит одновременная модификация процессов зарождения кристаллитов и их последующего роста, что в конечном итоге приводит к образованию более совершенной и упорядоченной кристаллической решетки.

Анализ диаграммы плавления-кристаллизации (рис. 4.18 а) подтвердил аморфную природу промышленного ПК. На кривой нагрева наблюдается характерный перегиб при 161,21°C с тепловым эффектом 2,05 Дж/г, соответствующий переходу из стеклообразного в вязкотекучее состояние. При охлаждении регистрируется слабовыраженный экзотермический эффект, свидетельствующий о частичной структурной реорганизации. При повторном нагреве температурный переход смещается до 159,11°C с уменьшением теплового эффекта до 1,49 Дж/г, что может быть связано с его структурным переходом.

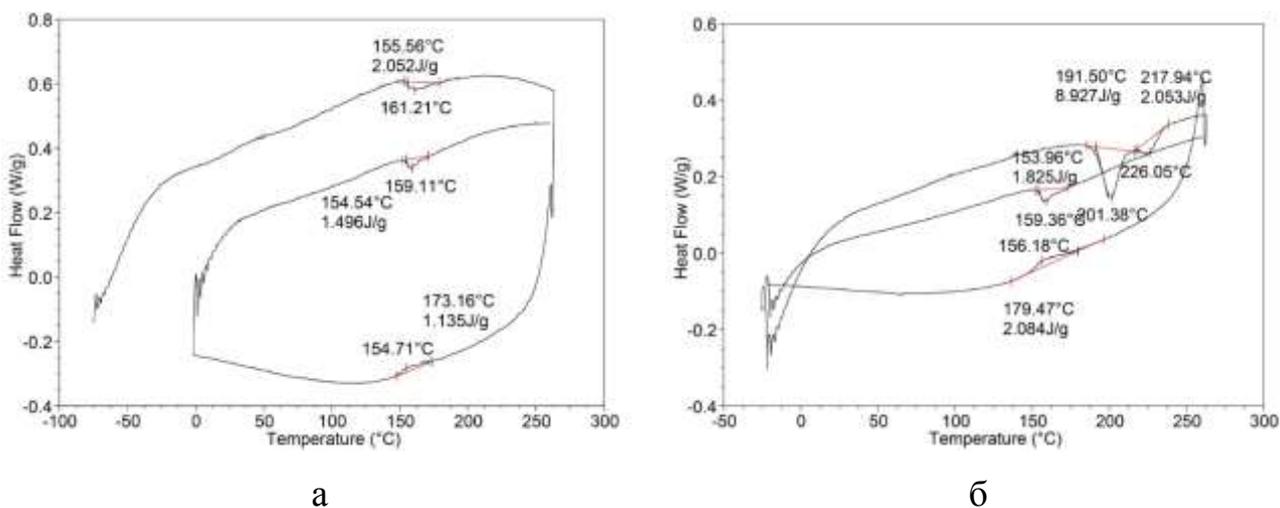


Рисунок 4.18 - Диаграмма плавления-кристаллизации-плавления ПК: а) - смешение в расплаве; б) - полученного методом SEDS

Анализ диаграммы плавления ПК (рис. 4.18 б) выявил существенные изменения в термическом поведении поликарбоната после обработки методом SEDS. В отличие от исходного аморфного материала, модифицированный образец демонстрирует два четких пика плавления при 191,5°C и 217,94°C с общей теплотой плавления 10,97 Дж/г, что однозначно свидетельствует о формировании кристаллической фазы. Наличие двух разделенных пиков может быть связано с неоднородностью молекулярно-массового распределения полимера, при котором различные фракции приобретают способность к самостоятельной кристаллизации в условиях сверхкритической среды. При этом процесс охлаждения приводит к образованию единой кристаллической фазы, о чем свидетельствует единственный пик кристаллизации при 179,47°C.

Повторный нагрев образца демонстрирует частичное возвращение к исходным свойствам - наблюдается небольшой термический переход при 159,36°C с тепловым эффектом 1,82 Дж/г, характерный для аморфного промышленного поликарбоната. Однако ключевым результатом исследования является доказанный факт кристаллизации ПК под действием сверхкритического диоксида углерода.

Были проведены сравнительные исследования термического поведения смесей ПК-ЛПЭВД с различным составом (25%, 50%, 75%), полученных двумя методами: традиционным расплавленным смешением и методом SEDS. Анализ кривых плавления-кристаллизации-плавления (рис. 4.19-4.21) позволил выявить существенные различия в поведении материалов, полученных разными способами.

Анализ ДСК-диаграммы расплавленной смеси ЛПЭВД/ПК (25/75%) (рис. 4.19 а) выявил характерные особенности термического поведения смеси, полученной расплавленным смешением. Наблюдаемый пик плавления ЛПЭВД при 131,73°C с теплотой 12,46 Дж/г существенно ниже расчетного аддитивного значения, что свидетельствует о значительном подавлении кристаллизации полиэтиленовой фазы в присутствии аморфного поликарбоната. Процесс кристаллизации демонстрирует сложную картину с двумя выраженными экзотермическими пиками, что может быть связано с наличием в системе

фракций ЛПЭВД с различной молекулярной массой, кристаллизующихся при разных температурах. Основной переход при  $109,58^{\circ}\text{C}$  сопровождается выделением тепла  $17,6$  Дж/г, тогда как второстепенный пик при  $78,21^{\circ}\text{C}$  характеризуется значительно меньшим тепловым эффектом. При повторном нагреве сохраняется пониженная теплота плавления ( $12,76$  Дж/г), подтверждающая устойчивый характер влияния ПК-матрицы на кристаллические свойства ЛПЭВД. Одновременно регистрируемый переход стеклования поликарбоната при  $159,03^{\circ}\text{C}$  указывает на сохранение его аморфного состояния в составе смеси.

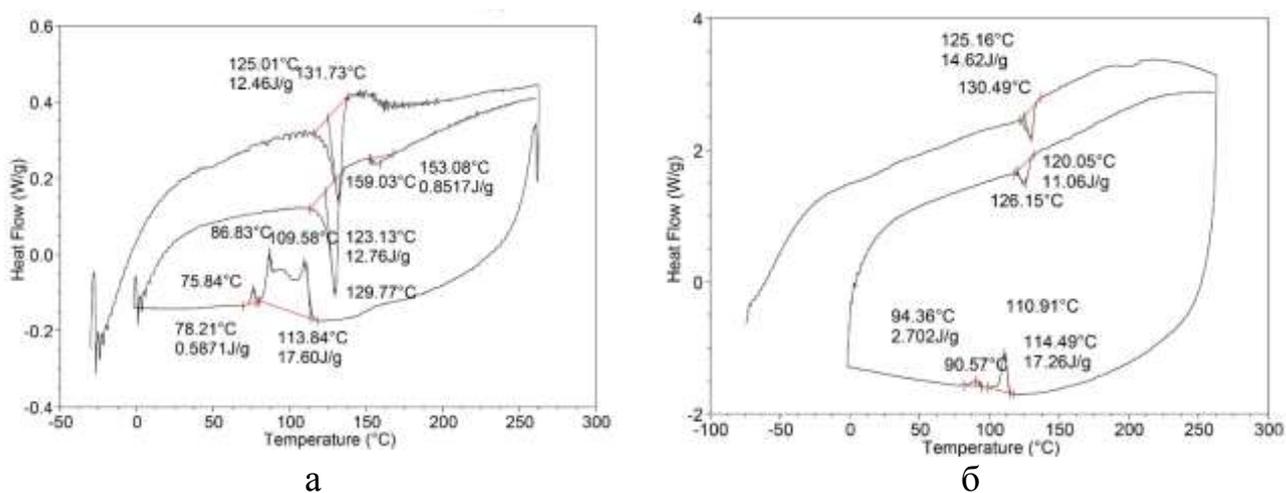


Рисунок 4.19 - Диаграмма плавления-кристаллизации-плавления смеси ЛПЭВД 25% - ПК 75%: а) -смешение в расплаве; б) - полученной методом SEDS

Анализ ДСК-диаграммы (рис. 4.19 б) смеси ЛПЭВД/ПК (25/75%), полученной методом SEDS, выявил улучшение кристаллических характеристик по сравнению с традиционным расплавленным смешением. Наблюдается пик плавления ЛПЭВД при  $130,49^{\circ}\text{C}$  с теплотой  $14,62$  Дж/г, что хотя и ниже теоретического аддитивного значения, но существенно превышает показатели расплавленного аналога. Это свидетельствует о частичном преодолении ограничивающего влияния аморфной ПК-матрицы на кристаллизацию полиэтиленовой фазы под действием сверхкритических условий. Процесс кристаллизации характеризуется сложной двухстадийной динамикой с основным переходом при  $110,91^{\circ}\text{C}$  и дополнительным при  $90,57^{\circ}\text{C}$ , что отражает сохранение молекулярно-массовой неоднородности системы.

Примечательно, что при повторном нагреве сохраняется значительная часть достигнутого улучшения - теплота плавления 11,06 Дж/г при 126,15°C остается выше значений, характерных для необработанной смеси.

Анализ ДСК-диаграммы (рис. 4.20 а) смеси ЛПЭВД/ПК (50/50%), полученной расплавленным смешением, выявил характерные особенности взаимодействия компонентов. Наблюдается пик плавления ЛПЭВД при 130,43°C с теплотой 26,73 Дж/г, что на 24% ниже расчетного аддитивного значения (35,15 Дж/г). Это снижение свидетельствует о значительном подавлении кристаллизации полиэтиленовой фазы под влиянием аморфного поликарбоната. Одновременно фиксируется перегиб при 155,82°C, соответствующий температуре стеклования ПК, что подтверждает сохранение его аморфной природы.

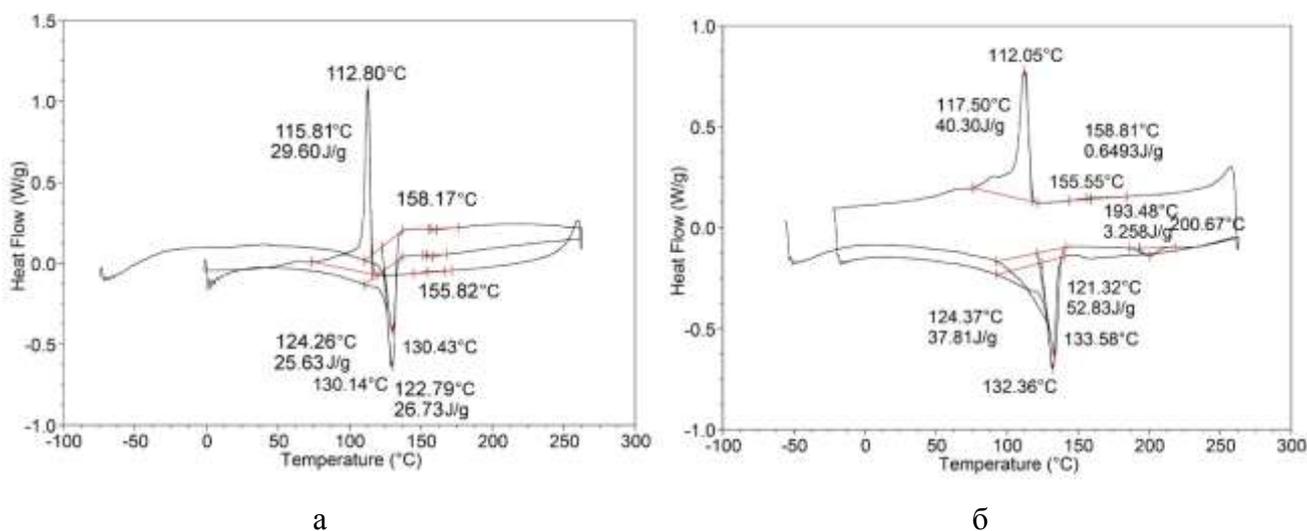


Рисунок 4.20 - Диаграмма плавления-кристаллизации-плавления смеси ЛПЭВД 50% - ПК 50%: а)- полученной в расплаве; б) - полученной методом SEDS

Термический анализ смеси ЛПЭВД/ПК (50/50%) выявил устойчивое подавление кристаллических свойств ЛПЭВД под влиянием аморфного поликарбоната. Процесс кристаллизации проявляется единственным пиком при 112,8°C с теплотой 29,6 Дж/г, что существенно ниже равновесных значений для чистого ЛПЭВД. При повторном нагреве сохраняется аналогичная картина - пик плавления при 130,14°C с теплотой 26,63 Дж/г подтверждает устойчивый характер этого эффекта. Анализ показывает, что поликарбонатная фаза создает существенные ограничения для процесса кристаллизации ЛПЭВД.

Проведенный анализ ДСК-диаграммы смеси ЛПЭВД/ПК (50/50%) (рис. 4.20 б) демонстрирует кардинальное изменение термического поведения смеси после обработки методом SEDS. Наиболее значимым результатом является одновременное улучшение кристаллических характеристик обоих компонентов системы. Для ЛПЭВД наблюдается аномальное увеличение теплоты плавления до 52,83 Дж/г при 133,58°C, что существенно превышает аддитивные расчеты. Еще более впечатляющим представляется появление четкого пика плавления поликарбоната при 193,48°C, что свидетельствует о формировании кристаллической фазы в традиционно аморфном материале. Механизм наблюдаемых преобразований связан с уникальными условиями сверхкритической среды, которые способствуют глубокой перестройке полимерной структуры. Проникновение CO<sub>2</sub> между макромолекулами создает условия для их более упорядоченной упаковки, при этом изменяется характер межфазного взаимодействия между компонентами смеси. Важно отметить, что достигнутые улучшения сохраняют устойчивость - при повторном нагреве теплота плавления ЛПЭВД составляет 37,81 Дж/г, оставаясь близкой к аддитивным значениям.

Анализ ДСК-диаграммы смеси ЛПЭВД/ПК (75/25%) (рис. 4.21 а) выявил неожиданные особенности кристаллизации смеси с преобладанием полиэтилена при смешении в расплаве.

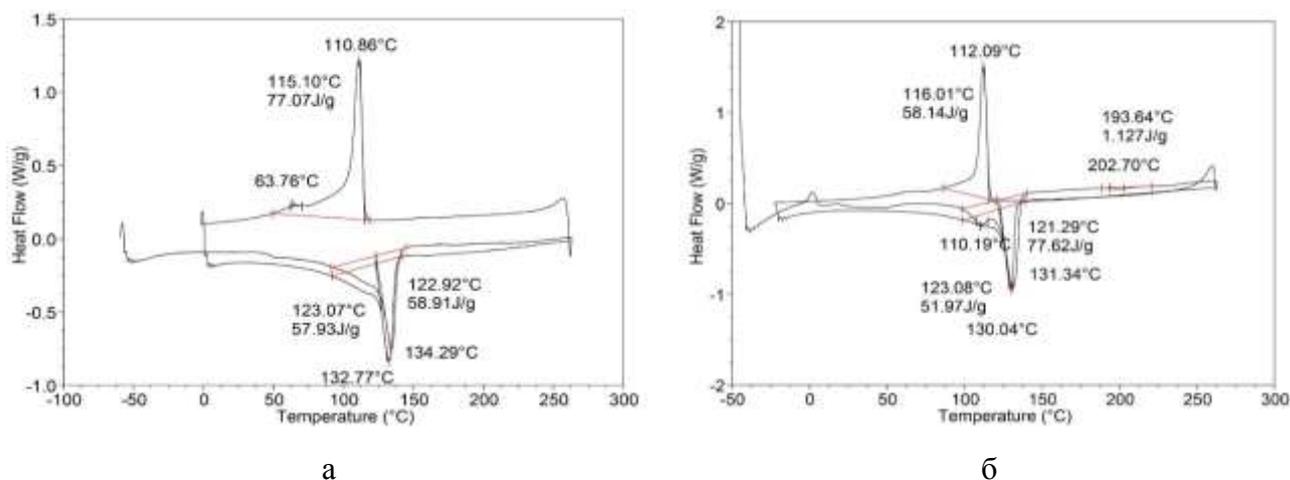


Рисунок 4.21 - Диаграмма плавления-кристаллизации-плавления смеси ЛПЭВД 75% - ПК 25%: а) - полученной в расплаве; б) - полученной методом SEDS

Наблюдается пик плавления ЛПЭВД при  $134,29^{\circ}\text{C}$  с теплотой  $58,91$  Дж/г, что на  $12\%$  превышает расчетное аддитивное значение. Этот аномальный рост свидетельствует о возможном структурном взаимодействии между компонентами. Процесс кристаллизации проявляется единственным четким пиком при  $110,86^{\circ}\text{C}$  с выделением  $77,07$  Дж/г тепла, что соответствует практически полной кристаллизации полиэтиленовой фазы. При повторном нагреве сохраняется повышенная теплота плавления ( $57,93$  Дж/г), подтверждающая устойчивость наблюдаемого эффекта.

Исследование ДСК-диаграммы смеси ЛПЭВД/ПК (75/25%) (рис. 4.21 б) показало, что обработка смеси методом SEDS приводит к существенному изменению ее термического поведения. Наиболее значимым эффектом является резкое увеличение теплоты плавления ЛПЭВД до  $77,62$  Дж/г при  $131,34^{\circ}\text{C}$ , что на  $47\%$  превышает расчетное аддитивное значение. Этот результат свидетельствует о глубокой структурной модификации полиэтиленовой фазы под действием сверхкритических условий. Процесс кристаллизации смеси проявляется единственным четким пиком при  $112,09^{\circ}\text{C}$  с тепловым эффектом  $58,14$  Дж/г, демонстрируя высокую степень упорядоченности образующейся структуры. Однако при повторном нагреве наблюдается частичная потеря достигнутых улучшений - теплота плавления снижается до  $51,97$  Дж/г при  $130,04^{\circ}\text{C}$ , приближаясь к значениям, характерным для расплавной смеси,

Особое внимание было уделено изучению влияния параметров метода SEDS на удельную теплоту плавления смеси (50% ЛПЭВД - 50% ПК). Полученные экспериментальные данные, представленные в таблице 4.9, демонстрируют четкую зависимость термических характеристик от условий диспергирования.

Для большинства изученных композиций, включая индивидуальные полимеры, метод SEDS приводит к увеличению удельной теплоты плавления по сравнению с традиционным расплавным смешением. Исключение составляет лишь смесь 50/50%, полученная при  $40^{\circ}\text{C}$  и  $15$  МПа.

Таблица 4.8 – Совокупный анализ кривых ДСК для композитов ЛПЭВД-ПВХ, полученных при 40°C и 8 МПа

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение по методу SEDS	
	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Суммарная $Q_{пл.}, \text{Дж/г}$	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Суммарная $Q_{пл.}, \text{Дж/г}$
ЛПЭВД (100%)	132,15	70,36	131,69	112,5
ПК (100%)	161,21	-	191,5 217,94	8,92 2,05
ЛПЭВД (25%) ПК (75%)	131,73	12,46	130,49	14,62
ЛПЭВД (50%) ПК (50%)	130,43	26,76	133,58	52,83
ЛПЭВД (75%) ПК (25%)	134,29	58,91	131,34	77,62

Таблица 4.9 – Влияние параметров метода SEDS на удельную теплоту плавления полимерных смесей

№, п/п	Состав смеси	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	Теплота плавления, $Q_{пл.}, \text{Дж/г}$	Теплота плавления в расплаве $Q_{пл.}, \text{Дж/г}$
1	ПК (50%) ЛПЭВД (50%)	40	8	52,83	26,76
2	ПК (50%) ЛПЭВД (50%)	40	15	26,75	26,76
3	ПК (50%) ЛПЭВД (50%)	40	25	45,48	26,76
4	ПК (50%) ЛПЭВД (50%)	60	15	50,09	26,76
5	ПК (50%) ЛПЭВД (50%)	80	15	40,3	26,76

Наблюдаемое увеличение теплоты плавления свидетельствует о принципиально иных условиях кристаллизации в сверхкритической среде. Метод SEDS способствует формированию более совершенной кристаллической структуры с повышенной степенью упорядоченности, что подтверждается ростом значений энтальпии плавления относительно аддитивных расчетов. Важно отметить, что данный эффект сохраняет свою устойчивость даже после последующей термообработки [368], что указывает на стабильность созданной надмолекулярной организации.

#### 4.4 Смешение термодинамически несовместимых поливинилхлорида и полиэтилена высокого давления в процессе диспергирования по методу SEDS

Как известно [369], ПЭ и ПВХ являются полностью несовместимыми полимерами, поэтому получение смесей на их основе достаточно проблематично. В связи с этим проведено достаточно много исследований по повышению совместимости этих полимеров, причем большинство работ посвящено созданию смесей из отходов этих полимеров.

В методах повышения совместимости этих полимеров можно отметить три основных [370]:

- введение блок-сополимера, имеющего сродство как с одним, так и с другим полимером;
- добавление в смесь реакционноспособного полимера;
- введение низкомолекулярных добавок взаимодействующие с обоими компонентами.

Применение первого метода показано в нескольких работах, в частности, в работе [369] было показано, что введение 1% бутадиен-стирол-акрилонитрильного блок-сополимера в смесь ПВХ (90%) - ПЭ (10%) приводит к росту прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве.

Широко распространенным компатибилизатором смесей ПЭ-ПВХ является хлорированный полиэтилен (ХПЭ), применение которого было показано в статье [371] и было достигнуто повышение прочности композиции.

Введение низкомолекулярных добавок показано в работе [372], где введение в смесь ПВХ-ЛПЭВД в соотношении 20/80 акриловой кислоты, малеинового ангидрида в присутствии фенольной смолы приводит к повышению вязкости композиции, связанной с повышением межмолекулярного взаимодействия компонентов и приводит к росту физико-механических свойств.

В некоторых работах [373, 374] изучено влияние пероксида дикумила и триаллил изоцианурата на повышении механических свойств при введении в смесь ПВХ с ПЭНП.

Необходимо отметить и работу [375]. В ней исследовано влияние коронной обработки плазмой ПЭ перед введением в смесь с ПВХ. В результате авторы показали, что обработка ПЭ приводит к повышению совместимости в результате образования сшивок и снижения поверхностного натяжения.

В результате небольшого обзора можно выделить несколько моментов. Во-первых, все исследуемые смеси получали традиционным способом: смешением в расплаве. Во-вторых, концентрация одного из компонентов составляла не более 10%. В-третьих, использовались небольшие добавки других компонентов, выступающих в качестве компатибилизаторов.

В отличие от вышеперечисленных работ предметом же настоящего исследования в данной главе является смешение смеси ПВХ и ПЭ в диапазоне концентраций компонентов от 0 до 100% без применения компатибилизирующих добавок с использованием процесса диспергирования по методу сверхкритического флюидного антирастворителя (SEDS), то есть не смешением в расплаве.

Метод SEDS требует [376, 377]:

1. Нерастворимости полимеров в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ .
2. Хорошей растворимости в органическом растворителе.
3. Нахождения бинарной системы " $\text{CO}_2$  – органический растворитель" в однофазной сверхкритической области.

Известно [378], что ЛПЭВД и ПВХ не растворяются в СК диоксиде углерода, что обосновывает выбор метода SEDS.

В качестве растворителя при измерении растворимости полиэтилена и ПВХ использовали толуол, хлороформ и дихлорметан. При подборе температурных границ каждого растворителя учитывалась температура кипения каждого растворителя.

Результаты исследования растворимости полиэтилена в толуоле, хлороформе и дихлорметане представлены на рисунке 4.22.

Использование толуола в качестве растворителя ПЭ показало, что с увеличением температуры уменьшается время растворения. Полное растворение при температуре 353 К происходит в течении 480 минут, а при температуре 373 К полное растворение достигается в течении 30 минут.

Потеря массы ( $Q$ ) в момент времени рассчитывается формуле:

$$Q = (w_0 - w_\tau) / w_0 \times 100,$$

где,  $w_0$  – начальная масса образца, а  $w_\tau$  – его масса в момент времени  $\tau$ .

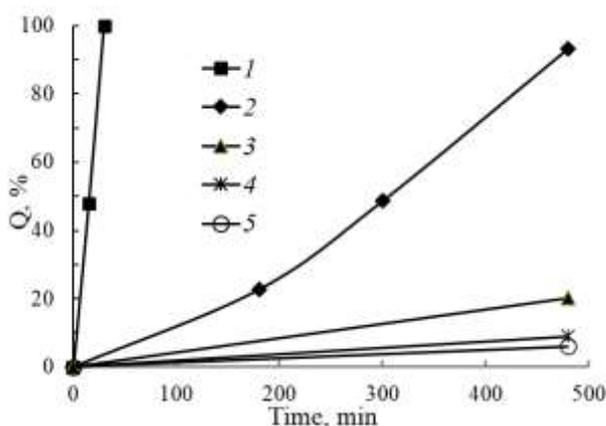


Рисунок 4.22 - Растворимость полиэтилена от времени и температуры в разных органических растворителях:  
1- толуол,  $T=373$  К; 2 - толуол,  $T=353$  К; 3- толуол,  $T=323$  К; 4- дихлорметан,  $T=308$  К; 5- хлороформ,  $T=323$  К

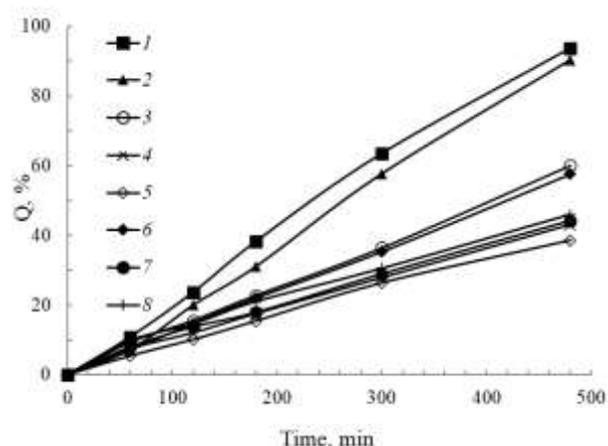


Рисунок 4.23 - Растворимость ПВХ от времени и температуры в разных органических растворителях:  
1 - дихлорметан,  $T=308$  К; 2 - дихлорметан,  $T=298$  К; 3 - толуол,  $T=373$  К; 4 - толуол,  $T=353$  К; 5- толуол,  $T=323$  К; 6- хлороформ,  $T=323$  К; 7- хлороформ,  $T=298$  К; 8- хлороформ,  $T=308$  К

Использование в качестве растворителя хлороформа и дихлорметана себя не оправдывает. Растворение с данными растворителями в течении 480 минут показало низкую растворимость полиэтилена.

Исследование растворимости ПВХ с выше отмеченными органическими растворителями показало следующие результаты (рис. 4.23).

Использование толуола и хлороформа при максимально возможных для каждого из них температурах показывает не лучшее растворение по сравнению с дихлорметаном. Толуол и хлороформ в течении 480 минут растворяют 60,1 % при температуре 373 К и 57,6 % при температуре 323 К соответственно. Практически полное растворение дихлорметаном при температуре 308 К достигается в течении 480 минут. За аналогичное время при температуре 298 К растворяется 90 % ПВХ.

Анализируя полученные данные можно констатировать, что результаты согласуются с представлениями теории растворов полимеров [379] и определяются экспериментально полученными параметрами растворимости полимеров и растворителей, показанных в таблице 4.10. То есть чем ближе параметры растворителей исходных веществ, тем выше взаимная растворимость.

Таблица 4.10 - Параметры растворимости полимеров и растворителей [380]

№ п/п	Растворитель, полимер	Параметр растворимости, $(\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}$
1	Толуол	8,97
2	Хлороформ	9,3
3	Дихлорметан	9,95
4	ЛПЭВД	7,94
5	ПВХ	9,57

Высокая растворимость ЛПЭВД и ПВХ в органических растворителях создает благоприятные условия для эффективного диспергирования этих полимеров методом SEDS. Хорошая растворимость компонентов позволяет прогнозировать высокую производительность процесса при относительно низких энергозатратах, что делает данный метод перспективным для промышленного применения.

Для дальнейшей оптимизации технологии проводится углубленное исследование фазового равновесия в системе "органический растворитель - антирастворитель". Особое внимание уделяется определению границ сверхкритической области и построению полной фазовой диаграммы, включая

изучение бинадальной кривой. Эти исследования имеют принципиальное значение, так как позволяют установить точные параметры перехода системы в однофазное состояние, что является ключевым фактором для эффективного осаждения полимерных частиц.

Исходя из вышеприведенных исследований по растворимости полимеров в органических растворителях, в работе выбраны толуол и дихлорметан. Результаты экспериментального исследования фазового равновесия системы «СО<sub>2</sub> – толуол/дихлорметан» в работе [368]. Согласно этих результатов термодинамическая система «толуол/ дихлорметан – СО<sub>2</sub>» демонстрирует фазовое поведение I-II типа; однофазное сверхкритическое флюидное состояние, отвечающее методике диспергирования, предполагаемого к осуществлению при T = 313К, имеет место при значениях давления, превышающих 8,0 МПа.

С учетом вышеприведенного результата, установлены предпочтительные режимные параметры осуществления процесса диспергирования для полимерных смесей ПВХ/ПЭ 5118 (табл. 4.11).

Таблица 4.11 – – Оптимальные параметры диспергирования методом SEDS (4% концентрация полимерного раствора, сопло 200 мкм)

№	Полимеры	T, К	P, МПа
1	ПВХ	313	8
2	ЛПЭВД	313	8
3	ПВХ (75%) ЛПЭВД (25%)	313	8
4	ПВХ (50%) ЛПЭВД (50%)	313	8
5	ПВХ (25%) ЛПЭВД (75%)	313	8
6	ПВХ (50%) ЛПЭВД (50%)	313	15
7	ПВХ (50%) ЛПЭВД (50%)	313	25
8	ПВХ (50%) ЛПЭВД (50%)	333	15

На рисунке 4.24 представлены СЭМ изображения смеси ПВХ (50%)/ЛПЭВД (50%), полученных при различных давлениях и температурах.

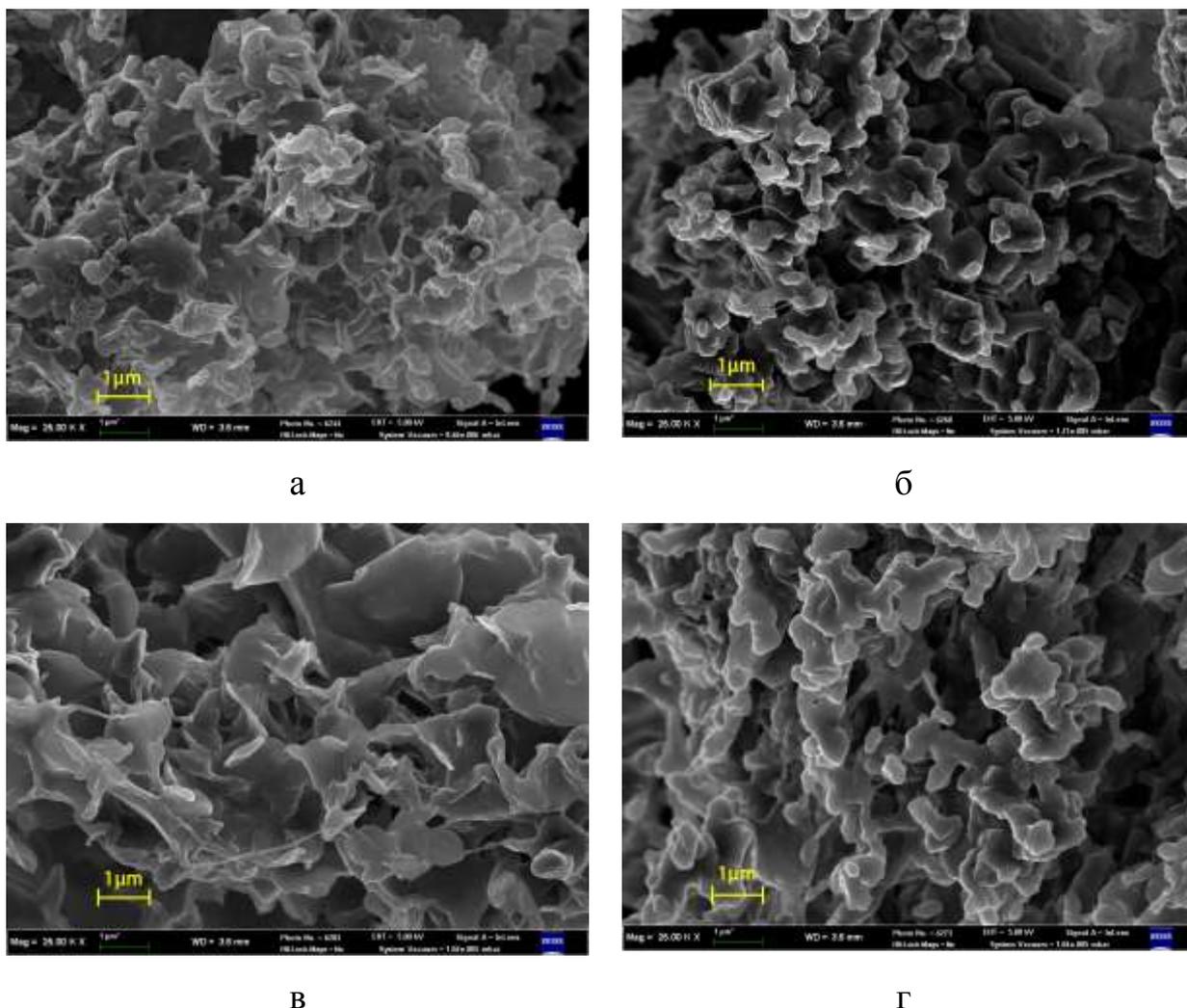


Рисунок 4.24 - СЭМ-изображения композита ПВХ/ЛПЭВД (50/50%), полученного методом SEDS при различных режимах: а -  $T=313$  К,  $P=8$  МПа; б -  $T=313$  К,  $P=15$  МПа; в -  $T=313$  К,  $P=25$  МПа; г -  $T=333$  К,  $P=15$  МПа

СЭМ фотографии получены для образцов ПВХ/ ЛПЭВД с соотношением 1/1. Из фотографий видно, что полученные в ходе исследований частицы имеют неправильную пористую форму и произошла коалесценция. Поскольку подаваемый раствор полимера контактировал со сверхкритическим  $CO_2$  сразу после выхода из сопла, образование мелких капелек раствора полимера было затруднено. В этой ситуации зарождение и рост происходили в растворе одновременно, таким образом, формировалась взаимосвязанная структура частиц. Видно, что размеры частиц смеси больше в образцах, полученных при

высоких давлениях, которая происходит из-за увеличения степени коалесценции. Различие в степени коалесценции, вероятно, связано с увеличением способности сверхкритического  $\text{CO}_2$  экстрагировать органический растворитель из за роста плотности  $\text{CO}_2$ .

На рисунке 4.25 представлены внешний вид композиционных материалов полученных с различным содержанием ЛПЭВД и ПВХ.

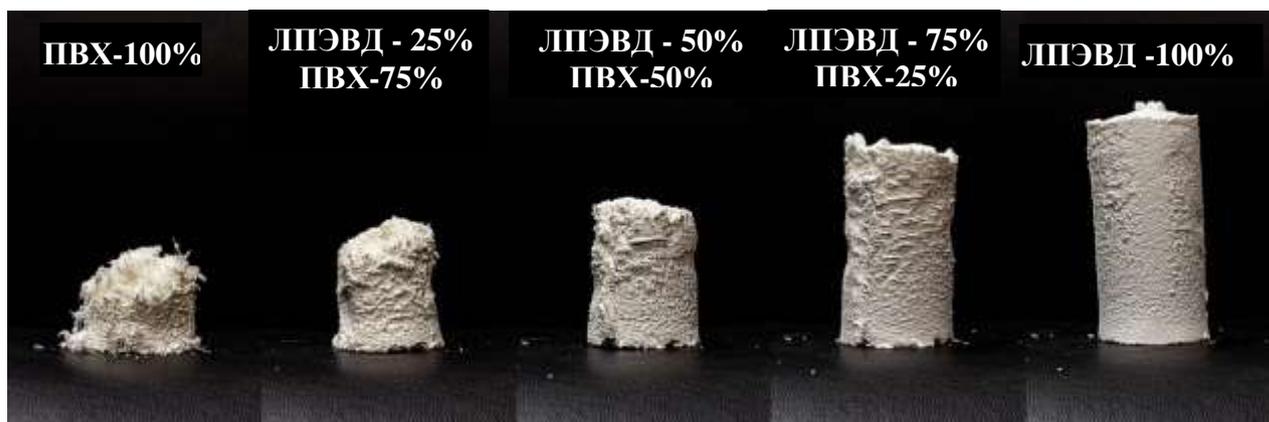


Рисунок 4.25 – Общий вид композиционных материалов с различным содержанием ЛПЭВД и ПВХ полученные с применением метода SEDS

Перед изучением смесей проведен детальный анализ индивидуальных компонентов — ЛПЭВД и ПВХ. Эти исследования позволили установить базовые параметры: температуры плавления и кристаллизации, теплоты фазовых переходов и степень кристалличности. Такой подход обеспечил корректную интерпретацию данных по смесям, поскольку дал возможность отделить вклад каждого компонента в общее термическое поведение системы.

Исследование термического поведения промышленного ПВХ методом ДСК подтвердило его типично аморфную структуру. На диаграмме наблюдается лишь незначительный тепловой эффект при  $120,19^\circ\text{C}$  с теплотой  $0,85$  Дж/г, что связано скорее с локальными подвижками полимерных цепей, чем с истинной кристаллизацией. Полное отсутствие выраженных пиков при охлаждении и повторном нагреве окончательно подтверждает неспособность данного типа ПВХ к образованию кристаллической фазы в изученных условиях.

При анализе смесей ПВХ с ЛПЭВД выявлено, что термическое поведение системы в основном определяется полиэтиленовой составляющей. Количественные данные представлены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Итоговые данные по исследованию кривых плавления ДСК смесей ЛПЭВД – ПВХ ( $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 8\text{ МПа}$ )

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение по методу SEDS	
	$T_{\text{пл.}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	Суммарная $Q_{\text{пл.}},\text{ Дж/г}$	$T_{\text{пл.}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	Суммарная $Q_{\text{пл.}},\text{ Дж/г}$
ЛПЭВД (100%),	132,15	70,36	131,69	112,5
ПВХ (100%)	120,19	0,85	104,33	5,95
ЛПЭВД (25%) ПВХ (75%)	127,98	9,26	48,9 130,34	3,25 49,57
ЛПЭВД (50%) ПВХ (50%)	131,23	23,31	131,32	77,62
ЛПЭВД (75%) ПВХ (25%)	128,48	33,49	128,47	108,52

Исследования показали эффективность SEDS-технологии для управления кристаллизацией полимеров. При использовании сверхкритического диоксида углерода в качестве растворителя удельная теплота плавления увеличивается в 1,5–5 раз по сравнению с традиционным расплавленным смешением. Это указывает на улучшение кристаллической структуры материалов. Такой эффект достигается благодаря уникальным физико-химическим условиям, создаваемым в сверхкритической среде.

В рамках комплексной характеристики модифицированных материалов проведен детальный анализ их физико-механических свойств. Исследования выполнялись на стандартных отпрессованных образцах с использованием современных методик испытаний, что обеспечило сопоставимость и достоверность полученных результатов. Для систематизации обширного экспериментального материала все данные сведены в сводную таблицу 4.13.

Таблица 4.13 – Физико-механические свойства

Показатели	Смеси полученные по методу SEDS ( $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 8\text{ МПа}$ )		Смеси полученные в смешении в расплаве	
	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %
ПВХ-75% ЛПЭВД -25%	10,664	2,4	2,319	155,0
ПВХ-50% ЛПЭВД -50%	9,222	12,8	5,083	370,0
ПВХ-25% ЛПЭВД -75%	10,352	486,7	12,907	820,0
ЛПЭВД -100%	17,389	790,0	15,338	616,7
ПВХ-100%	28,713	3,9	4,274	296,7

Результаты механических испытаний, представленные в таблице 4.13, демонстрируют существенное влияние метода получения на свойства полимерных смесей. Полученные методом SEDS образцы показывают значительное улучшение прочностных характеристик по сравнению с материалами, полученными традиционным расплавленным смешением. Этот эффект особенно выражен для показателя прочности при растяжении, что напрямую связано с формированием более совершенной кристаллической структуры в условиях сверхкритической среды.

Одновременно наблюдается снижение относительного удлинения при разрыве у образцов полученные методом SEDS. Основной причиной является удаление пластификаторов из промышленного ПВХ в процессе сверхкритической обработки, что подтверждается ссылкой на исследование [381]. Это приводит к изменению деформационного поведения материала - повышается жесткость полимерной матрицы, но уменьшается ее способность к пластической деформации.

#### **4.5 Смешение термодинамически несовместимых сополимера этилена с винилацетатом и бутадиен-нитрильного каучука в процессе диспергирования по методу SEDS**

Термопластичные эластомеры (ТПЭ) на основе СЭВА и разных типов каучуков представляют собой особый класс полимеров, поскольку полученные материалы могут обладать выдающимися механическими свойствами, их можно плавить и многократно перерабатывать [382].

Например, нитрил-бутадиен-резина (NBR) обладает высокой нефтяной стойкостью, превосходным сопротивлением старению, устойчивости к погодным условиям и высокими механическими свойствами [383, 384].

В работах [385, 386] исследованы смешение сополимеров этилена винилацетата (ЭВА) и СКН. Установлено, что материал обладает хорошими эластомерными свойствами и устойчивостью к озону и кислороду. Однако, несмотря на хорошие свойства, эти смеси обычно имеют плохие механические качества из-за несмешиваемости компонентов, что приводит к сильному расслоению фаз и плохой межфазной адгезии.

Предметом же данного раздела исследования является смешение сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА) и бутадиен-нитрильного каучука (СКН) с использованием процесса диспергирования по методу сверхкритического флюидного антирастворителя, а именно по методу SEDS.

Основными условиями проведения эксперимента с использованием метода сверхкритического флюидного антирастворителя является отсутствие растворимости диспергируемого материала в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , полимеры должны хорошо растворяться в органическом растворителе и бинарная система «органический растворитель –  $\text{CO}_2$ » имеет однофазное СКФ состояние [387].

Литературные данные по растворимости СЭВА-113 и СКН-18 в СКФ средах отсутствуют. Проведенные нами измерения показали, что и СЭВА-113 и СКН-18 не растворяются в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , а происходит лишь незначительное их набухание.

В качестве растворителя при измерении растворимости СЭВА-113 и СКН-18 использовали толуол, хлороформ и дихлорметан. При подборе температурных границ каждого растворителя учитывалась температура кипения каждого растворителя.

Результаты исследования СЭВА-113 в органических растворителях приведены на рисунке 4.3.

Подробное описание методики измерения растворимости полимеров в органических растворителях приводилось в работе [381].

На рисунке 4.26 представлены результаты исследования растворимости СКН-18 в органических растворителях. Эксперименты проводились в диапазоне температур 303,15 – 338,15 К.

Таблица 4.14 – Параметры растворимости полимеров и растворителей

Растворитель, полимер	Параметр растворимости, $(\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}$
Толуол	8,97
Дихлорметан	9,95
Хлороформ	9,3
Поливинилацетат (ПВА)	9,4
Каучук (СКН)	9,64

Из результатов исследования видно, что каучук лучше растворяется в дихлорметане поскольку параметр растворимости СКН – 9,64 ближе к параметру растворимости (таблица 4.14) дихлорметана – 9,95, чем у толуола – 8,97 (рис. 4.35). При этом растворимость в дихлорметане происходит при более низких температурах и достигает 100 % значения.

Проведенные исследования растворимости СЭВА-113 и СКН-18 в различных органических растворителях (рис. 4.3 и 4.26) выявили существенные различия в их взаимодействии. Наиболее эффективным растворителем для СЭВА-113 оказался толуол, в то время как СКН-18 продемонстрировал наилучшую растворимость в дихлорметане. Хлороформ занимает

промежуточное положение, проявляя умеренную растворяющую способность для обоих полимеров.

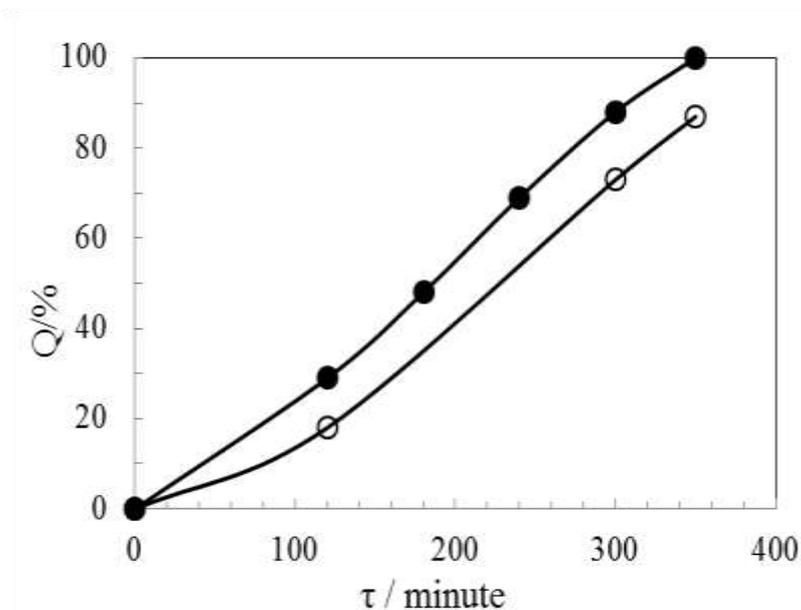


Рисунок 4.26 – Зависимость растворения каучука в органических растворителях от времени: ○ - в толуоле при 333,15 К, ● – в дихлорметане при 308,15 К

Условия эксперимента по совместному диспергированию смеси полимеров подробно описаны в таблице 4.15 и были определены исходя из характеристик фазового равновесия для системы «CO<sub>2</sub> – толуол/дихлорметан» (рис. 4.4) [376]. При данных режимных параметрах данная бинарная система находится в однофазном флюидном состоянии.

Свойства полимеров и материалов на основе их смесей во многом определяется надмолекулярной структурой, под которой понимают способ упаковки макромолекул в пространственно-выделяемых фрагментах, их форму и размеры. Как известно, полимеры не могут быть полностью кристаллическими, в них лишь существуют области с различной степенью упорядоченности, количественной характеристикой которой является термин степень кристалличности. Полная характеристика строения вещества определяется его морфологией – совокупностью структурных образований, их формой и взаимным расположением. К основным морфологическим формам кристаллических полимеров относят различные монокристаллы (пластинчатые, фибриллярные, изометрические, призматические), поликристаллы (сферолиты)

и промежуточные образования в виде многогранников (эндриты, аксиалиты) и овалов (овоиды).

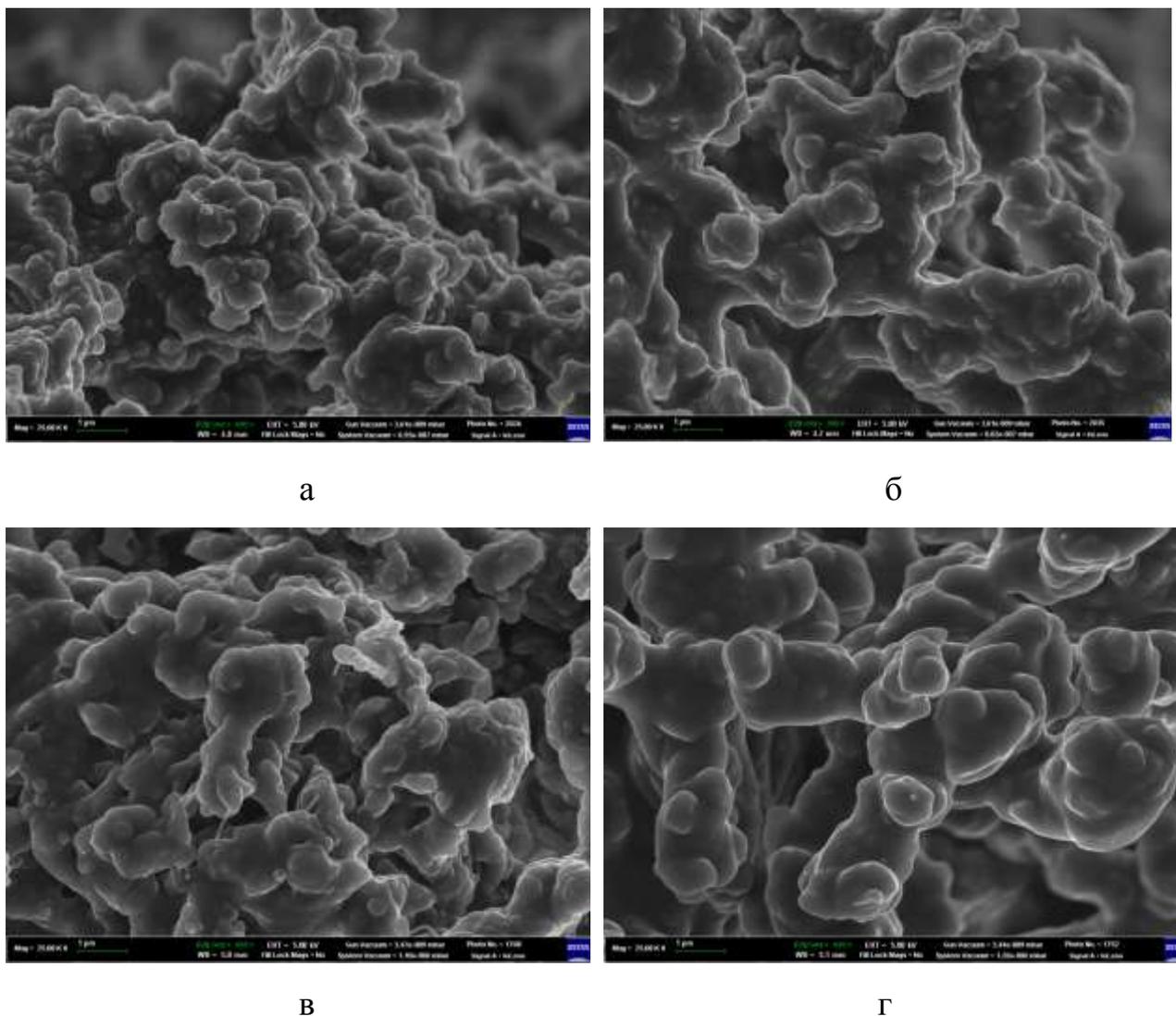
Таблица 4.15 - Режимные параметры проведения процесса диспергирования полимерных смесей методом SEDS (концентрация полимерной смеси в растворителе — 4 мас.%; диаметр сопла — 200 мкм)

Полимерная смесь	T, К	P, МПа
СЭВА 113 (50%) СКН-18 (50%)	313	8
СЭВА 113 (50%) СКН -18 (50%)	313	15
СЭВА 113 (50%) СКН -18 (50%)	313	25
СЭВА 113 (50%) СКН -18 (50%)	333	13
СЭВА 113 (75%) СКН -18 (25%)	313	8
СЭВА 113 (25%) СКН -18 (75%)	313	8

Была проведена серия экспериментов с варьированием температуры от 313 до 333 К, оценивалась влияние давления, температуры на морфологию частиц.

Морфология смеси СЭВА-113/СКН-18 при различных условиях диспергирования методом SEDS представлены рисунке 4.27.

В ходе процесса диспергирования смеси СЭВА-113 и СКН-18 получен порошок имеющую рыхлую и высокопористую структуру. При рассмотрении морфологии частиц порошка на СЭМ фотографий данной смеси, показанного на рисунке 4.27 можно увидеть, что в основном полимерная композиция состоит из мелкочаеистой сети субчастиц диаметром от 400 до 1200 нм связанных между собой вытянутыми волокнообразными образованиями.



а

б

в

г

Рисунок 4.27 – СЭМ изображение и внешний вид смеси СЭВА-113 / СКН-18, полученной в результате диспергирования при разных температурах и давлениях: а -  $T=313$  К,  $P=8$  МПа; б -  $T=313$  К,  $P=25$  МПа; в -  $T=313$  К,  $P=15$  МПа; г -  $T=333$  К,  $P=15$  МПа

При применении метода SEDS увеличение давления процесса диспергирования обычно усиливает массоперенос растворителя в диоксиде углерода, что приводит к образованию более мелких частиц из-за более высокого пересыщения подаваемого раствора. В данной работе проведены эксперименты при давлениях 8, 15, 20 МПа. По результатам изучения результатов сканирующей электронной микроскопии (рис. 4.27 а–в) не выявлено существенного влияния ни на морфологию, ни на размер частиц диспергированных полимеров в случае всех трех давлений.

На следующем этапе были проведены калориметрические исследования смесей СЭВА-113 и СКН-18.

Были исследованы смеси СЭВА-113 и СКН-18 в соотношении 50% на 50%, полученные смешением в расплаве и при смешении по методу SEDS при разных режимах смешения. Дополнительно проанализировали смеси СЭВА – СКН-18 в соотношении 25% и 75%, соответственно.

Таблица 4.16 – Влияние режима диспергирования по методу SEDS на теплоту плавления

Состав смеси	$t^{\circ}\text{C}$ ,	P МПа	Теплота плавления, $Q_{\text{пл.}}$ , Дж/г
СЭВА 113 (50%) СКН-18 (50%)	40	8	34,86
СЭВА 113 (50%) СКН -18 (50%)	40	15	32,65
СЭВА 113 (50%) СКН -18 (50%)	40	25	34,82
СЭВА 113 (50%) СКН -18 (50%)	60	15	11,52

Проведенные исследования физико-механических свойств смесей СЭВА-СКН (таблица 4.17) выявили интересную закономерность. В отличие от других изучаемых систем, для этой конкретной пары полимеров традиционное расплавное смешение оказалось более эффективным, чем при методже SEDS. Полученные образцы демонстрировали более высокие прочностные характеристики при использовании классического метода переработки. Как известно, соотношение вязкостей расплавов полимеров при смешении влияет на образование структуры смеси. При этом, чем выше разница в ПТР между СКН и СЭВА, тем шире концентрационный диапазон, в котором менее вязкий компонент образует непрерывную фазу, то есть является дисперсионной средой [388]. В нашем случае и реализуется структура, когда непрерывной дисперсионной средой становится фаза СЭВА и она определяет свойства смеси в целом, причем эта область начинается уже с 30% содержания СЭВА.

Поэтому у смесей, полученных смешением в расплаве свойства выше. Это также, можно объяснить, во-первых, очень сильным различием в строении и структуре каучука и термопласта, что в условиях смешения по методу SEDS приводит к формированию двух отдельных фаз. Во-вторых, в большинстве ТЭП соотношение между каучуком и термопластом составляет 70% на 30%, соответственно. Поэтому, изменение состава смеси СКН и СЭВА, в отличие от состава (50% на 50%), должно привести к повышению физико-механических характеристик смесей, полученных по методу SEDS. Это наглядно подтверждается данными таблицы 4.17 (смеси 7 и 8).

Таблица 4.17 – Физико-механические свойства смесей СЭВА-113 – СКН-18

Состав смеси	Смешение по методу SEDS			Смешение в расплаве		
	Условная прочность при разрыве, $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве $\epsilon$ , %	Теплота плавления, $Q_{пл.}$ , Дж/г	Условная прочность при разрыве, $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве $\epsilon$ , %	Теплота плавления, $Q_{пл.}$ , Дж/г
СКН-18 (100%) $t=40$ , $P=8$ МПа	0,3	270	-	16	400	-
СЭВА 113 $t=40$ , $P=8$ МПа	7,35	580	45,73	10	600	43,13
СКН -18 (50%) СЭВА 113 (50%) $t=40$ , $P=8$ МПа	1,7	75	34,86	2,6	220	19,87
СКН -18 (50%) СЭВА 113 (50%) $t=40^\circ\text{C}$ , $P=15$ МПа	1,8	126	32,65	2,6	220	19,87
СКН -18 (50%) СЭВА 113 (50%) $t=40^\circ\text{C}$ , $P=25$ МПа	1,9	130	34,82	2,6	220	19,87
СКН -18 (50%) СЭВА 113 (50%) $t=60^\circ\text{C}$ , $P=15$ МПа	1,8	80	11,52	2,6	220	19,87
СКН -18 (25%) СЭВА 113 (75%) $t=40$ , $P=8$ МПа	7,7	800	38,34	6,4	620	28,2
СКН -18 (75%) СЭВА 113 (25%) $t=40$ , $P=8$ МПа	1,1	390	13,2	1,0	320	9,7

Оценка влияния режима на деформационно-прочностные показатели смесей СКН-18 50% - СЭВА-113 50%, полученных по методу SEDS показало, что изменение давления и температуры не оказывает влияния на их свойства.

Проведенные исследования убедительно доказали, что метод сверхкритического флюидного антирастворителя (SEDS) позволяет создавать термоэластопластные материалы с превосходными эксплуатационными характеристиками. По сравнению с традиционным расплавленным смешением, данный подход обеспечивает значительное улучшение механических и функциональных свойств при сохранении стандартного компонентного состава.

Проведенные исследования выявили сложную зависимость свойств полимерных смесей от метода их получения и компонентного состава. Сравнительный анализ традиционного расплавленного смешения и SEDS-технологии показал, что в большинстве случаев для эквимольных композиций (50%/50%) метод SEDS демонстрирует несколько сниженные физико-механические показатели по сравнению с расплавленными аналогами.

Однако ситуация кардинально меняется при отклонении от равнокомпонентного состава. Для смесей с соотношением 25%/75% и 75%/25% SEDS-технология показывает явные преимущества, обеспечивая повышение степени кристалличности, улучшение термических характеристик и рост прочностных показателей [389].

#### **4.6 Получение композиционного материала из термодинамически несовместимых полимеров поликарбоната и полиэтилентерефталата в процессе диспергирования по методу SEDS**

Предметом данного раздела исследования является смешение термодинамически несовместимых поликарбоната и полиэтилентерефталата с использованием процесса диспергирования по методу сверхкритического флюидного антирастворителя, а именно по методу SEDS.

Известно [378], что ПЭТФ и ПК не растворяются в СК диоксиде углерода, что обосновывает выбор метода SEDS.

В качестве растворителя при измерении растворимости поликарбоната и полиэтилентерефталата использовали толуол, хлороформ и метилпирролидон. При подборе температурных границ каждого растворителя учитывалась температура кипения каждого растворителя.

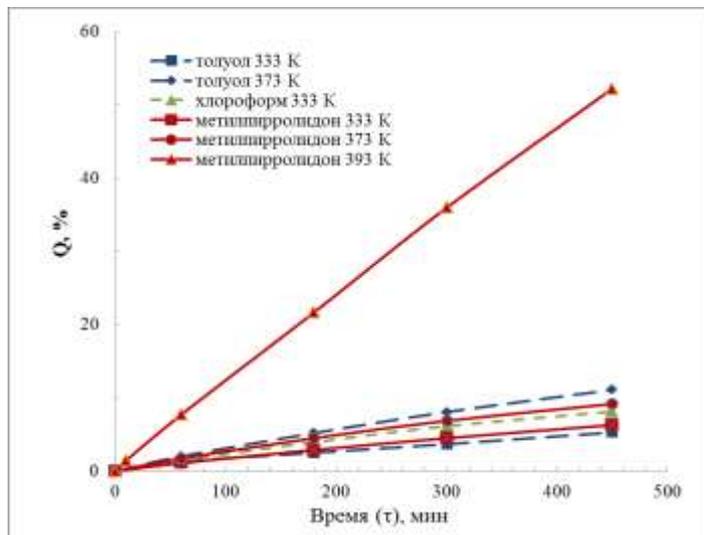


Рисунок 4.28 – Растворимость ПЭТФ от времени и температуры в разных органических растворителях

Растворимость ПЭТФ в выбранных растворителях в пределах температур до 373 К показал низкую растворимость в течении 450 минут (рисунок 4.28). Повышение температуры метилпирролидона до 393 К ведет к резкому повышению растворимости за аналогичный период времени (рисунок 4.28).

Для оптимизации процесса диспергирования полимеров методом SEDS проводился анализ фазового поведения системы «органический растворитель – антирастворитель» (сверхкритический  $\text{CO}_2$ ). Ключевой задачей является определение границ сверхкритической области, где система переходит в однородное состояние, что критически важно для контролируемого осаждения полимерных частиц.

Исходя из вышеприведенных исследований по растворимости полимеров в органических растворителях, в работе выбраны хлороформ и метилпирролидон. Так как для смешения по методу SEDS необходимо приготовить смесь полимеров в органическом растворителе, то нас интересует смесь растворителей, в данном случае хлороформ / метилпирролидон» (рис.

4.29). Согласно этих результатов термодинамическая система «хлороформ / метилпирролидон –  $\text{CO}_2$ » демонстрирует фазовое поведение I-II типа; однофазное сверхкритическое флюидное состояние, отвечающее методике диспергирования, предполагаемого к осуществлению при  $T = 313\text{K}$ , имеет место при значениях давления, превышающих 8,0 МПа.

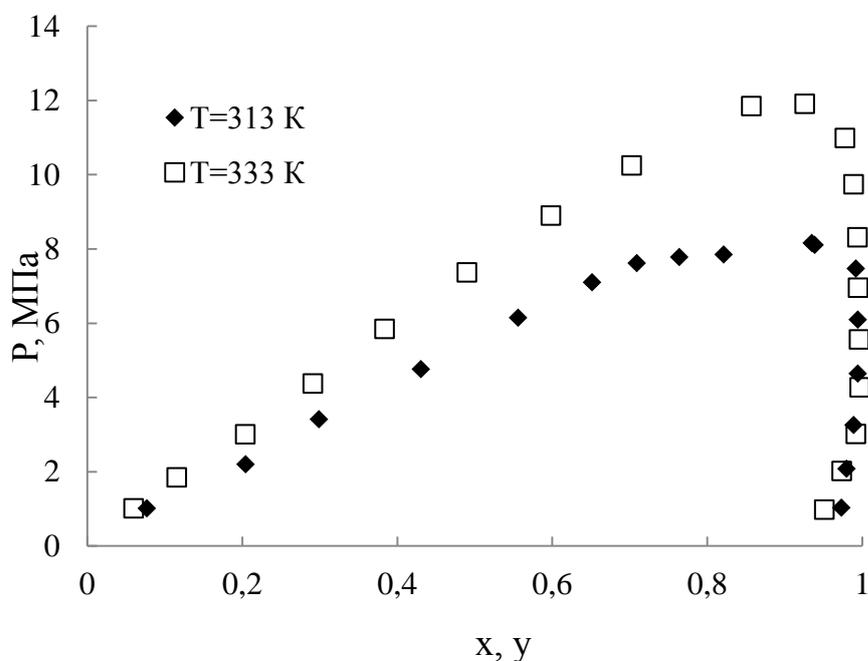


Рисунок 4.29 – Фазовая диаграмма для системы  $\text{CO}_2$  – (N-метилпирролидон/хлороформ=1/1)

С учетом полученных фазовых диаграмм (рис. 4.29), были установлены предпочтительные режимные параметры осуществления процесса диспергирования для полимерных смесей ПЭТФ /ПК (табл. 4.18).

Была проведена серия экспериментов с варьированием температуры в диапазоне 313...333 К, оценивалось влияние давления, температуры на морфологию частиц. В процессе диспергирования смеси полиэтилентерефталат/поликарбонат получен порошок с рыхлой высокопористой структурой. Условия эксперимента (табл. 4.18) были определены с учетом фазового равновесия системы диоксид углерода – N-метилпирролидон/хлороформ.

Таблица 4.18 – Режимные параметры осуществления процесса диспергирования смесей по методу SEDS

№	Полимеры	T, К	P, МПа	Концентрация смеси полимеров в растворителе, % масс	Диаметр сопла, мкм
1	ПЭТФ (50%) ПК (50%)	313	9	4	200
2	ПЭТФ (50%) ПК (50%)	313	13	4	200
3	ПЭТФ (50%) ПК (50%)	313	20	4	200
4	ПЭТФ (50%) ПК (50%)	333	13	4	200
5	ПЭТФ (75%) ПК (25%)	313	9	4	200
6	ПЭТФ (25%) ПК (75%)	313	9	4	200
7	ПЭТФ	313	9	4	200
8	ПК	313	9	4	200

На рисунке 4.30 представлены СЭМ изображения смеси ПЭТФ (50%)/ПК (50%), полученных при различных давлениях.

Как видим (рис. 4.30 *в, г*), повышение температуры с 313 до 333 К приводит к более высокой агломерации частиц. При 313 К (рис. 4.30, *в*) образец представляет собой отдельные частицы со сферической структурой и размерами 0,4...1,3 мкм. Повышение температуры эксперимента до 333 К (рис. 4.30*г*) приводит к получению частиц с большей степенью агломерации и оплавленными участками.

При применении метода SEDS увеличение давления процесса диспергирования обычно усиливает массоперенос растворителя в диоксиде углерода, что приводит к образованию более мелких частиц из-за более высокого пересыщения подаваемого раствора. В данной работе проведены эксперименты при давлениях 9, 13, 20 МПа. По результатам изучения результатов сканирующей электронной микроскопии (рис. 4.30 *а–в*) не выявлено существенного влияния ни на морфологию, ни на размер частиц диспергированных полимеров в случае всех трех давлений.



Таблица 4.19 - Данные по исследованию кривых плавления ДСК смесей ПЭТФ-ПК

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение по методу SEDS ( $T = 313 \text{ K}$ ; $P = 9 \text{ МПа}$ )	
	Температура плавления $T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Суммарная теплота плавления $Q_{\text{пл.}}, \text{Дж/г.}$	Температура плавления $T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Суммарная теплота плавления $Q_{\text{пл.}}, \text{Дж/г}$
Полиэтилентерефталат (100 %)	247,6	39,5	247,8	52
Поликарбонат (100 %)	161,21	2	191,5 217,94	10,97
Полиэтилентерефталат (25 %)/поликарбонат (75 %)	247,7	12,45	216,5 245,3	35,4
Полиэтилентерефталат (50 %)/поликарбонат (50 %)	243,6	27,4	245,2	44
Полиэтилентерефталат (75 %)/поликарбонат (25 %)	248,2	31,1	244	59,3

Следующая задача — оценить зависимость удельной теплоты плавления от условий диспергирования (SEDS-метод). Эксперименты проводили на модельной смеси: 50 % ПЭТФ и 50 % ПК. Результаты измерений представлены в таблице 4.20.

Таблица 4.20 - Влияние режимных параметров процесса диспергирования по методу SEDS на величину удельной теплоты плавления

Состав смеси	Режимные параметры метода SEDS	Суммарная теплота плавления, $Q_{\text{пл.}}, \text{Дж/г}$	Суммарная теплота плавления $Q_{\text{пл.}}, \text{Дж/г}$ (Смешение в расплаве)
Поликарбонат (50 %) полиэтилентерефталат (50 %)	$T = 313 \text{ K}$ ; $P = 9 \text{ МПа}$	44	27,4
	$T = 313 \text{ K}$ ; $P = 13 \text{ МПа}$	34	
	$T = 313 \text{ K}$ ; $P = 20 \text{ МПа}$	58	

Калориметрический анализ смесей ПЭТФ/ПК показал: у образцов, полученных методом SEDS, удельная теплота плавления существенно выше, чем у аналогов, синтезированных в расплаве. Это справедливо как для композиций, так и для индивидуальных полимеров. Наблюдаемый эффект

свидетельствует об оптимизации условий кристаллизации — вплоть до перехода в кристаллическое состояние даже традиционно аморфных ПЭТФ и поликарбоната [390, 391].

#### 4.7 Смешение термодинамически несовместимых ПЭНД и СКЭПТ в процессе диспергирования по методу SEDS

Для совместного диспергирования полимерной смеси выбран состав ПЭНД 75%/СКЭПТ 25%. Такой состав выбран не случайно, так смеси термопластов и эластомеров принято называть термоэластопласты (ТЭП) и наиболее часто применяемое соотношение между ними, как и составляет 75% термопласта и 25% каучука.

Проведены эксперименты по измерению растворимости каучук марки СКЭПТ 50 и полиэтилен марки ПЭНД 2НТ22-12 в органических растворителях с целью подбора оптимального органического растворителя.

В качестве растворителя для растворения полиэтилена использовали толуол, хлороформ и декалин. Исследования показали, что толуол и декалин полностью растворяют полиэтилен. Для полного растворения в толуоле необходимо 60 минут, в то время как для декалина это время меньше и составляет 45 минут (рис. 4.31).

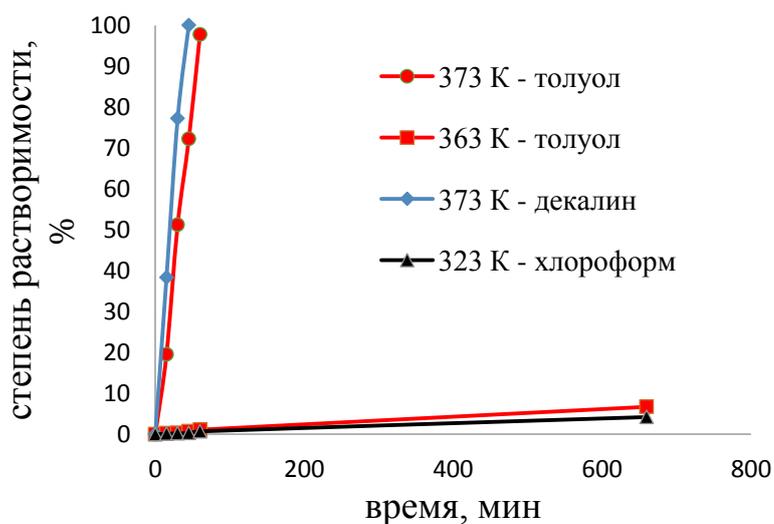


Рисунок 4.31 – Зависимость растворения полиэтилена в различных растворителях от времени

Использование хлороформа в качестве растворителя показало низкое значение растворимости.

Хотя и скорость растворения полиэтилена в декалине показало лучшее значение по сравнению с другими растворителями, в целях смешения полимеров было принято решение использовать толуол. Поскольку декалин является очень дорогим растворителем и его применение в целях смешения полимеров является экономически нецелесообразным. Однако для сравнения результатов планируется провести несколько пробных экспериментов.

На рисунке 4.32 приведены эксперименты по измерению растворимости каучука СКЭПТ в толуоле и хлороформе.

Использование толуола в качестве растворителя показало, что с увеличением температуры уменьшается время растворения СКЭПТ (рис. 4.32). При температуре 353 К полное растворение достигается в течении 90 минут. При температуре 303 К полное растворение достигается в течении 360 минут.

Экспериментальные данные растворения в хлороформе так же показали, что с увеличением температуры время растворения СКЭПТ уменьшается (рис. 4.32). Эксперименты проводились до температуры 323 К, так как температуры кипения хлороформа составляет 334,2 К. Полное растворение каучука в хлороформе при 323 К достигается в течении 180 минут.

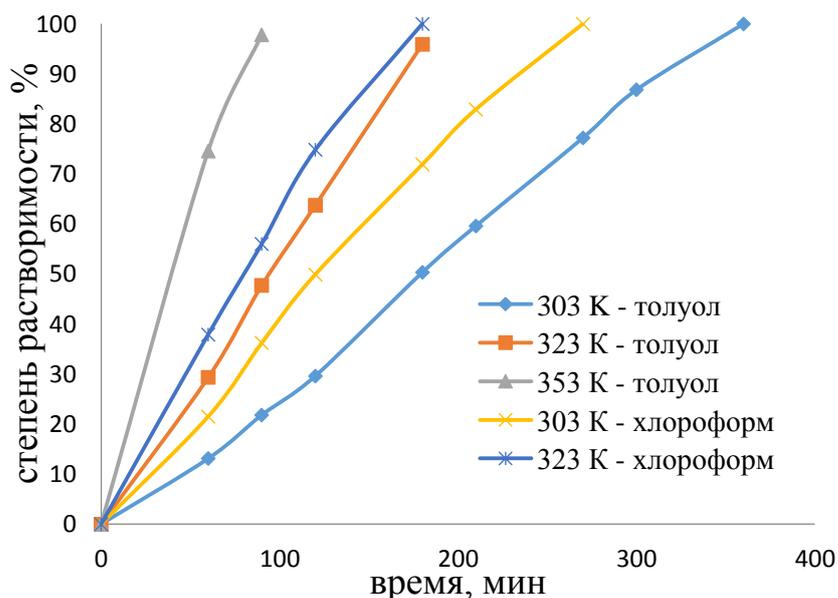


Рисунок 4.32 – Зависимость растворения каучука СКЭПТ от времени и температуры

Высокая растворимость каучука СКЭПТ-50 в толуоле позволяет предположить, что процесс диспергирования методом SEDS будет отличаться повышенной производительностью и энергоэффективностью.

В дальнейшем этапе настоящей работы проведено исследование тройной системы «ПЭНД – толуол – диоксид углерода».

На рисунках 4.33 и 4.34 отображены данные по фазовым равновесиям в тройной системе "ПЭНД-толуол-диоксид углерода", полученные в условиях варьирования температурных и давленческих параметров в широком диапазоне.

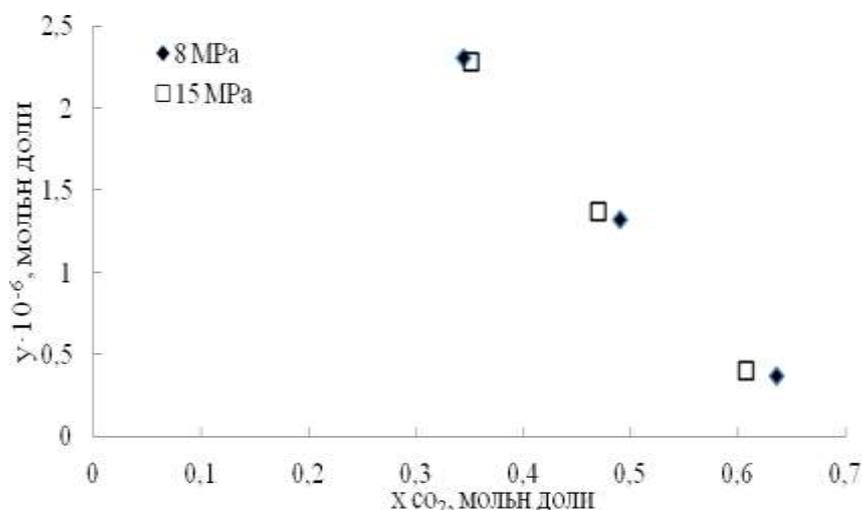


Рисунок 4.33 – Фазовое равновесие в тройной системе «ПЭНД-толуол-диоксид углерода» при P=313 К

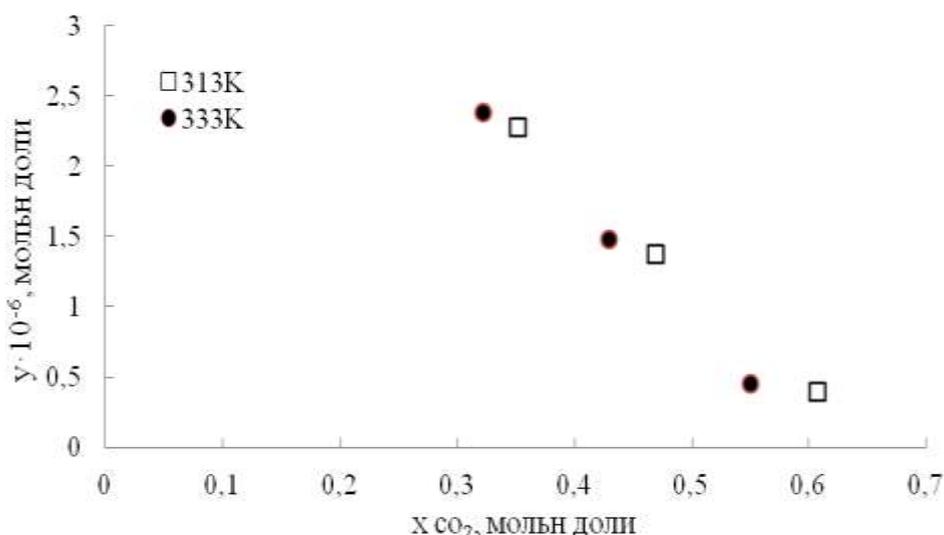


Рисунок 4.34 – Фазовое равновесие в тройной системе «ПЭНД-толуол-диоксид углерода» при P=15 МПа

Экспериментальные данные показывают, что при достижении массовой доли  $\text{CO}_2 \approx 60\%$  наблюдается интенсивное выпадение полимерного осадка. В этой критической точке концентрация ПЭНД в толуоле резко снижается до  $0,1\%$  по массе, что свидетельствует о практически полном фазовом разделении системы.

Дальнейшее увеличение концентрации диоксида углерода до  $X_{\text{CO}_2} > 0,7$  позволяет осадить практически весь полимер из его раствора с органическим растворителем. Это было подтверждено результатами осуществления самого процесса диспергирования.

СЭМ-микротографии на рисунках 4.35 – 4.389 демонстрируют морфологию частиц полимерной смеси (75% ПЭНД/25% СКЭПТ-50), полученных методом диспергирования при варьировании температурного режима и рабочего давления. Частицы композитной системы ПЭНД/СКЭПТ-50 (75/25%) характеризуются выраженной овальной морфологией со средними поперечными размерами  $4,4\text{--}6,2$  мкм. Диапазон размеров напрямую коррелирует с термодинамическими параметрами процесса диспергирования.

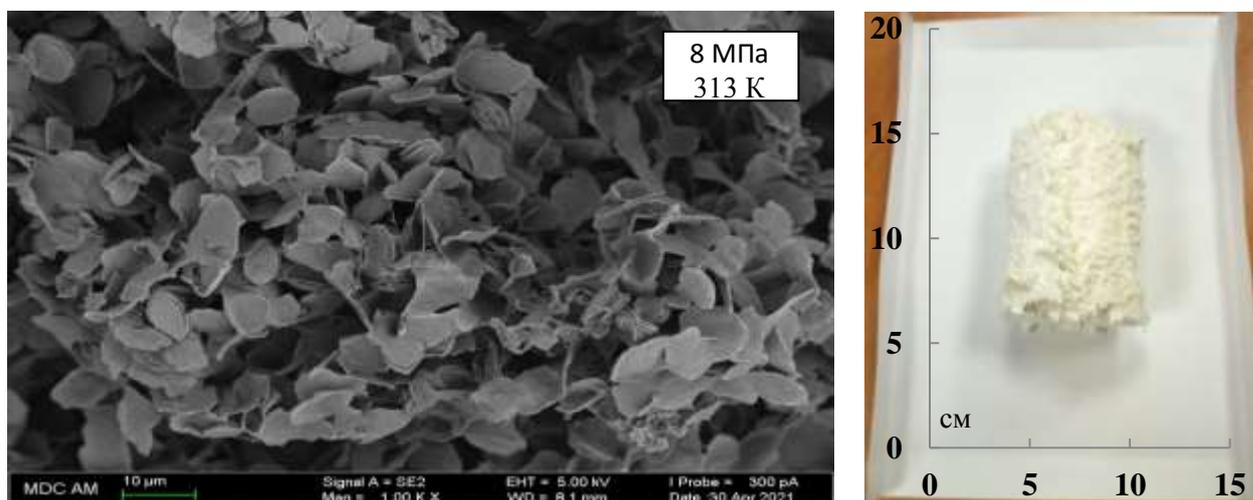


Рисунок 4.35 –СЭМ изображение и внешний вида смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ 50(25%), полученных в результате диспергирования, осуществленного при  $T=313$  К и  $P=8$  МПа

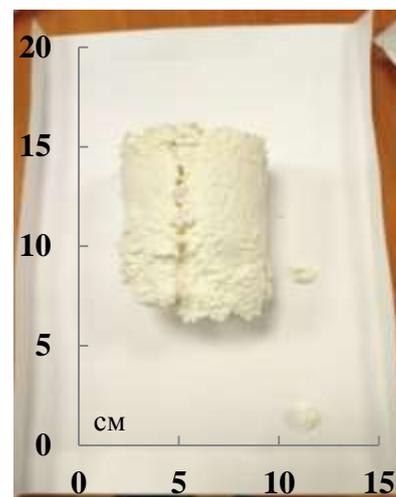
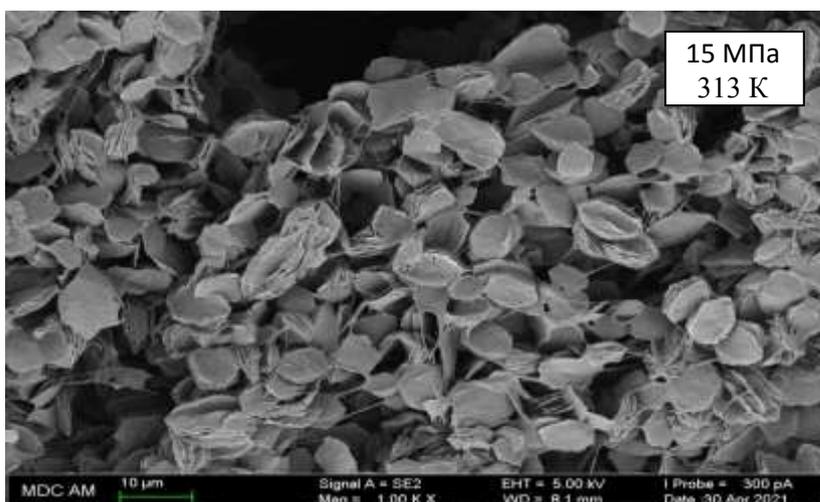


Рисунок 4.36 –СЭМ изображение и внешний вида смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ 50(25%), полученных в результате диспергирования, осуществленного при  $T=313$  К и  $P=15$  МПа

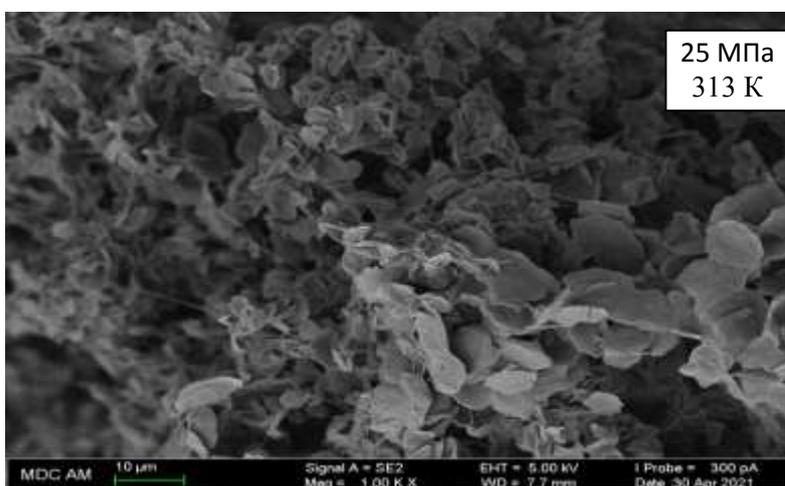


Рисунок 4.37 – СЭМ изображение и внешний вида смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ 50(25%), полученных в результате диспергирования, осуществленного при  $T=313$  К и  $P=25$  МПа

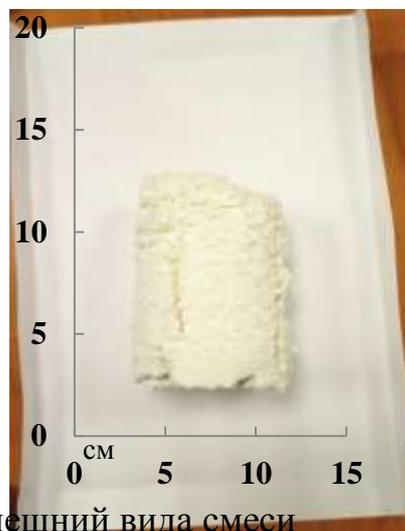
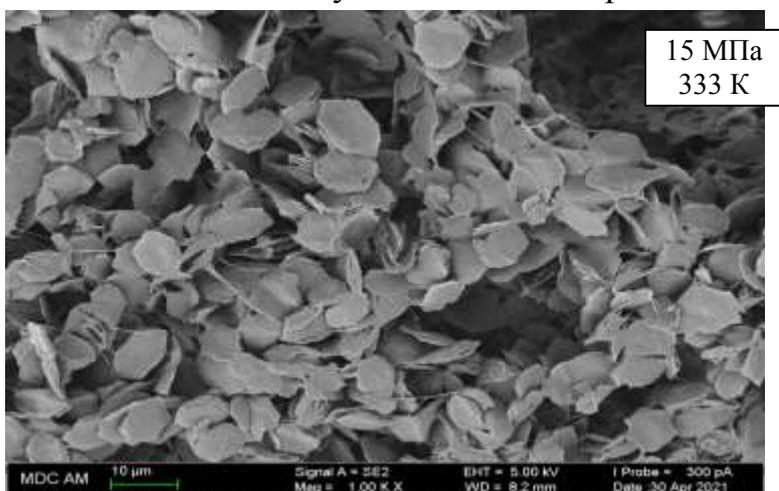


Рисунок 4.38 –СЭМ изображение и внешний вида смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ 50(25%), полученных в результате диспергирования, осуществленного при разных параметрах

Экспериментальные данные (рис. 4.39) демонстрируют четкую зависимость среднего диаметра частиц ПЭНД/СКЭПТ-50 (75/25%) от рабочего давления при диспергировании. Анализ кривой  $d_{ср}(P)$  показывает устойчивую положительную динамику – с ростом давления наблюдается закономерное увеличение размера частиц.

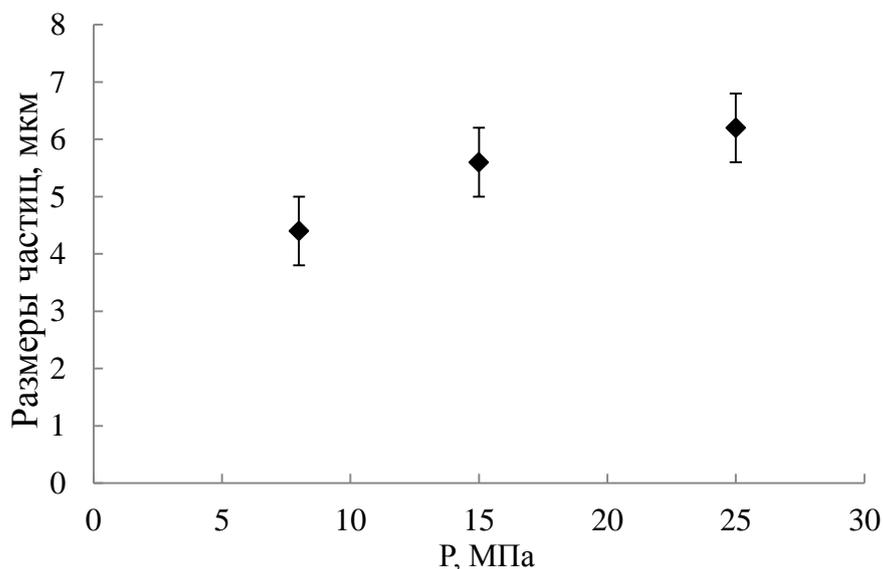


Рисунок 4.39 – Зависимость среднего размера частиц смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ 50(25%) от давления в процессе, осуществленном при  $T=313K$

При проведении исследований особое внимание уделялось анализу влияния технологических параметров SEDS-диспергирования на термические характеристики полимерных композиций, что нашло отражение на рисунке 4.40. Установлено, что величина удельной теплоты плавления служит надежным индикатором структурных преобразований в материале, демонстрируя прямую зависимость от степени кристалличности полимерной матрицы.

Данные, представленные на рисунке 4.40, свидетельствуют о том, что при диспергировании полимерных смесей методом SEDS удельная теплота плавления всегда выше, чем у смесей, полученных при смешении в расплаве. В отдельных случаях это превышение может достигать примерно двухкратного значения.

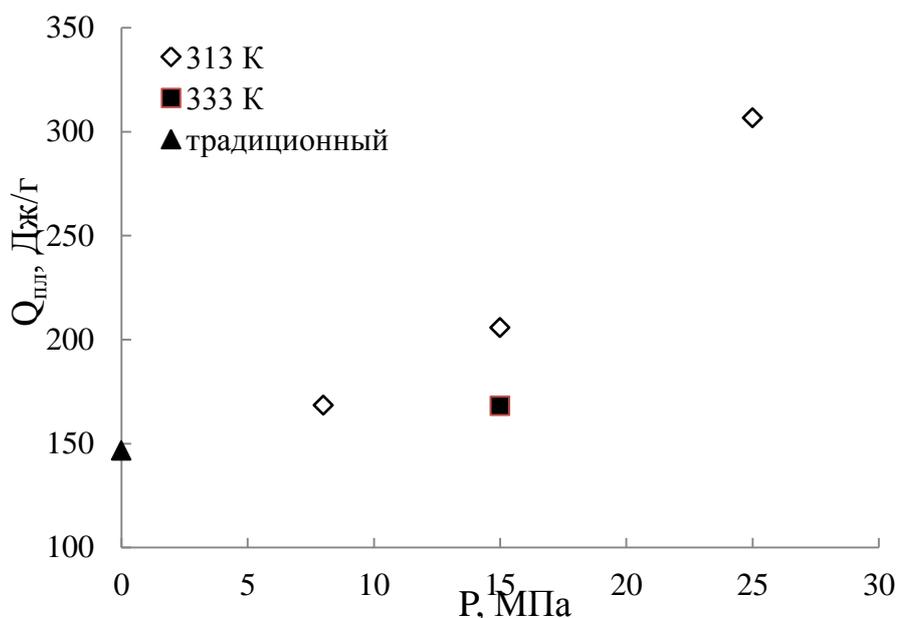


Рисунок 4.40 – Изменение теплоты плавления смесей ПЭНД 75%/СКЭПТ 25% полученных при разных давлениях и температурах методом SEDS и традиционным методом (смешением в расплаве)

Исследования демонстрируют, что применение сверхкритического  $\text{CO}_2$  в качестве диспергирующего агента вызывает образование уникальной полимерной структуры. Это подтверждается существенным увеличением удельной теплоты плавления по сравнению с традиционными методами обработки [392].

#### 4.8 Смешение термодинамически несовместимых полипропилена и синтетического каучука этилен-пропиленовый тройной в процессе диспергирования по методу SEDS

Анализ литературных данных [393, 394] показывает, что большинство исследований по модификации полипропилена этилен-пропилен-диеновым каучуком (СКЭПТ) проводилось при относительно низких концентрациях эластомера, не превышающих 15-20 масс.%. Такое ограничение обусловлено фундаментальными причинами: при превышении критического содержания каучука в системе наблюдается фазовое расслоение композиции, сопровождающееся потерей адгезии между компонентами. Как следствие, это

приводит к резкому ухудшению комплекса физико-механических характеристик материала [395].

Предметом же настоящего исследования является смешение термодинамически несовместимых полипропилена и синтетического каучука этилен-пропиленовый тройной также с использованием процесса диспергирования по методу сверхкритического флюидного антирастворителя.

В настоящей работе в качестве органического растворителя выбран толуол, который является хорошим растворителем по отношению ПП и СКЭПТ. Выбор обусловлен следующим: согласно представлениям теории растворов полимеров [396], чем ближе значение параметра растворимости растворяемого вещества к параметру растворимости растворителя, тем выше взаимная растворимость. В таблице 4.21 приведены значения параметра растворимости предполагаемых к растворению полимеров и потенциальных растворителей [397].

Таблица 4.21 - Параметры растворимости полимеров и растворителей

№ п/п	Растворитель, полимер	Параметр растворимости, $(\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}$
1	Полипропилен	8,2
2	СКЭПТ	8,0
3	Толуол	8,97
4	Хлороформ	9,3

Из данных, представленных в таблице 4.21, следует, что растворимость ПП в толуоле должна быть выше, чем в хлороформе.

Растворимость СКЭПТ в толуоле и хлороформе по факту примерно одинакова.

Результаты исследования фазового равновесия системы «СО<sub>2</sub>–толуол» приведены в ряде работ [398, 399], в том числе на рисунке 4.41.

С учетом вышеприведенного результата, установлены предпочтительные режимные параметры осуществления процесса диспергирования полимерных смесей ПП/СКЭПТ (табл. 4.22).

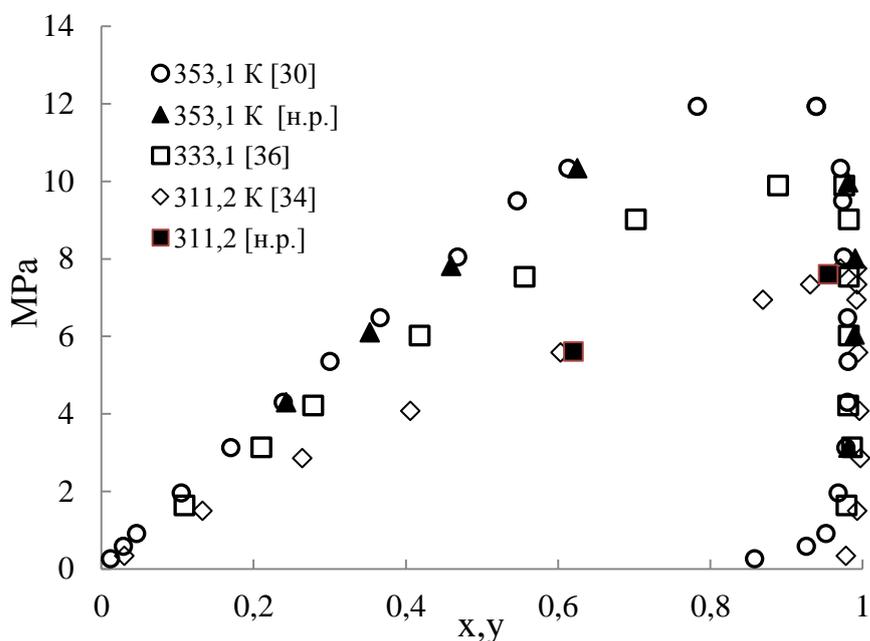


Рисунок 4.41 – Фазовая диаграмма системы «толуол - CO<sub>2</sub>»

Таблица 4.22 - Режимные параметры осуществления процесса диспергирования смесей по методу SEDS

№	Полимеры	T, К	P, МПа	Концентрация смеси полимеров в растворителе, % масс	Диаметр сопла, мкм
1	ПП 01030 (100%)	313	8	4	200
2	СКЭПТ 50 (100%)	313	8	4	200
3	ПП 01030 (75%) СКЭПТ 50 (25%)	313	8	4	200
4	ПП 01030 (75%) СКЭПТ 50 (25%)	313	15	4	200
5	ПП 01030 (75%) СКЭПТ 50 (25%)	313	25	4	200
6	ПП 01030 (75%) СКЭПТ 50 (25%)	333	15	4	200
7	ПП 01030 (50%) СКЭПТ 50 (50%)	313	8	4	200
8	ПП 01030 (25%) СКЭПТ 50 (75%)	313	8	4	200

На рисунках 4.42 – 4.45 представлены СЭМ изображения полимерных частиц смеси ПП 01030 (75%)/СКЭПТ 50 (25%), полученных при различных давлениях и температурах.

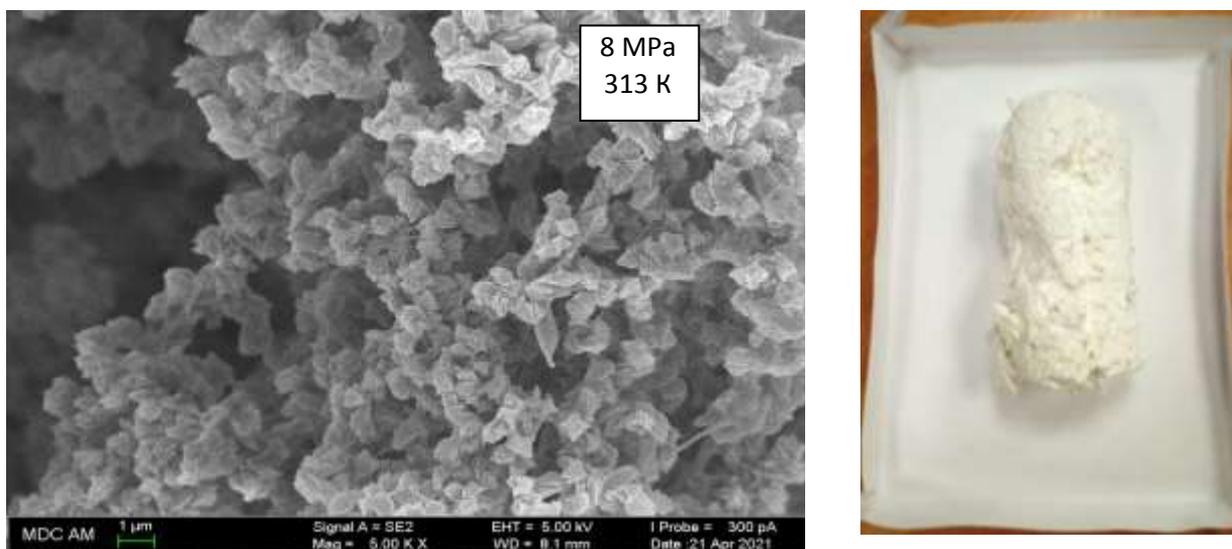


Рисунок 4.42 – СЭМ изображение и внешний вида полученных в результате диспергирования образцов полимерной смеси ПП 01030 (75%)/СКЭПТ 50 (25%) при  $T=313$  К и  $P=8$  МПа (условия №3 табл. №3)

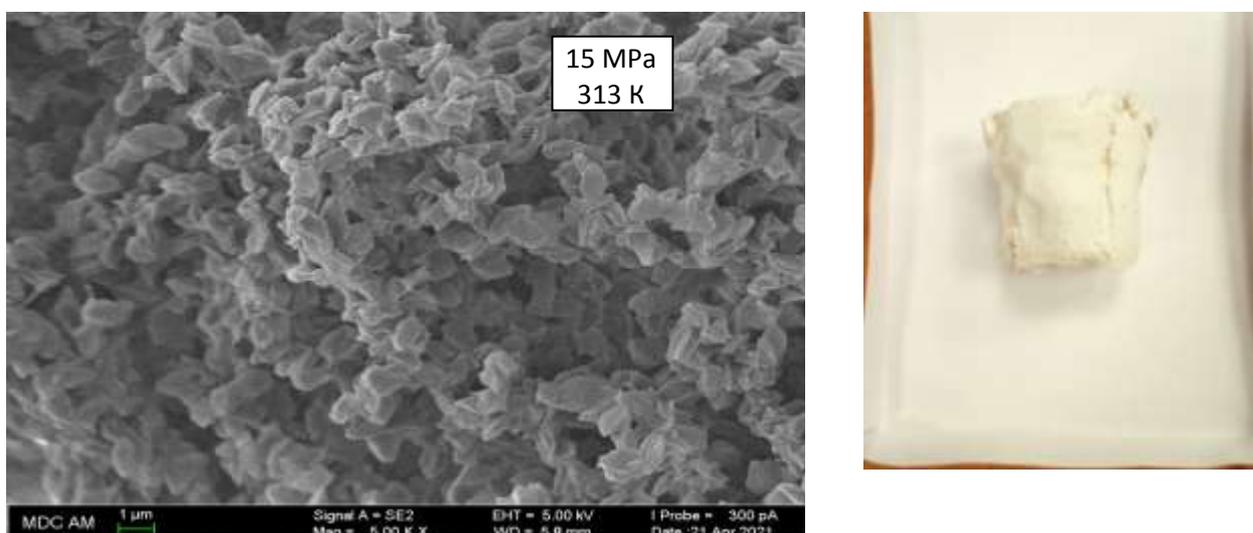


Рисунок 4.43 – СЭМ изображение и внешний вида полученных в результате диспергирования образцов полимерной смеси ПП 01030 (75%)/СКЭПТ 50 (25%) при  $T=313$  К и  $P=15$  МПа (условия №4 табл. №3)

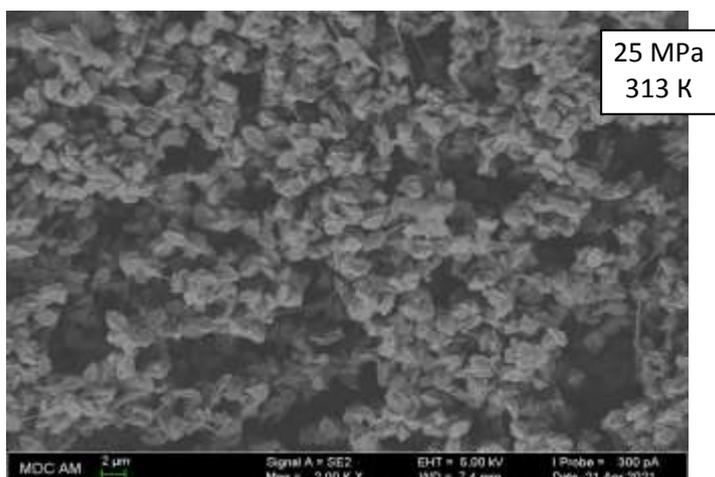


Рисунок 4.44 – СЭМ изображение и внешний вида полученных в результате диспергирования образцов полимерной смеси ПП 01030 (75%)/СКЭПТ 50 (25%) при  $T=313$  К и  $P=25$  МПа (условия №5 табл. №3)

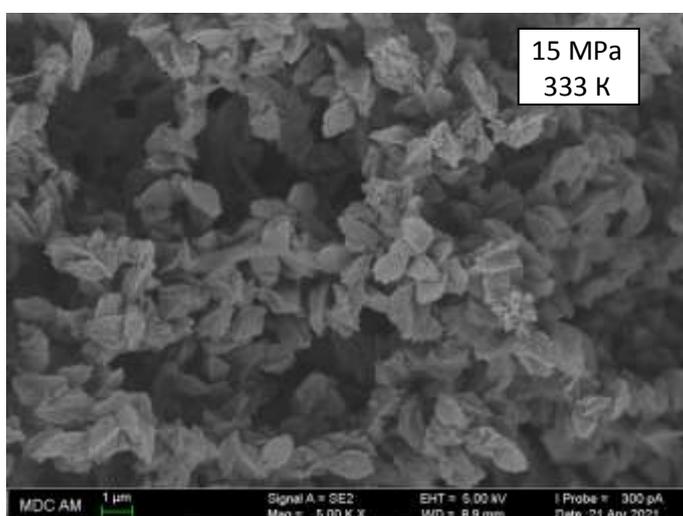


Рисунок 4.45 – СЭМ изображение и внешний вида полученных в результате диспергирования образцов полимерной смеси ПП 01030 (75%)/СКЭПТ 50 (25%) при  $T=333$  К и  $P=15$  МПа (условия №6 табл. №3)

Полученные частицы смеси ПП 01030 (75%)/СКЭПТ 50 (25%) имеют прямоугольную форму с размерами сторон от 0,370 до 1,5 мкм, зависящим от режимных параметров осуществления процесса диспергирования.

На рисунке 4.46 приведена зависимость среднего размера частиц полимерной смеси ПП 01030(75%)/СКЭПТ 50(25%), полученных в результате диспергирования, от значения давления в процессе. Согласно полученным результатам кривая зависимости среднего размера частиц от давления

указывает на то, что в исследованном диапазоне давлений с увеличением давления средний размер частиц увеличивается.

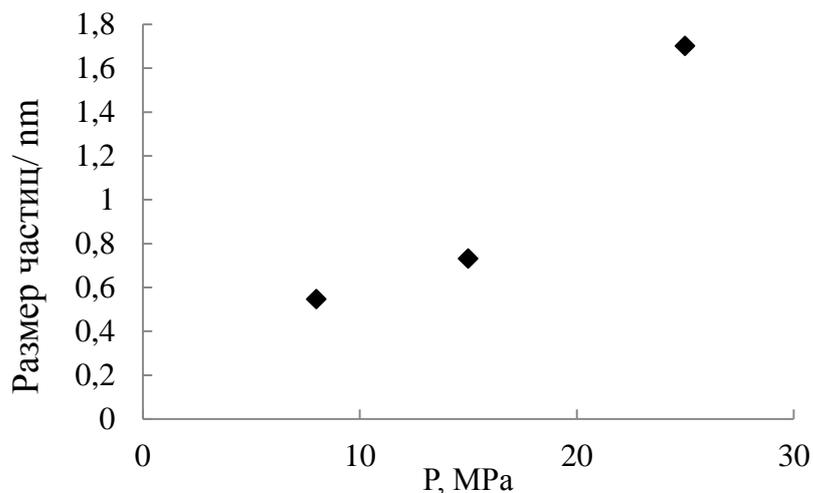


Рисунок 4.46 – Зависимость среднего размера частиц смеси ПП 01030(75%)/СКЭПТ 50(25%) от давления при  $T=313\text{K}$

Для сравнительного анализа полимерных образцов применялся метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследованию подверглись два типа материалов: полученные методом SEDS и традиционным смешением в расплаве.

Перед изучением композитных систем СКЭПТ/ПП был выполнен анализ термических свойств исходных компонентов.

Результаты проведенных исследований наглядно демонстрируют преимущества SEDS-технологии перед традиционным смешением в расплаве при создании полипропилен-каучуковых композитов. Калориметрический анализ выявил существенное повышение удельной теплоты плавления у образцов, полученных методом сверхкритического диспергирования. Наблюдаемое сужение температурного интервала плавления дополнительно подтверждает повышение однородности кристаллической фазы. Все полученные данные систематизированы в таблице 4.23.

Таблица 4.23 - Результаты исследований методом ДСК

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение в сверхкритическом диоксиде углерода	
	$T_{пл.}, ^\circ C$	Суммарная $Q_{пл.}, Дж/г$	$T_{пл.}, ^\circ C$	Суммарная $Q_{пл.}, Дж/г$
ПП (100%), $t=40, p=80$ бар	164,41	95,4	164,79 (один пик)	99,08
СКЭПТ (100%) $t=40, p=80$ бар	77,42	1,88	129,02 (один пик)	0,49
ПП (25%) СКЭПТ(75%) $t=40, p=80$ бар	39,96 163,95 (два пика)	17,6	71,65 162,82 (два пика)	22,95
ПП (50%) СКЭПТ (50%) $t=40, p=80$ бар	163,48 (один пик)	24,74	162,68 (один пик)	50,95
ПП (75%) СКЭПТ(25%) $t=40, p=80$ бар	163,58 (один пик)	60,51	163,47 (один пик)	86,25

Результаты исследований убедительно доказывают, что применение сверхкритического  $CO_2$  в SEDS-процессе принципиально меняет механизм кристаллизации полимерных систем. Для индивидуального полипропилена и его смесей с достаточным содержанием кристаллизующегося компонента было зафиксировано значительное улучшение кристаллизационной способности. Этот эффект проявляется в виде увеличения удельной теплоты плавления и роста степени кристалличности по сравнению с традиционными методами обработки.

На новом этапе исследований мы сосредоточились на анализе взаимосвязи между параметрами SEDS-диспергирования и термическими характеристиками полимерных смесей. Особый научный интерес представляло изучение влияния технологических условий на удельную теплоту плавления композитов. Соответствующие данные представлены в таблице 4.24.

Таблица 4.24 - Влияние условий осуществления процесса диспергирования по методу SEDS на величину теплоты плавления

№, п/п	Состав смеси	Режимные параметры процесса		Теплота плавления (SEDS), $Q_{пл.}$ , Дж/г	Теплота плавления (в расплаве) $Q_{пл.}$ , Дж/г
		$t^{\circ}C$ ,	P, МПа		
1	ПП 75% СКЭПТ 25%	40	8	86.25	60,51
2	ПП 75% СКЭПТ 25%		15	75.25	60,51
3	ПП 75% СКЭПТ 25%		25	59.64	60,51
4	ПП 75% СКЭПТ 25%	60	15	85.99	60,51

В результате изучения полученных диаграмм плавления можно сделать вывод, что для всех пар полимеров теплота плавления смесей, полученных смешением с использованием метода SEDS, намного больше теплоты плавления смесей полученных смешением в расплаве. Особенно необходимо выделить две смеси ПП 75%/СКЭПТ 25% при параметрах 8 МПа и 313 К, 15 МПа и 313 К, где удельная теплота плавления превышает аддитивные значения более чем в 1,5 раза [400].

#### **4.9 Исследование теплофизических свойств (энтальпия смешения, теплоемкость) систем участвующих в процессе диспергирования**

##### **4.9.1 Исследование энтальпия смешения и теплоемкости систем участвующих в процессе совместного диспергирования поликарбоната и СЭВА**

Исследования изобарной теплоемкости поликарбоната PC-010U и сополимера этилена с винилацетатом СЭВА113 проводились на установке с калориметром ИТС-400 в диапазоне температур до 453,15 К и давлений до 30,00 МПа. Это позволило получить точные данные о термодинамических

характеристиках материалов в условиях, приближенных к реальным технологическим процессам. Точность проведенных измерений подтверждается узкими доверительными границами - общая неопределенность результатов не превышает 2% при доверительной вероятности  $P=0,95$ , что соответствует современным требованиям к calorиметрическим исследованиям.

Особый интерес представляют данные по поликарбонату PC-010U, представленные на рисунке 4.47. Анализ температурной зависимости теплоемкости четко выявляет фазовый переход первого рода в интервале 343-383 К, что полностью согласуется с известными литературными данными [401] о температуре плавления данного полимера. Сравнение полученных значений теплоемкости с рекомендованными справочными данными показывает хорошую сходимость - максимальные отклонения не превышают  $\pm 5,2\%$ , что находится в пределах допустимой погрешности для подобных исследований.

Теплоемкость СЭВА113 измерена при температурах до 453,15 К и давлений до 20,00 МПа. Теплоемкости  $C_p$  (рис. 4.47), полученные в работе, отличаются от расчетных данных: ниже данных [401] в среднем на 2 %.

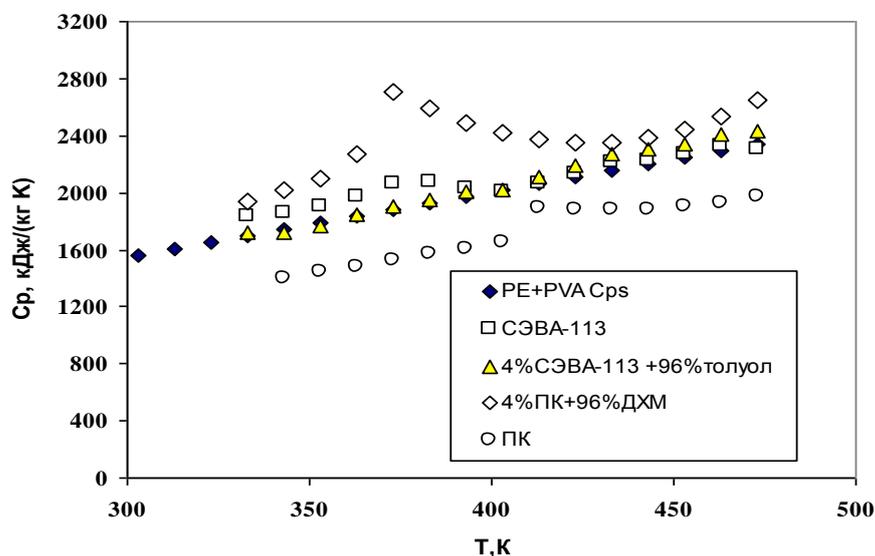


Рисунок 4.47 – Теплоемкость полимеров в зависимости от температуры:  
 ◆-СЭВА-113 настоящая работа; ◆- van Krevelen DProperties of Polymers (4ed., Elsevier, 2009) [401]; ▲ - 4% раствор СЭВА-113 в толуоле; ○-поликарбонат PC;  
 ◇-4% раствор ПК в дихлорметане

В ходе работы проведено детальное изучение температурно-давленных зависимостей изобарной теплоемкости ( $C_p$ ) растворов высокомолекулярных полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода. Полученные экспериментальные данные характеризуются высокой точностью - доверительные границы общей неопределенности измерений не превышают  $\pm 3\%$  при доверительной вероятности  $P=0,95$ . Анализ результатов выявил ряд важных закономерностей. В системе  $\text{CO}_2$ -толуол-СЭВА113 (рис. 4.48) наблюдаются характерные особенности изменения теплоемкости, свойственные толуолу, что свидетельствует о значительном влиянии этого компонента на термодинамические свойства смеси.

Еще более интересные результаты получены для системы  $\text{CO}_2$ -поликарбонат (рис. 4.49). На зависимостях  $C_p(T)$  четко выделяются две ветви - восходящая (газовая фаза) и нисходящая (жидкая фаза), разделенные областью фазового перехода. При давлениях (7-9) МПа отмечается постепенное исчезновение максимума теплоемкости в высокотемпературной области, что связано с изменением характера межмолекулярных взаимодействий в системе.

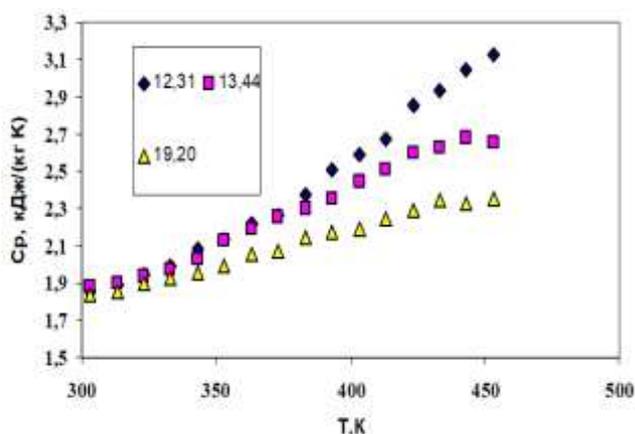


Рисунок 4.48 – Теплоемкость смеси  $\text{CO}_2$ +толуол+СЭВА-113 в зависимости от давления и температуры: • –  $P=12,31$  МПа; ■ -  $P=13,44$  МПа; ▲  $P=19,2$  МПа.

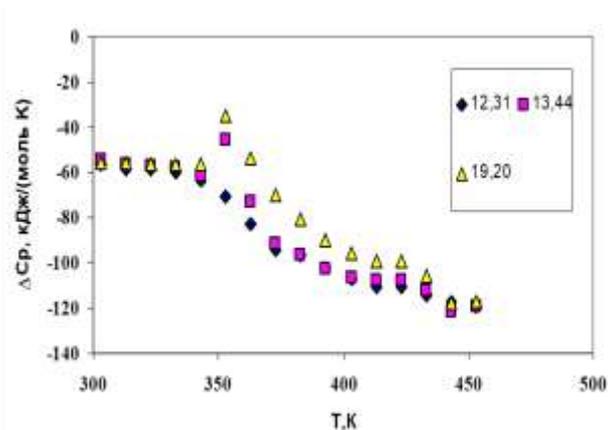


Рисунок 4.49 – Теплоемкость избыточная смеси  $\text{CO}_2$ +толуол+СЭВА-113 в зависимости от давления и температуры: ◆ –  $P=12,31$  МПа; ■ -  $P=13,44$  МПа; ▲  $P=19,2$  МПа

По результатам измерений теплоемкости  $C_p$  растворов высокомолекулярных полимеров (РС-010U и СЭВА113)- диоксид углерода СК  $\text{CO}_2$  в диапазоне температур до 453,15 К, давлений до 30,00 МПа были рассчитаны избыточные теплоемкости растворов высокомолекулярный полимер диоксид углерода СК  $\text{CO}_2$

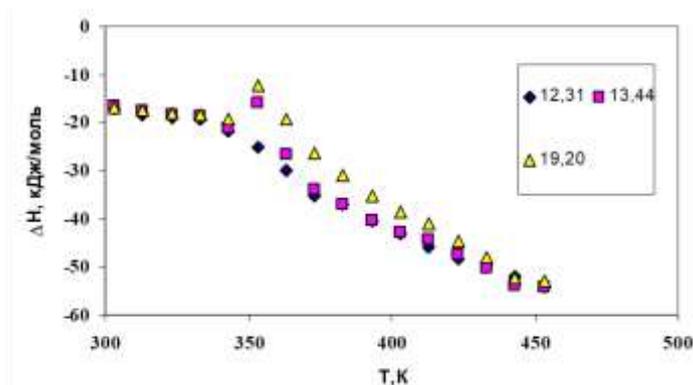


Рисунок 4.50 – Энтальпия избыточная смеси СК  $\text{CO}_2$ +толуол+СЭВА-113 в зависимости от давления и температуры: ♦ – P=12,31МПа; ■ - P=13,44МПа; ▲ P=19,2МПа толуол+СЭВА-113 в зависимости от давления и температуры: ♦ – P=12,31МПа; ■ - P=13,44МПа; ▲ P=19,2МПа

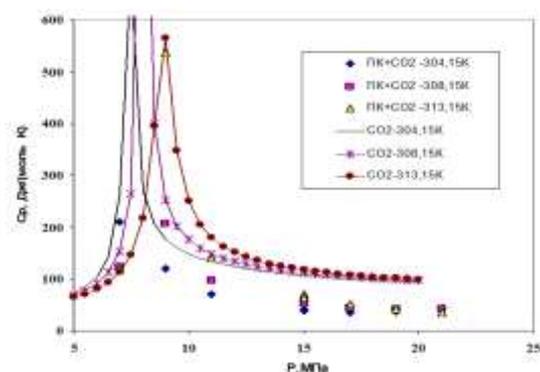


Рисунок 4.51 – Теплоемкость смеси СК  $\text{CO}_2$ +поликарбонат в зависимости от давления и температуры: ♦ – T=304,15К; ■ - T=308,15К; ▲ T=313,15К. —  $\text{CO}_2$  T=304,15К; – \*  $\text{CO}_2$  T=308,15К; – ●  $\text{CO}_2$  T=313,15К

Результаты расчетов избыточной теплоемкости системы СК- $\text{CO}_2$ -толуол-СЭВА113 (рис. 4.49) демонстрируют хорошую согласованность с экспериментальными данными (рис. 4.48), что подтверждает достоверность проведенных исследований. В обоих случаях наблюдаются характерные ниспадающие участки температурных зависимостей при давлениях, превышающих 19 МПа, при этом с ростом температуры происходит постепенное исчезновение максимума теплоемкости в высокотемпературной области. Особый интерес представляют барические зависимости энтальпии растворения ( $\Delta H$ ), показанные на рисунке 4.50. Анализ этих данных выявил наличие выраженного излома в температурном интервале 340-360 К, что может

свидетельствовать о фазовом переходе или изменении механизма растворения. Значения энтальпии растворения демонстрируют значительный разброс от -10 до -55 кДж/моль, причем с повышением температуры наблюдается увеличение экзотермического эффекта.

Результаты численного моделирования и экспериментальных исследований системы сверхкритический  $\text{CO}_2$ -поликарбонат PC-010U демонстрируют хорошую согласованность, что подтверждает достоверность проведенного анализа. Как видно из рисунков 4.51 и 4.52, температурные зависимости теплоемкости в диапазоне давлений 7-9 МПа характеризуются наличием двух четко выраженных ветвей: восходящей, соответствующей газовой фазе, и нисходящей, отражающей поведение жидкой фазы. Примечательно, что с увеличением давления наблюдается постепенное сглаживание и последующее исчезновение максимума теплоемкости в высокотемпературной области, что свидетельствует о существенном изменении характера межмолекулярных взаимодействий в системе.

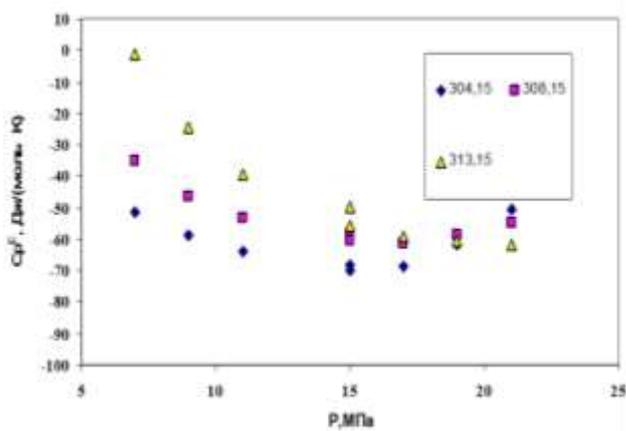


Рисунок 4.52 – Теплоемкость избыточная смеси СК  $\text{CO}_2$ +поликарбонат в зависимости от давления и температуры:  $\blacklozenge$  –  $T=304,15\text{K}$ ;  $\blacksquare$  -  $T=308,15\text{K}$ ;  $\blacktriangle$   $T=313,15\text{K}$

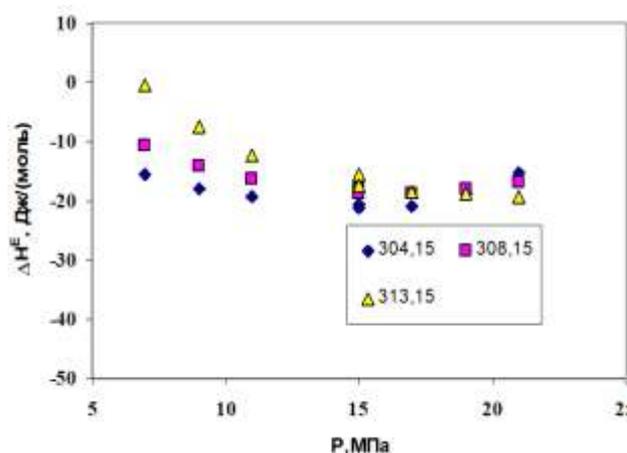


Рисунок 4.53 – Энтальпия избыточная смеси СК  $\text{CO}_2$ +поликарбонат в зависимости от давления и температуры:  $\blacklozenge$  –  $T=304,15\text{K}$ ;  $\blacksquare$  -  $T=308,15\text{K}$ ;  $\blacktriangle$   $T=313,15\text{K}$

Особый интерес представляют исследования энтальпии растворения ( $\Delta H$ ), представленные на рисунке 4.53. Анализ полученных данных выявил наличие критической точки при давлении 12 МПа, проявляющейся в виде характерного излома на температурных зависимостях. Значения  $\Delta H$  изменяются в широком диапазоне от 0 до -20 кДж/моль, причем наиболее существенные изменения наблюдаются именно при давлении 12 МПа, где происходит смена знака теплового эффекта.

#### **4.9.2 Энтальпия смешения и теплоемкости систем участвующих в процессе совместного диспергирования поликарбоната и полиэтилена**

Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости ( $C_p$ ) полимерной смеси, состоящей из поликарбоната PC-010U и полиэтилена 5118 QM в растворе толуол/хлороформ, проводилось при атмосферном давлении (0,098 МПа) в широком температурном диапазоне до 473,15 К. Использование высокоточного калориметрического оборудования позволило получить надежные данные с общей неопределенностью измерений не более  $\pm 2\%$  при доверительной вероятности  $P=0,95$ .

Анализ температурной зависимости теплоемкости, представленной на рисунке 4.54, показал отсутствие фазовых переходов первого рода во всем исследованном интервале температур. Это свидетельствует о хорошей термодинамической стабильности системы и отсутствии резких структурных изменений в полимерной смеси. Сравнение полученных значений теплоемкости с литературными данными для чистого поликарбоната [401] продемонстрировало хорошую согласованность - максимальные отклонения не превышают  $\pm 5,2\%$ , что находится в пределах погрешности эксперимента.

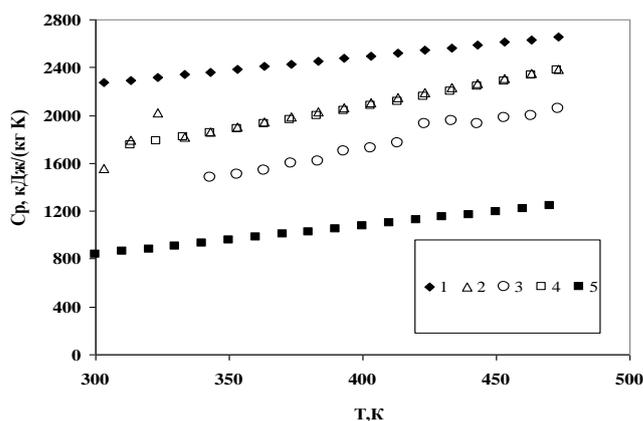


Рисунок 4.54 – Теплоемкость полимеров в зависимости от температуры:  $\blacklozenge$ - ПЭ 5118 QM расчет;  $\circ$ - поликарбонат PC-010U настоящая работа  $\square$  –толуол на линии насыщения [188] ;  $\Delta$ —раствор полимеров (PC-010Uи ПЭ 5118 QM в 4% растворе толуол / хлороформ ;  $\blacksquare$ — трихлорметан (хлороформ) [402]

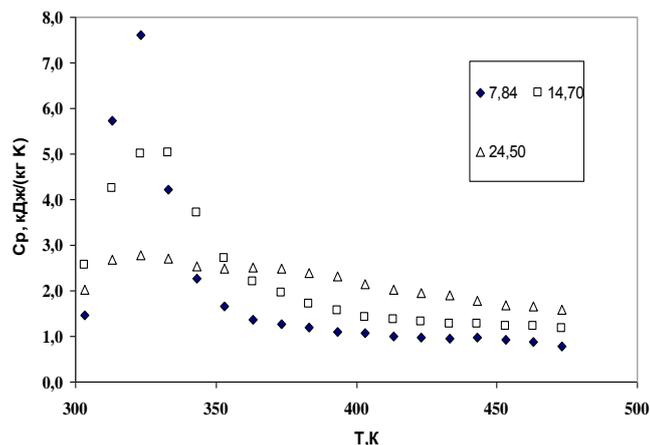


Рисунок 4.55 – Теплоемкость смеси СК  $\text{CO}_2$ + (PC-010Uи ПЭ 5118 QM в растворе толуол / хлороформ) в зависимости от давления и температуры:  $\blacklozenge$ –  $P=7.84,8\text{МПа}$ ;  $\square$  -  $P=14,7\text{МПа}$ ;  $\triangle$   $P=24.5\text{МПа}$ .

Исследование изобарной теплоемкости сложной полимерной системы, состоящей из смеси ПК и полиэтилена 5118 QM в растворе толуол/хлороформ с добавлением СК- $\text{CO}_2$ , проводилось в диапазоне температур (до 473,15 K) и давлений до 25,00 МПа. Полученные данные характеризуются высокой точностью с доверительными границами неопределенности  $\pm 3\%$  при доверительной вероятности  $P=0,95$ . Анализ температурных зависимостей теплоемкости (рис. 4.55) выявил характерные особенности, свойственные поведению сверхкритического  $\text{CO}_2$ , включая четкое разделение на газовую (восходящую) и жидкостную (ниспадающую) ветви, а также наличие выраженного максимума в критической области. Особенно наглядно эти закономерности прослеживаются на рисунке 4.55, где можно наблюдать фазовый переход между агрегатными состояниями и критическую точку системы.

На основании проведенных измерений теплоемкости сложной полимерной системы, состоящей из раствора поликарбоната PC-010U и полиэтилена 5118 QM в толуоле/хлороформе с добавлением сверхкритического диоксида углерода (СК- $\text{CO}_2$ ), были рассчитаны значения избыточной теплоемкости. Исследования охватывали широкий диапазон температур (до 473,15 К) и давлений (до 25,00 МПа), обеспечивая всесторонний анализ термодинамических свойств системы. Полученные расчетные данные, представленные на рисунке 4.56, демонстрируют полное качественное соответствие с экспериментальными результатами (рис. 4.55), что подтверждает достоверность проведенных исследований. Особый интерес представляют выявленные на рисунке 4.56 экстремумы температурных зависимостей избыточной теплоемкости в интервале 320-360 К при давлениях 7,84 МПа и 14,7 МПа.

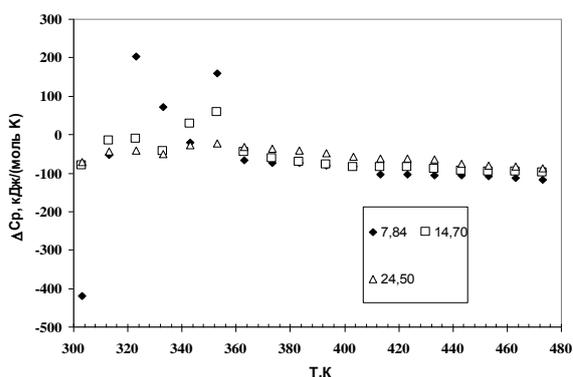


Рисунок 4.56 – Теплоемкость избыточная смеси СК  $\text{CO}_2$  + (PC-010U и ПЭ 5118 QM в растворе толуол / хлороформ) в зависимости от давления и температуры:  $\blacklozenge$  –  $P=7.84$  МПа;  $\blacksquare$  –  $P=14,7$  МПа;  $\blacktriangle$  –  $P=24.5$  МПа

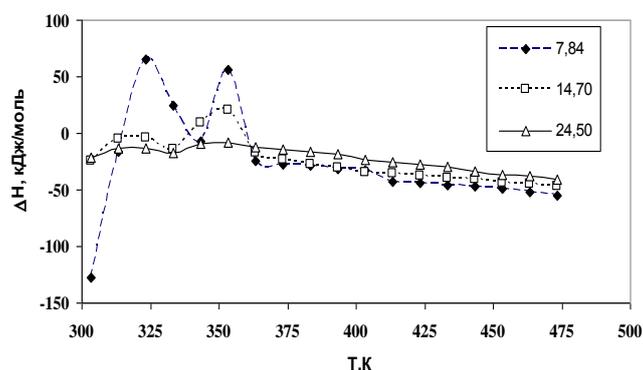


Рисунок 4.57 – Энтальпия избыточная смеси СК  $\text{CO}_2$  + (PC-010U и ПЭ 5118 QM в растворе толуол / хлороформ) в зависимости от давления и температуры:  $\diamond$  –  $P=7.84$  МПа;  $\square$  –  $P=14,7$  МПа;  $\triangle$  –  $P=24.5$  МПа.

Энтальпии растворения ( $\Delta H$ ) на (рис.5.4.57) имеют экстремумы в интервале температур 320К -360К при давлениях 7,84 МПа и 14,7 МПа. С

ростом температуры характер изменения ( $\Delta H$ ) при различных давлениях повторяет закономерности зависимости избыточной теплоемкости смеси. Наибольшие изменения значений ( $\Delta H$ ) отмечено при давлении 7,84 МПа в интервале температур 313-363 К. С ростом давления интенсивность изменения уменьшается. Влияние давления при температуре более 373 К становится не существенным. Энтальпии растворения ( $\Delta H$ ) при этих параметрах уменьшаются при давлении 7,84 МПа в среднем от -14 кДж/моль до -40 кДж/моль, при давлении 14,7 МПа от -20 кДж/моль до -47 кДж/моль, при давлении 24,5 МПа от -27 кДж/моль до -55 кДж/моль.

#### **4.9.3 Энтальпия смешения и теплоемкости систем участвующих в процессе совместного диспергирования полипропилена и СКЭПТ**

Исследование изобарной теплоемкости ( $C_p$ ) раствора смеси полипропилена РР-01030 и этилен-пропилен-диенового каучука СКЭПТ 50 в толуоле проводилось с использованием высокоточного калориметрического оборудования - сканирующего калориметра ИТС-400 и дифференциального сканирующего калориметра ДСК-500. Измерения выполнялись при атмосферном давлении (0,098 МПа) в широком температурном диапазоне до 473,15 К, что позволило получить надежные данные с общей неопределенностью не более  $\pm 2\%$  при доверительной вероятности  $P=0,95$ .

Анализ полученных результатов, представленных на рисунке 4.58, показал отсутствие фазовых переходов первого рода во всем исследованном интервале температур. Сравнение значений теплоемкости с литературными данными для чистого полипропилена [401] продемонстрировало хорошую согласованность - максимальные отклонения не превышают  $\pm 5,2\%$ , что находится в пределах погрешности эксперимента.

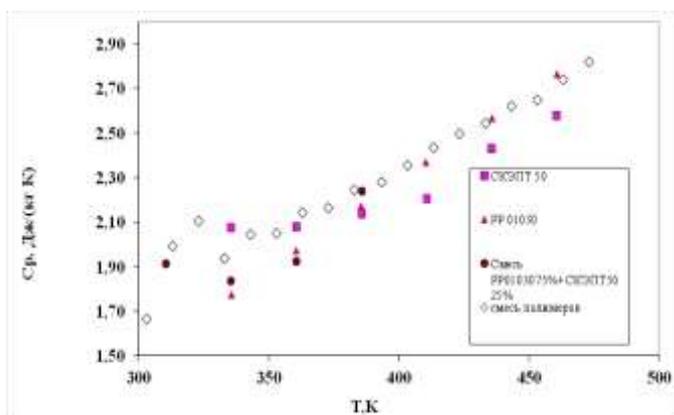


Рисунок 4.58 - Теплоемкость полимеров в зависимости от температуры: ■-СКЭПТ 50 настоящая работа; ▲ - полипропилен ПП 01030 ● – раствор полимеров (75%ПП 01030+25%СКЭПТ 50); ○—раствор полимеров (75%ПП 01030+25%СКЭПТ 50) в 4% в толуоле.

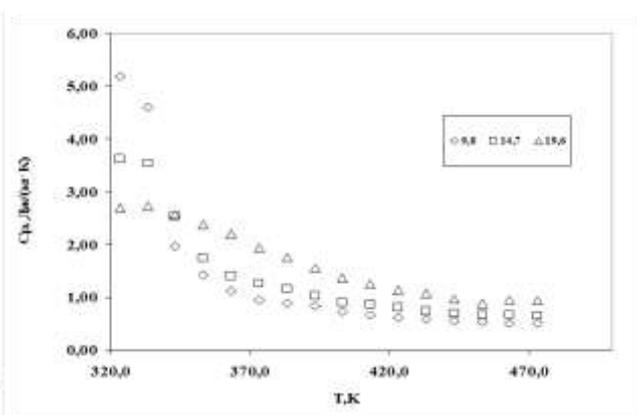


Рисунок 4.59 – Теплоемкость смеси СК  $\text{CO}_2$ +раствор полимеров (75%ПП 01030+25%СКЭПТ 50) в 4% в толуоле в зависимости от давления и температуры: ◇–  $P=9,8$  МПа; □ -  $P=14,7$  МПа; △  $P=19,6$  МПа.

Измерены изобарные теплоемкости  $C_p$  смеси высокомолекулярных полимеров (PP-01030+СКЭПТ 50)+толуол– диоксид углерода СК  $\text{CO}_2$  диапазоне температур до 453,15 К, давлений до 20,00 МПа. Как видно из рисунка 4.59, характер изменения теплоемкости  $C_p$  смеси СК  $\text{CO}_2$  + PP-01030 имеет некоторые особенности, свойственному СК  $\text{CO}_2$ .

Анализ температурных зависимостей теплоемкости сложной полимерной системы (PP-01030+СКЭПТ 50)+толуол+ $\text{CO}_2$ , представленных на рисунке 4.59, выявил характерные особенности поведения системы в различных агрегатных состояниях. На диаграмме четко прослеживаются две выраженные ветви: восходящая, соответствующая газовой фазе, и ниспадающая, отражающая поведение жидкостной фазы, разделенные областью фазового перехода с выраженным максимумом теплоемкости. Важно отметить, что с увеличением давления происходит постепенное сглаживание и последующее исчезновение этой аномалии, что свидетельствует об изменении характера межмолекулярных взаимодействий в системе.

На основании экспериментальных данных по теплоемкости в диапазоне температур до 453,15 К и давлений до 20,00 МПа были выполнены расчеты избыточной теплоемкости, результаты которых представлены на рисунке 4.60. Полученные расчетные данные демонстрируют полное качественное соответствие с экспериментальными результатами - на обоих графиках наблюдаются схожие ниспадающие участки температурных зависимостей при давлениях выше 19 МПа.

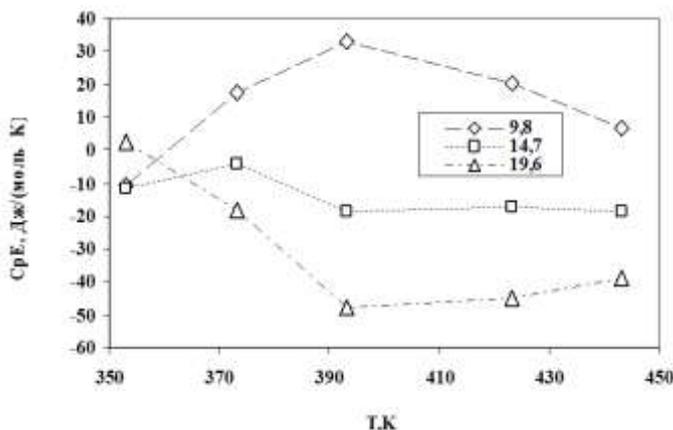


Рисунок 4.60 – Теплоемкость избыточная смеси + раствор полимеров (75%ПП 01030+25%СКЭПТ 50) в 4% в толуоле в зависимости от давления и температуры: ◆– P=9,8МПа; ■ - P=14,7МПа; ▲ P=19,6МПа

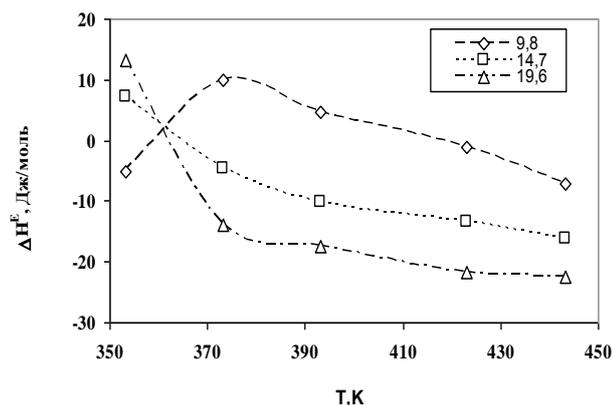


Рисунок 4.61 – Энтальпия избыточная смеси + раствор полимеров (75%ПП 01030+25%СКЭПТ 50) в 4% в толуоле в зависимости от давления и температуры: ◆– P=9,8МПа; □ - P=14,7МПа; △ P=19,6МПа ◆– P=9,8МПа; ■ - P=14,7МПа; ▲ P=19,6МПа

Температурные зависимости энтальпии растворения ( $\Delta H$ ) в (рис.4.61) имеют излом при температурах  $\sim 360$ К. С увеличением температуры значение ( $\Delta H$ ) меняется от 15 кДж/моль до -20 кДж/моль.

Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости полипропилена марки PP-01030 проводилось при атмосферном давлении (0,098 МПа) в температурном диапазоне до 473,15 К.

Анализ полученных данных (рис. 4.62) выявил четко выраженный фазовый переход при температуре 435 К, который соответствует процессу плавления кристаллических областей полимера и переходу в высокоэластическое состояние. Сравнение с литературными данными [401] показало хорошую согласованность результатов - максимальные отклонения значений теплоемкости не превышают 5,2%. Наблюдаемые незначительные расхождения могут быть обусловлены несколькими факторами: особенностями кристаллической структуры исследуемого образца, наличием минимальных количеств примесей, а также различиями в методиках измерений.

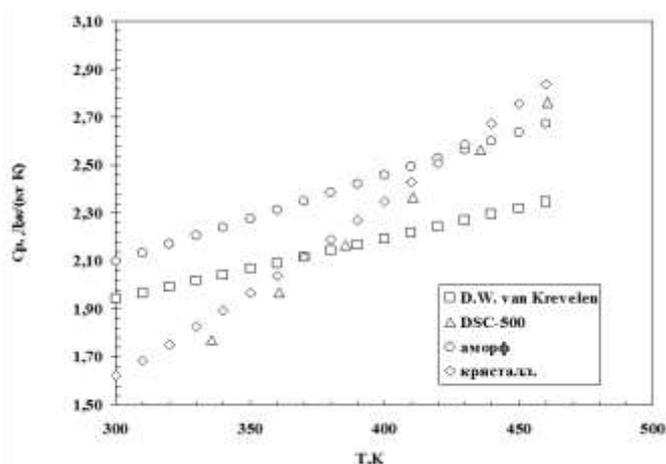


Рисунок 4.62 – Теплоемкость полимеров в зависимости от температуры:  $\square$  – полипропилен [401];  $\triangle$  – полипропилен ПП 01030 настоящая работа;  $\diamond$  – кристаллический полипропилен;  $\circ$  – аморфный полипропилен.

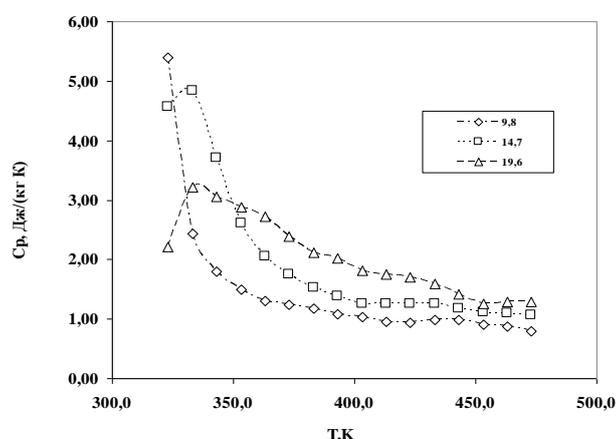


Рисунок 4.63 – Теплоемкость смеси смеси СК  $\text{CO}_2$  + полипропилен ПП 01030 в зависимости от давления и температуры:  $\diamond$  –  $P=9,8$  МПа;  $\square$  –  $P=14,7$  МПа;  $\triangle$  –  $P=19,6$  МПа

Измерены изобарные теплоемкости  $C_p$  высокомолекулярных полимеров (PP-01030) – диоксид углерода СК  $\text{CO}_2$  диапазоне температур до 453,15 К, давлений до 20,00 МПа. Доверительные границы общей неопределенности измерений ( $P=0,95$ ) теплоемкости не превышают  $\pm 3\%$ .

Анализ температурных зависимостей теплоемкости системы сверхкритический  $\text{CO}_2$  - полипропилен PP-01030 (рис. 4.63) выявил

характерные особенности, присущие поведению сверхкритических систем. На диаграмме четко прослеживаются две выраженные ветви: восходящая, соответствующая газоподобному состоянию, и ниспадающая, отражающая свойства жидкости, разделенные областью фазового перехода с выраженным максимумом теплоемкости в диапазоне давлений (7-9) МПа. Важно отметить, что с увеличением давления наблюдается постепенное сглаживание и полное исчезновение этого максимума, что свидетельствует о переходе системы в более однородное состояние и изменении характера межмолекулярных взаимодействий между компонентами.

На основе экспериментальных данных, полученных в широком диапазоне температур (до 453,15 К) и давлений (до 20,00 МПа), были рассчитаны значения избыточной теплоемкости, представленные на рисунке 4.64, и энтальпии (рис. 4.65).

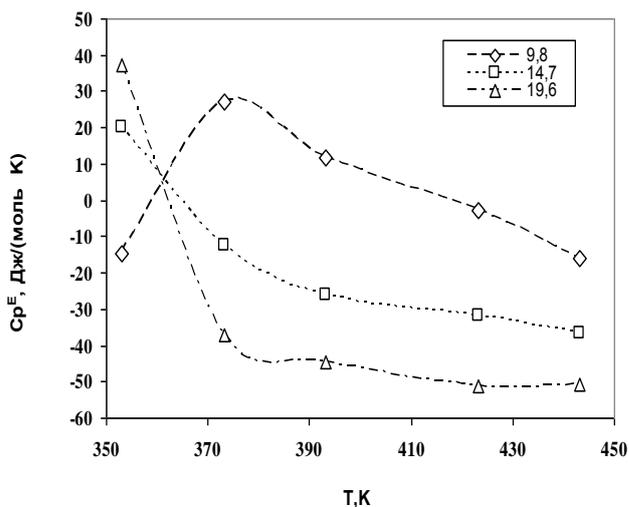


Рисунок 4.64 – Теплоемкость избыточная смеси СК  $\text{CO}_2$ + полипропилен ПП 01030 в зависимости от давления и температуры:  $\diamond$ – P=9,8МПа;  $\square$  - P=14,7МПа;  $\triangle$  P=19,6МПа.

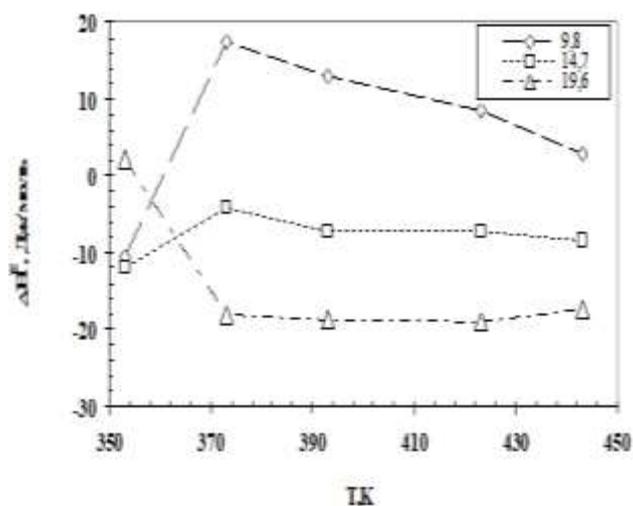


Рисунок 4.65 Энтальпия избыточная смеси СК  $\text{CO}_2$ + полипропилен ПП 01030 в зависимости от давления и температуры:  $\diamond$ – P=9,8МПа;  $\square$  - P=14,7МПа;  $\triangle$  P=19,6МПа.

Расчетные данные демонстрируют полное качественное соответствие с результатами прямых измерений - в обоих случаях наблюдаются схожие

ниспадающие участки температурных зависимостей при давлениях выше 19 МПа, а также аналогичное поведение в критической области.

#### 4.10 Исследование теплопроводности полученных образцов полимерных композитов методом SEDS

В рамках настоящего проекта было проведено измерение численных значений коэффициентов теплопроводности полученных образцов полимерных композитов [403-405]. Измерения проводились при комнатной температуре. Полученные результаты приведены на рисунках 4.66-4.68.

Рисунок 4.66 содержит результаты измерения коэффициентов теплопроводности образцов композитов, полученных из 6% (масс) раствора смеси полимеров ЛПВД (линейный полиэтилен высокого давления) и ПК (поликарбонат) равных массовых долей в толуоле при температуре 313 К, в зависимости от давления, при котором образец был получен. Результаты измерения получены при температуре 300 К при атмосферном давлении.

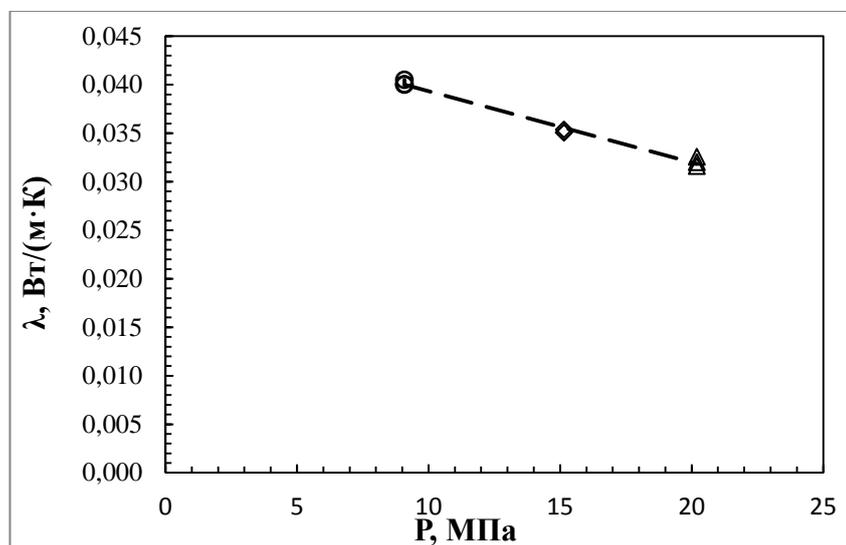


Рисунок 4.66 – Коэффициенты теплопроводности образцов полимерных композитов в зависимости от давления, при котором образец был получен: ○ – 9 МПа; ◇ - 15 МПа; Δ - 20 МПа; пунктирная линия образована прямой интерполяции

Как видно из рисунка 4.66, теплопроводность образцов снижается с ростом давления, при котором образец был получен.

Рисунок 4.67 демонстрирует влияние массовой доли смеси полимеров в растворе на величину их теплопроводности. Здесь приведены результаты измерения коэффициентов теплопроводности двух образцов полимерных композитов, полученных при температуре 313 К при давлении 9 МПа из 4% масс. и 6 % масс. раствора смеси ЛПВД и ПК в толуоле.

Как видно из рисунка 4.67, теплопроводность образцов растет с ростом массовой доли смеси полимеров в растворе.

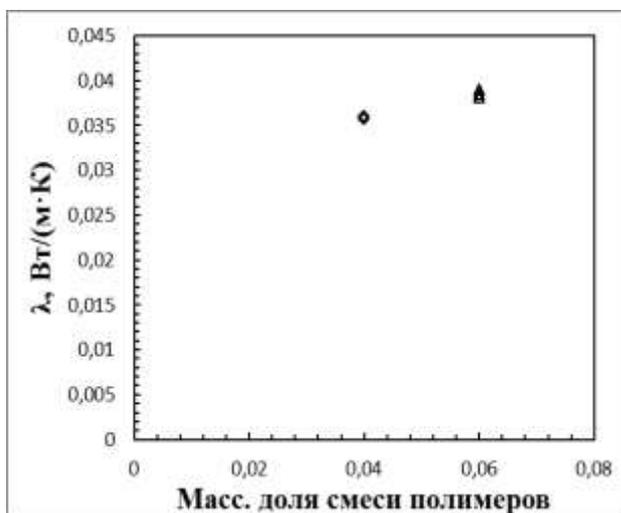


Рисунок 4.67 – Коэффициент теплопроводности образцов полимерных композитов в зависимости от массовой доли смеси полимеров в растворе толуола, полученных при температуре 313 К при давлении 9 МПа:  $\diamond$  - 4% масс;  $\Delta$  - 6% масс.

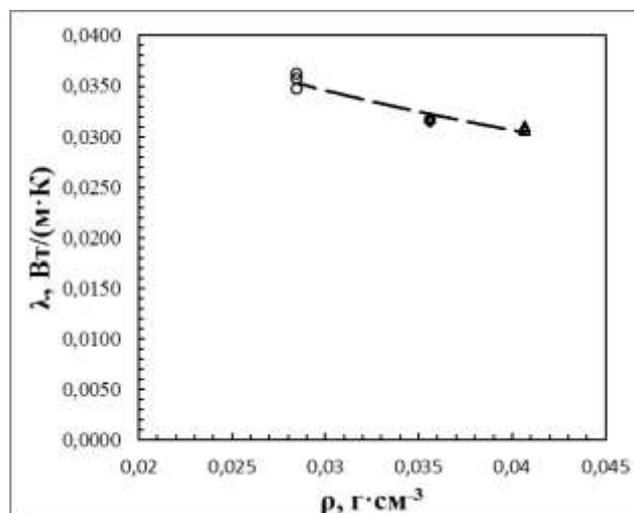


Рисунок 4.68 – Коэффициент теплопроводности образца полимерного композита, полученного после диспергирования 6% раствора смеси ЛПВД и ПК в толуоле, в зависимости от плотности формовки образца:  $\circ$  – 0,0285 г·см<sup>-3</sup>;  $\diamond$  - 0,0356 г·см<sup>-3</sup>;  $\Delta$  - 0,0407 г·см<sup>-3</sup>; пунктирная линия соответствует логарифмической интерполяции результатов

Помимо образцов, полученных с помощью процесса сверхкритической сушки, также было проведено измерение коэффициентов теплопроводности образца, полученного диспергированием раствора методом SEDS. Измерения проведены при комнатной температуре при атмосферном давлении. Данный образец представляет собой порошок с насыпной плотностью  $0,0285 \text{ г/см}^3$ . Рисунок 4.68 содержит данные по измеренным значениям коэффициента теплопроводности образца полимерного композита, полученного после диспергирования 6% раствора смеси ЛПВД и ПК в толуоле, в зависимости от плотности формовки образца. Как и в случае с зависимостью, представленной на рисунке 5.90, теплопроводность образца снижается с ростом его плотности.

#### **4.11 Математическое моделирование процесса диспергирования полимеров по методу SEDS**

В работе представлены результаты математического моделирования процесса зародышеобразования полимерных частиц в рамках метода SEDS на примере СЭВА-113 в качестве растворенного вещества и толуола в качестве растворителя [406]. Для проведения моделирования была создана программа на языке программирования Python.

Моделирование проводится при температуре 313 К, давлении 8 МПа, концентрации 80 мг / мл и скорости потока раствора 5 мл / мин. Все необходимые теплофизические характеристики взяты из эксперимента (предыдущие разделы).

Процесс кристаллизации полимера начинается с диспергирования смеси «полимер-органический растворитель» в среду СК  $\text{CO}_2$ . Жидкий раствор обычно распыляют через капилляр или сопло, что приводит к образованию струи или распыления в зависимости от условий эксперимента.

Движение капли и одновременный массоперенос между растворителем и антирастворителем можно рассматривать после того, как произойдет срыв струи.

Капля движется вниз в среде СК  $\text{CO}_2$ . Таким образом, мы применили баланс импульсов, заданный уравнением 4.1) с учетом гравитации, выталкивающей силы и силы сопротивления капли, движущейся вниз в среде СК  $\text{CO}_2$ .

$$m \frac{dv}{d\tau} = \left( \frac{\pi d^3}{6} \right) (\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}}) g - 3\pi \mu_{\text{г}} dv \quad (4.1)$$

где  $m$  – масса капли в момент времени,  $t$ ;  $v$  – скорость капли в момент времени,  $\tau$ , с;  $\rho_{\text{ж}}$  и  $\rho_{\text{г}}$  — плотности жидкой и газовой фаз соответственно,  $\text{кг/м}^3$ ;  $d$  — диаметр капли, м;  $\mu_{\text{г}}$  — вязкость газа.

Путь капли разбивается на небольшой интервал времени. Начальная скорость капли считается равной скорости раствора на выходе из сопла и, следовательно, зависит от расхода раствора и диаметра сопла. Чтобы получить скорость капли, баланс импульса, определенный уравнением (39), преобразуется к следующему виду:

$$\frac{dv}{dt} = \left( \frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_L} \right) g - \frac{18\mu_G v}{\rho_L d^2} \quad (4.2)$$

Вышеупомянутое линейное дифференциальное уравнение первого порядка не может быть решено аналитически, поскольку плотность жидкости и диаметр капель также непрерывно изменяются из-за массопереноса. Таким образом, уравнение (4.1) решается численно, чтобы получить мгновенную скорость капли в каждом временном интервале. Уравнение должно быть связано с уравнениями массопереноса, поскольку массоперенос и движение капель происходят одновременно. Данное уравнение численно решается с использованием библиотеки `scipy.integrate` и метода `odeint`.

Уравнение состояния Пенга – Робинсона используется для расчета плотности капли на каждом интервале ее пути [407]. Для нахождения плотностей используется библиотека `thermos`.

Скорость массопереноса СК  $\text{CO}_2$  в каплю раствора приведена в уравнении (4.3) рассчитывается на основе концентраций жидкой фазы на границе раздела и в объеме капли.

$$j_1 = k_L(C_{L,1}^i - C_{L,1}) = k_L(\rho_L^i x_1^i - \rho_L x_1) \quad (4.3)$$

Скорость массопереноса растворителя с использованием концентраций жидкой фазы приведено в уравнении (4.4).

$$j_2 = k_G(C_{G,2}^i - C_{G,2}) = k_G(\rho_G^i y_2^i - \rho_G y_2) \quad (4.4)$$

Уравнения (4.2) - (4.4) показывают изменение количества молей диоксида углерода и толуола, которое происходит в каждый временной интервал во время движения капли. Количество молей  $\text{CO}_2$ , попадающего в каплю, и количество молей растворителя, испаряющегося из капли, рассчитываются во временном интервале  $\Delta t$  ( $10^{-3}$  с). Общее количество молей, присутствующих внутри капли в любой момент времени  $t$ , определяется уравнением (4.5) рассчитывается с использованием массового потока  $\text{CO}_2$   $J_1$  в каплю и массового потока растворителя  $J_2$  из капли и начального количества молей  $N_i$  в капле.

$$N_{tot} = N_i + \pi d^2 (J_1 - J_2) \Delta t \quad (4.5)$$

Диаметр капли в полете в любой момент времени рассчитывается из молярной плотности и общего числа молей в капле в этот момент, определяемого уравнением (4.8).

$$\frac{\pi d^3}{6} \rho_L = m_1 + m_2 + m_3 \quad (4.6)$$

$$\frac{\pi d^3}{6} \rho_L = m_1 + m_2 = N_1 M_1 + N_2 M_2 = m_t \quad (4.7)$$

$$d = \left( \frac{6m_t}{\pi \rho_L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.8)$$

Перенасыщение является предпосылкой процесса кристаллизации и может быть выражено уравнением (4.9) как отношение фактической мольной доли растворенного вещества  $x_3$  к его равновесной мольной доле в растворе  $x_3^*$  при заданных условиях температуры и давления в заданный интервал времени.

$$x_3^*(T, P) = \frac{(1-x_1)v_2(T, P, X_1) / v(P, X_1)}{(1-x_{10})v_2(T, P, X_{10}) / v(P_0, X_{10})} (x_{30}^*(T, P_0)) \quad (4.9)$$

$$x_3^* = x_{30}^* (1 - x_1^a) \quad (4.10)$$

$$S = \left( \frac{x_3}{x_3^*} \right) \quad (4.11)$$

Поскольку зародышеобразование - сложное явление, что классическая теория нуклеации имеет ограничения в предсказании скорости нуклеации в среде СК CO<sub>2</sub>. Выражение степенного закона, заданное формулой (4.12) используется в этой работе для расчета скоростей нуклеации. Скорость нуклеации В (количество ядер / м<sup>3</sup>-с) предсказывается с использованием эмпирических констант K<sub>b</sub> и b.

$$B = K_b (C - C^*)^b \quad (4.12)$$

Объём растворенного вещества начинает расти на существующих ядрах, как только ядра образуются в капле. Средняя скорость роста определяется как увеличение размера частицы по отношению ко времени. Как только в пересыщенном растворе образуются стабильные зародыши, т. е. частицы крупнее критического размера, они начинают расти в кристаллы видимого размера. Кинетика роста из раствора часто представлена общей корреляцией, приведенной в уравнении (4.13).

$$G = \frac{dL}{dt} = k_g(S - 1)^g \quad (4.13)$$

### Методология расчетов

Python используется для решения всех уравнений в приведенной выше модели. Моделирование проводится при температуре 313 К, давлении 80 бар, концентрации 80 мг / мл и скорости потока раствора 5 мл / мин. Схема вычислительной процедуры показана на рисунке 4.69. Следующая последовательность используется для расчета в каждом временном интервале.

1. Приведены начальные условия, такие как значения скорости потока раствора полимера в толуоле, концентрация полимера в толуоле и диаметр капель, значения давления и температуры. Значения остальных приведенных параметров находятся из эксперимента.

2. Значения плотностей ( $\rho_L$ ,  $\rho_L^i$ ,  $\rho_G$  и  $\rho_G^i$ ) вычисляются с использованием уравнения Пенга – Робинсона. Затем следует расчет молярных потоков  $\text{CO}_2$  в капле ( $j_1$ ) и толуола из капли ( $j_2$ ) с использованием формул 4.3 и 4.5. Расчет молярного потока позволяет рассчитать количество молей каждого компонента в капле, что впоследствии дает нам мольную долю (уравнение 4.5) и диаметр капли в каждом сегменте (уравнение 4.8).

3. Равновесная растворимость полимера рассчитывается по формуле (4.9) и укладывается в корреляцию, даваемую формулой (4.10) для расчета значения перенасыщения по формуле (4.11).

4. Как только капля становится перенасыщенной, масса твердофазного полимера рассчитывается путем зарождения и роста по формулам 4.12 и 4.13.

5. Скорость капли обновляется в конце каждого временного интервала по формуле (4.2)

6. Описанный выше процесс расчетов повторяется в каждом временном интервале до тех пор, пока не испарится 99% толуола.

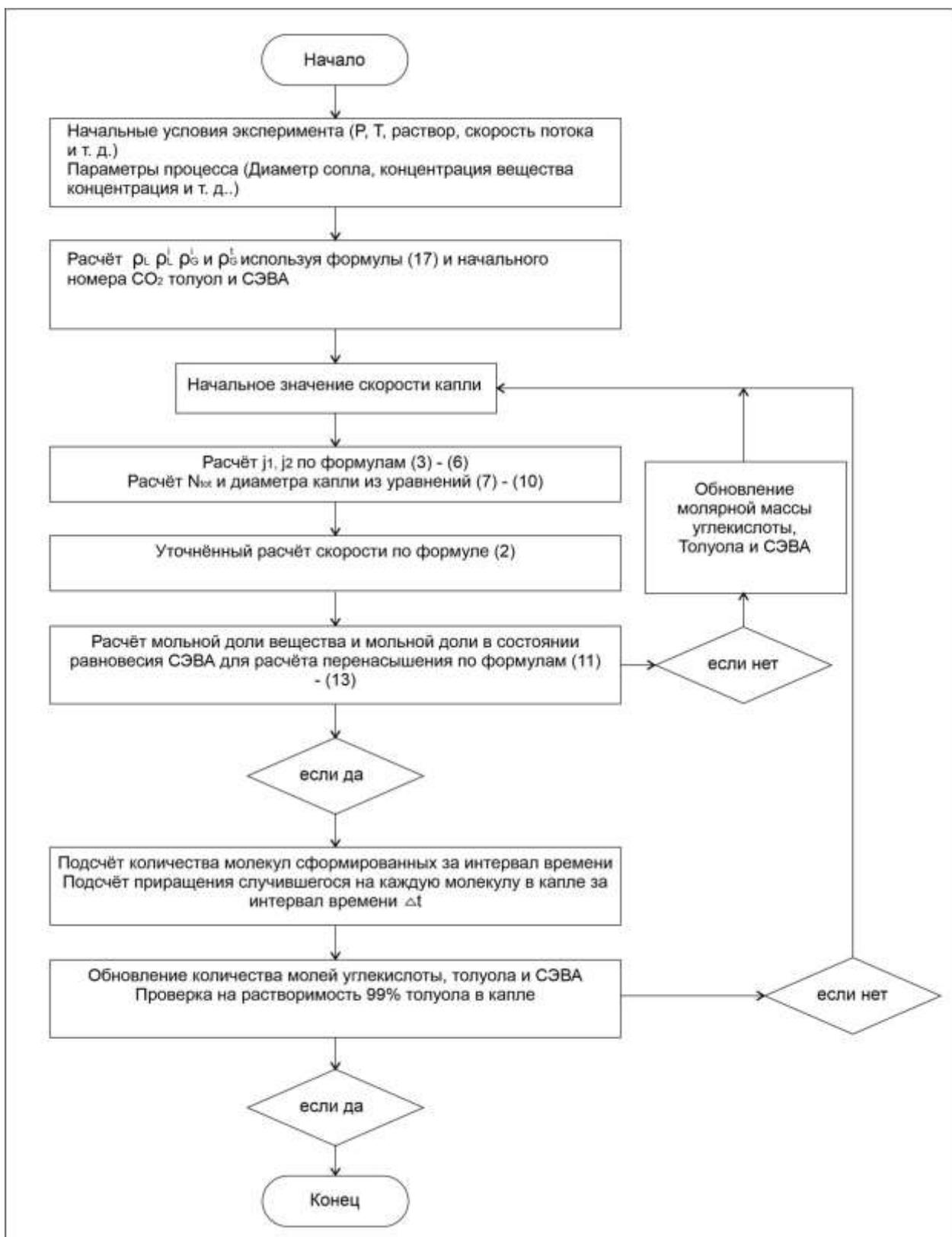


Рисунок 4.69 – Блок-схема расчета процесса диспергирования полимеров по методу SEDS

На рисунке 4.70 показана фактическая равновесная мольная доля СЭВА вместе с мольной долей диоксида углерода.

Представленная математическая модель процесса сверхкритического флюидного антирастворителя (SEDS) представляет собой комплексный инструмент для анализа и прогнозирования динамики кристаллизации в движущейся капле раствора. Модель успешно интегрирует ключевые физико-химические аспекты процесса: гидродинамику падающей капли, двухсторонний массоперенос между растворителем и антирастворителем, а также конкурирующие механизмы нуклеации и роста кристаллов. Особую ценность представляет учет изменения состава капли во времени (рис. 4), что позволяет точно предсказывать нелинейную динамику перенасыщения — ключевого параметра, определяющего начало и интенсивность кристаллизации.

Модель демонстрирует хорошую согласованность с физическими принципами процесса, особенно в части описания критического перехода от стадии накопления перенасыщения к активной фазе кристаллизации. Численное решение системы уравнений с использованием реальных физико-химических параметров (таких как диффузионные коэффициенты, вязкости и данные о фазовом равновесии) обеспечивает практическую применимость модели для конкретных систем, например, для кристаллизации полимеров из органического растворителя в среде СК CO<sub>2</sub>.

Важным достижением работы является выделение четырех характерных стадий процесса: начального накопления перенасыщения без кристаллизации, старта нуклеации при минимальном росте, совместного протекания нуклеации и роста, и финальной стадии с доминированием роста кристаллов. Такая детализация существенно расширяет возможности управления процессом SEDS для получения частиц с заданными характеристиками. Модель может служить основой для дальнейших исследований, включая оптимизацию параметров процесса (давление, температура, концентрация) и масштабирование технологии для промышленного применения.

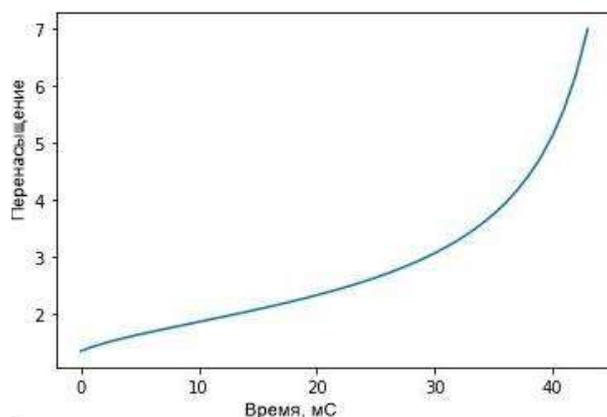
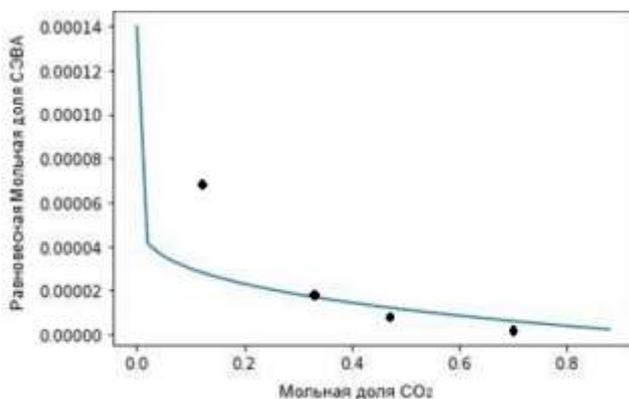


Рисунок 4.70 – Растворимость СЭВА в зависимости от мольной доли диоксида углерода: ●- эксперимент, — модель

Рисунок 4.71 – Перенасыщения как функция времени

#### 4.12 Обобщенная схема по подбору оптимального потенциального экстрагента в процессе СКФ экстракции и растворителя в процессе СКФ диспергирования

Таким образом, в настоящей работе было изучено два процесса, это СКФ экстракция углеводородов на примере утилизации АСПО и СКФ диспергирование [408, 409] в целях смешения термодинамически несовместимых полимерных смесей. Установлено, что эти процессы можно реализовать и управлять ими, зная фазовые равновесия систем, участвующих в этих процессах [410]. И в обоих этих процессах при помощи грамотного подбора потенциального экстрагента можно повысить эффективность процесса, снизить ее критические параметры и улучшить продуктивность системы. И именно знания фазовых равновесий определяют реализуемость этих процессов и эффективность их проведения.

Обобщенная схема по подбору оптимального потенциального экстрагента в процессе СКФ экстракции и растворителя в процессе СКФ диспергирования представлена на рисунке 4.72.

Представленная схема раскрывает методологию выбора оптимального экстрагента для сверхкритической флюидной экстракции углеводородов и

диспергирования полимерных смесей, демонстрируя их технологическую взаимосвязь. В работе убедительно показано, что успешная реализация этих процессов возможна благодаря глубокому пониманию их фазовых равновесий, где ключевую роль играет научно обоснованный подбор экстрагента. Такой подход не только повышает эффективность методов, но и позволяет минимизировать критические параметры, такие как давление и температура, что в итоге значительно улучшает производительность системы.

Особое внимание уделяется анализу различных типов фазовых равновесий - жидкость-жидкость, жидкость-пар и сверхкритическая фаза, которые определяют эффективность процессов. Примечательно, что фазовое поведение I и II типов кардинально изменяет транспортные свойства среды, оказывая существенное влияние на кинетику процессов по сравнению с другими типами равновесий. Схема наглядно иллюстрирует важность учета термодинамических параметров (давления, температуры и состава) для управления фазовым поведением системы.

Графическое представление служит мощным аналитическим инструментом, позволяющим не только детально изучать процессы, но и оптимизировать технологические параметры, а также точно прогнозировать эффективность в зависимости от выбранного экстрагента и рабочих условий. Таким образом, исследование подчеркивает фундаментальную важность комплексного научного подхода к выбору экстрагента и анализу фазового поведения, что открывает новые перспективы для совершенствования современных технологических процессов в химической технологии и материаловедении.

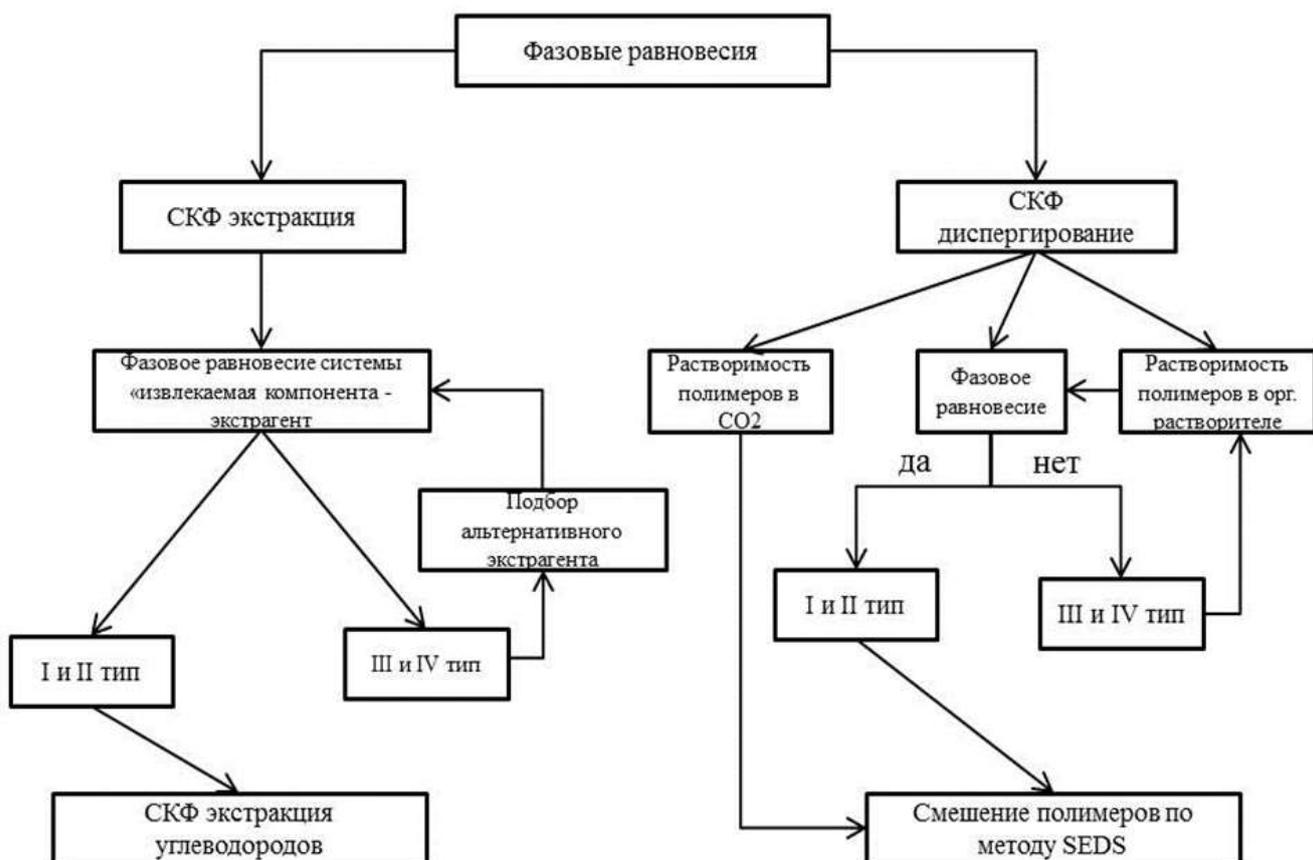


Рисунок 4.72 - Выбор оптимального потенциального экстрагента в процессе СКФ экстракции и растворителя в процессе СКФ диспергирования

### Выводы по четвертой главе

1. Проведено исследование термодинамических основ процесса совместной кристаллизации полимерных смесей в рамках метода SEDS. По результатам исследования установлены реализуемость процесса и оптимальные режимные параметры осуществления процесса диспергирования и смешения полимерных смесей.

2. Впервые, с использованием метода СКФ диспергирования в модификации SEDS, осуществлено смешение полярных и неполярных полимеров: поливинилхлорид (ПВХ) и линейный полиэтилен высокого давления (ЛПЭВД); СЭВА и ПК, СЭВА и бутадиен-нитрильный каучука (СКН), ПК и ЛПЭВД, полиэтилен низкого давления (ПЭНД) и СКЭПТ, ПП и СКЭПТ. Определен характер влияния термодинамических условий

осуществления процесса на физико-механические показатели и морфологию композиций. Установлено, что для всех исследованных систем, возможности предложенного метода по сравнению с традиционными методами смешения полимеров обеспечивают повышение теплоты плавления смесей и значительное улучшение механических свойств некоторых составов. Вследствие чего можно констатировать, что смешение в рамках метода SEDS приводит к увеличению степени кристалличности и соответственно к совершенствованию структуры полимерной матрицы.

3. Получены новые экспериментальные и расчетные данные по теплофизическим свойствам бинарных и тройных систем, участвующих в процессах СКФ диспергирования и СКФ экстракции. Установлены критические аномалии вблизи критической точки СКФ растворителя для рассмотренных систем.

4. Осуществлено моделирование процесса диспергирования полимеров по методу SEDS.

5. Впервые разработан алгоритм подбора оптимального потенциального экстрагента в процессах СКФ экстракции и диспергирования. Установлено, что эти процессы можно реализовать и управлять ими, зная фазовые равновесия систем, участвующих в этих процессах. В обоих данных процессах при помощи грамотного подбора потенциального экстрагента можно повысить эффективность процесса, снизить ее критические параметры и улучшить продуктивность системы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики физико-химических исследований свойств бинарных и тройных систем, участвующих в процессах СКФ диспергирования полимерных материалов и СКФ экстракции углеводородов из АСПО, в том числе равновесий «пар-жидкость», критических точек смесей, аномалий в поведении термодинамических и теплофизических свойств в околоскритической области. Разработана база оригинальных (патенты на изобретения РФ №2703613, № 2751301, № 2830045, № 2841507) экспериментальных установок, реализующих эти методы и обеспечивающих высокую точность данных.

2. Получены экспериментальные данные по фазовому равновесию в бинарных и тройных системах, одним из компонентов которых является СКФ среда ( $\text{CO}_2$ , пропан и пропан-бутан) в широком интервале температур и давлений применительно к задачам СКФ экстракции и СКФ диспергирования. Установлено, что фазовые диаграммы систем «н-тетрадекан- $\text{CO}_2$ », «н-тетрадекан-пропан/н-бутан», «октадекан – пропан/н-бутан», «тетракозан – пропан/н-бутан», «гексадекан – пропан», «гексадекан – пропан/н-бутан», «н-трикозан – пропан/н-бутан», «бифенил – пропан/н-бутан», «этилбензол –  $\text{CO}_2$ », «этилбензол – пропан», «бензиламин – пропан», «о-толуидин – пропан», «пиридин –  $\text{CO}_2$ », « $\text{CO}_2$ -толуол/дихлорметан»,  $\text{CO}_2$  – (N-метилпирролидон/хлороформ=1/1), « $\text{CO}_2$  – толуол/хлороформ» принадлежат к фазовому поведению I типа (по классификации Скотта и Коненбурга). Установлены критические параметры (давление, температура и состав). Характеристики фазового равновесия «жидкость – пар» для данных систем представлены бинодалями, формирующими некую непрерывную критическую кривую. Бинарные системы «н-трикозан –  $\text{CO}_2$ », «фенол – пропан», «анилин –  $\text{CO}_2$ », «анилин – пропан», «о-толуидин –  $\text{CO}_2$ » относятся к 3 типу фазового поведения. Фазовая диаграмма этих систем характеризуется наличием разрыва критической линии раствора вблизи легколетучего компонента и минимума на кривой. На основе этих исследований разработана база данных (Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2025621810 от 22.04.2025).

3. Результаты экспериментальных исследований по фазовому равновесию в бинарных и тройных системах описаны и обобщены уравнениями состояния PC-SAFT, CP-PC-SAFT и Пенга-Робинсона. Каждая модель тестировалась как в полностью прогнозном режиме ( $k_{12} = 0$ ), так и с использованием регулируемого параметра бинарного взаимодействия ( $k_{12} \neq 0$ ). Обе модели SAFT (PC-SAFT и CP-PC-SAFT) достаточно хорошо описывают равновесие «пар-жидкость» в рассмотренных бинарных системах, содержащих  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ , в полностью прогнозном режиме  $k_{12} = 0$ . Установлено, что модель PC-SAFT лучше предсказывает равновесие «жидкость-пар» в низкотемпературном диапазоне, в то время как модель CP-PC-SAFT более точна вблизи критической точки. CP-PC-SAFT применялась в упрощенной трехпараметрической форме, пренебрегая эффектами самоассоциации и полярности. Однако результаты показали, что, несмотря на более слабую теоретическую основу, CP-PC-SAFT превосходит другие модели в прогнозировании ключевых термодинамических свойств (плотность, скорость звука, теплоемкость и др.) как для растворителей, так и для растворенных веществ. Лучшие результаты с использованием UC SAFT и Пенга-Робинсона были получены с использованием регулируемого параметра бинарного взаимодействия.

4. Получены новые экспериментальные и расчетные данные по теплофизическим свойствам бинарных и тройных систем, участвующих в процессах СКФ диспергирования и СКФ экстракции. Установлены критические аномалии вблизи критической точки СКФ растворителя для рассмотренных систем. Выявлены следующие закономерности: в системах с участием сверхкритического  $\text{CO}_2$  и полимеров наблюдаются характерные ветви теплоемкости: восходящая (газовая фаза) и нисходящая (жидкая фаза), разделённые областью фазового перехода; при давлениях (7-9)МПа происходит постепенное исчезновение максимума теплоемкости в высокотемпературной области; максимумы характерны и для тройных систем «СК  $\text{CO}_2$ -полимер-органический растворитель», но с увеличением давления (более 19 МПа) происходит постепенное сглаживание и последующее исчезновение этой

аномалии, что свидетельствует об изменении характера межмолекулярных взаимодействий в системе. На основе параметра Кричевского рассчитаны термодинамические свойства систем «CO<sub>2</sub> – н-тетрадекан», «CO<sub>2</sub> – н-трикозан», «пропан – фенол», «пропан – этилбензол», «пропан – о-толуидин», а именно парциальную молярную изобарную теплоемкость, молярный объем, энтальпию, критическую плотность и размер кластера. Для всех изученных смесей параметр Кричевского оказался отрицательным, что означает, что парциальные молярные свойства смесей расходятся отрицательно в критических точках растворителей (CO<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), в то время как структурные параметры (например, размер кластера) расходятся положительно.

5. СКФ экстракционный процесс по выделению углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений осуществлен с использованием н-гексана, СК CO<sub>2</sub> и пропан/бутановой смеси в жидком и СКФ состоянии при одинаковых значениях приведенных параметров ( $\pi = P/P_{кр} = 2,3$ ;  $\tau = T/T_{кр} = 1,12$ ) согласно закону соответственных состояний. Установлено, что эффективность СКФ экстракционного процесса с пропан/бутановым экстрагентом превосходит возможности: жидкостного экстракционного процесса с н-гексаном в 3 раза, жидкостной экстракции с пропан/бутановым экстрагентом ( $P = 4$  МПа и  $T = 373$  К) в 2 раза и СК-CO<sub>2</sub> экстракционного процесса в 9 раз. Данный эффект объясняется принадлежностью системы «пропан/бутановая смесь — компонент АСПО» к первому типу фазового равновесия. Такое фазовое поведение обусловлено высокой взаимной растворимостью компонентов, что обеспечивает повышенные экстракционные свойства пропан/бутановой смеси в СКФ состоянии. Получены новые экспериментальные данные по экстракции углеводородов из АСПО в интервале температур (398-433) К и в диапазоне давлений (5-13) МПа. Определены оптимальные термодинамические параметры процесса СКФ экстракции углеводородов из АСПО.

6. Определены кинетические характеристики, а именно скорость процесса выделения углеводородов из АСПО с использованием СК пропан/бутанового экстракционного процесса. Установлено, что при массовом

соотношении 1:1 экстрагента к обрабатываемому АСПО извлекается от 40 до 68 %, а при соотношении 1,9:1 – практический, вся масса углеводов.

7. Реализован оригинальный способ смешения полимерных смесей по методу антирастворителя в модификации SEDS (патент на изобретение РФ № 2789615). Установлено, что для всех исследованных систем, возможности предложенного метода по сравнению с традиционными методами смешения полимеров обеспечивают повышение теплоты плавления смесей и значительное улучшение механических свойств некоторых составов. Вследствие чего можно констатировать, что смешение в рамках метода SEDS приводит к увеличению степени кристалличности и соответственно к совершенствованию структуры полимерной матрицы. Это явление обусловлено спецификой кристаллизационных процессов в рамках методики SEDS. Во-первых, происходит впрыск раствора полимера в среду сверхкритического диоксида углерода, при этом, полимер (смесь полимеров) мгновенно осаждается. Поэтому, на стадии зародышеобразования происходит мгновенное образование огромного числа зародышей, выполняющих функции центров кристаллизации, при этом, их концентрация не зависит от времени. Во-вторых, рост кристаллов идет в среде сверхкритического диоксида углерода, обладающего свойствами, промежуточными между жидкостью и газом. Как следствие, каждый центр кристаллизации приводит к образованию отдельного кристаллита с достаточно большими размерами, так как в этом случае в отличие от кристаллизации из расплава исключается стерический фактор.

8. Осуществлено моделирование процесса диспергирования полимеров по методу SEDS. Результаты моделирования показали хорошую сходимость с экспериментальными данными.

9. Предложена обобщенная схема по подбору оптимального потенциального экстрагента в процессе СКФ экстракции и растворителя в процессе СКФ диспергирования. Установлено, что эти процессы можно реализовать и управлять ими, зная фазовые равновесия систем, участвующих в этих процессах. В обоих данных процессах при помощи грамотного подбора

потенциального экстрагента можно повысить эффективность процесса, снизить ее критические параметры и улучшить продуктивность системы.

**Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы исследования диссертационной работы:**

- созданная база данных по фазовому равновесию в бинарных и тройных системах с участием сверхкритического флюида планируется использовать для разработки и совершенствования методов машинного обучения, направленных на предсказание критически недостающих данных о свойствах этих систем;

- результаты совместной перекристаллизации термодинамически несовместимых полимеров открывают перспективы для разработки новых композитных материалов, которые могут быть применены в создании улучшенных полимерных конструкционных и теплоизоляционных систем;

- результаты реализации экстракционного процесса с использованием сверхкритических флюидов, а также кинетические параметры извлечения углеводов из АСПО создадут основу для разработки усовершенствованной технологии очистки скважин от АСПО.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдулагатов, И.М. Влияние критических флуктуаций на термодинамические и транспортные свойства сверхкритических флюидов. Неклассические кроссоверные уравнения состояния / И.М. Абдулагатов, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, С.М. Расулов // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2023. – № 4. – С. 3-67.
2. Sengers, J.V. Thermodynamic behavior of fluids near the critical point / J.V. Sengers, J.M.H. Levelt-Sengers // Annual review of physical chemistry. – 1986. – V.37. – №.1. – P. 189-222.
3. Sengers, J.V. Critical phenomena in classical fluids / J.V. Sengers, J.M.H. Levelt-Sengers // Progress in Liquid Physics / C.A. Croxton // New York: Wiley. – 1978. – V.4. – P. 103-174.
4. Sengers, J.V. Critical and crossover phenomena in fluids and fluid mixtures / J.V. Sengers, M.A. Anisimov // Supercritical fluids - Fundamentals for Application / E. Kiran, J. M. H. Levert Sengers // Dordrecht: Kluwer. – 1994. – P. 89-121.
5. Perkins, R.A. Simplified model for the critical thermal-conductivity enhancement in molecular fluids / R.A. Perkins, J.V. Sengers, I.M. Abdulagatov, M.L. Huber // International journal of thermophysics. – 2013. – V.34. – P. 191-212.
6. Kiselev, S.B. Crossover SAFT equation of state and thermodynamic properties of propan-1-ol / S.B. Kiselev, J. Ely, I.M. Abdulagatov, J.W. Magee // International journal of thermophysics. – 2000. – V.21. – P. 1373-1405.
7. Kiselev, S.B. Equation of state and thermodynamic properties of pure toluene and dilute aqueous toluene solutions in the critical and supercritical regions / S.B. Kiselev, J. Ely, I.M. Abdulagatov, A.R. Bazaev, J.W. Magee // Industrial and engineering chemistry research. – 2002. – V.41. – № 5. – P. 1000-1016.
8. Kiselev, S.B. Generalized SAFT-DFT/DMT model for the thermodynamic, interfacial, and transport properties of associating fluids: Application for n-alkanols / S.B. Kiselev, J.F. Ely, I.M. Abdulagatov, M.L. Huber // Industrial and engineering chemistry research. – 2005. – V.44. – № 17. – P. 6916-6927.

9. Anisimov, M.A. Critical Region / M.A. Anisimov, J.V. Sengers // Equations of state for fluids and fluid mixtures / J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White Jr. // Amsterdam: Elsevier. – 2000. – P. 381-434.
10. Anisimov, M.A. Critical and crossover phenomena in fluids and fluid mixtures / M.A. Anisimov, J.V. Sengers // Supercritical fluids: fundamentals and applications / E. Kiran, P.G. Debenedetti, C.J. Peters // Dordrecht: Kluwer. – 2000. – P. 89-121.
11. Anisimov, M.A. Crossover approach to global critical phenomena in fluids / M.A. Anisimov, S.B. Kiselev, J.V. Sengers, S. Tang // Physica A: Statistical mechanics and its applications. – 1992. – V.188. – № 4. – P. 487-525.
12. Абдулагатов, И.М. Термодинамические и транспортные свойства сверхкритических флюидов. Часть 1. Термодинамические свойства / И.М. Абдулагатов, П.В. Скрипов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2020. – Т.15. – №1. – С. 34-91.
13. Mursalov, B.A. Isochoric heat capacity of heavy water at subcritical and supercritical conditions / B.A. Mursalov, I.M. Abdulagatov, V.I. Dvoryanchikov, A.N. Kamalov, S.B. Kiselev // International journal of thermophysics. – 1999. – V.20. – P. 1497-1528.
14. Abdulagatov, I.M. Experimental and theoretical studies of the crossover behavior of the specific heat  $C_{v,x}$  of ethane, propane, and their mixture at critical isochores / I.M. Abdulagatov, S.B. Kiselev, L.N. Levina, Z.R. Zakaryaev, O.N. Mamchenkova // International journal of thermophysics. – 1996. – V.17. – P. 423-440.
15. Polikhronidi, N.G. Isochoric heat capacity measurements for pure ethanol in the near-critical and supercritical regions / N.G. Polikhronidi, I.M. Abdulagatov, G.V. Stepanov, R.G. Batyrova // The journal of supercritical fluids. – 2007. – V.43. – № 1. – P. 1-24.
16. Fisher, M.E. Scaling, universality and renormalization group theory / M.E. Fisher // Lectures Notes in Physics: Critical Phenomena // F.J.W. Hahne. Berlin: Springer. – 1982. – V.186. – P. 1-139.

17. Sengers, A.L. Critical-point universality and fluids / A.L. Sengers, R. Hocken, J.V. Sengers // *Physics today*. – 1977. – V.30. – № 12. – P. 42-51.
18. Domb, C. Phase transitions and critical phenomena / C. Domb, M.S. Green // *New York: Academic press*. – 1976. – V.6. – 420 P.
19. Fisher, M.E. Renormalization of critical exponents by hidden variables / M. E. Fisher // *Physical review*. – 1968. – V.176. – № 1. – P. 257-272.
20. Fisher, M.E. Scaling, universality and renormalization group theory / M.E. Fisher // *Lectures Notes in Physics: Critical Phenomena* / F.J.W. Hahne // *Berlin: Springer*. – 1982. – V.186. – P. 1-139.
21. Kiselev, S.B. An improved parametric crossover model for the thermodynamic properties of fluids in the critical region / S.B. Kiselev, J.V. Sengers // *International journal of thermophysics*. – 1993. – V.14. – P. 1-32.
22. Van Pelt, A. Thermodynamic properties of 1,1-difluoroethane (R152a) in the critical region / A. van Pelt, J.V. Sengers // *Journal of supercritical fluids*. – 1995. – V.8. – № 2. – P. 81-99.
23. Anisimov, M.A. Near-critical behavior of aqueous systems / M.A. Anisimov, J.V. Sengers, J.M.H. Levelt Sengers // *Aqueous systems at elevated temperatures and pressures: physical chemistry in water, steam and hydrothermal solution* / D.A. Palmer, R. Fernández-Prini, A.H. Harvey // *London: Elsevier*. – 2004. – P. 29-72.
24. Kiselev, S.B. Cubic crossover equation of state for mixtures / S.B. Kiselev, D.G. Friend // *Fluid phase equilibria*. – 1999. – V.162. – № 1-2. – P. 51-82.
25. Wyczalkowska, A.K. Global crossover equation of state of a van der Waals fluid / A.K. Wyczalkowska, M.A. Anisimov, J.V. Sengers // *Fluid phase equilibria*. – 1999. – V.158. – P. 523-535.
26. Edison, T.A. Critical scaling laws and an excess Gibbs energy model / T.A. Edison, M.A. Anisimov, J.V. Sengers // *Fluid phase equilibria*. – 1998. – V.150. – P. 429-438.
27. Kiselev, S.B. Cubic crossover equation of state / S.B. Kiselev // *Fluid phase equilibria*. – 1998. – V.147. – P. 7-23.

28. Fisher, M.E. The theory of equilibrium critical phenomena / M.E. Fisher // Reports on progress in physics. – 1967. – V.30. – № 2. – P. 615-730.
29. Wilson, K.G. The renormalization group and the epsilon expansion / K.G. Wilson, J. Kogut // Physics Reports. – 1974. – V.12. – № 2. – P. 75-199.
30. Ma, Sh.-K. Modern theory of critical phenomena / Sh.-K. Ma // Massachusetts: W.A. Benjamin. Advanced book program. – 1976. – 591 P.
31. Kadanoff, L.P. Scaling laws for Ising models near  $T_c$  / L.P. Kadanoff // Physics. – 1966. – V.2. – № 6. – P. 263-272.
32. Паташинский, А.З. О поведении упорядочивающихся систем вблизи точек фазового перехода / А.З. Паташинский, В.Л. Покровский // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1966. – Т.50. – № 2. – С. 439-447.
33. Migdal, A.A. A diagram technique near the Curie point and the second order phase transition in a Bose liquid / A.A. Migdal // Journal of experimental and theoretical physics. – 1968. – V.28. – № 5. – P. 1036-1044.
34. Polyakov, A.M. Microscopic description of critical phenomena / Polyakov A.M. // Journal of experimental and theoretical physics. – 1968. – V.28. – № 3. – P. 533-539.
35. Wilson, K.G. Renormalization group and critical phenomena. I. Renormalization group and the Kadanoff scaling picture / K.G. Wilson // Physical review B. – 1971. – V.4. – P. 3174-3183.
36. Chashkin, Yu.R. Study of the coexistence curve shape of ethane near the critical point by quasi-static thermogram method / Yu.R. Chashkin, V.A. Smirnov, A.V. Voronel // Thermophysical properties of substances and materials. – 1970. – Т. 2. – P. 139-145.
37. Chashkin, Ya.R. Influence of the hydrostatic effect on the specific heat  $C_v$  at the critical point in a pure substance / Ya.R. Chashkin, A.V. Voronel, V.A. Smirnov, V.G. Gorbunova // Journal of experimental and theoretical physics. – 1967. – V.25. – № 1. – P. 72-75.
38. Voronel, A.V. Thermal measurements and critical phenomena in liquids / A. V. Voronel // Phase transitions and critical phenomena / C. Domb, M.S. Green // London: Academic Press. – 1976. – V.5B. – 343 P.

39. Voronel, A.V. Specific heat of nitrogen near the critical point / A.V. Voronel, V.G. Gorbunova, Ya.R. Chashkin, V.V. Shekochikhina // Journal of experimental and theoretical physics. – 1966. – V.23. – № 4. – P. 597-601.
40. Voronel, A.V. Measurement of the specific heat  $C_v$  of oxygen near the critical point / A.V. Voronel, Yu.R. Chashkin, V.A. Popov, V.G. Simpkin // Journal of experimental and theoretical physics. – 1964. – V.18. – № 2. – P. 568-569.
41. Abdulagatov, I.M. Measurements of the isochoric heat capacities  $C_v$  of carbon dioxide in the critical region / I.M. Abdulagatov, N.G. Polikhronidi, R.G. Batyrova // The journal of chemical thermodynamics. – 1994. – V.26. – № 10. – P. 1031-1045.
42. Mursalov, B.A. Isochoric heat capacity of heavy water at subcritical and supercritical conditions / B.A. Mursalov, I.M. Abdulagatov, V.I. Dvoryanchikov, A.N. Kamalov, S.B. Kiselev // International journal of thermophysics. – 1999. – V.20. – P. 1497-1528.
43. Abdulagatov, I.M. Isochoric heat capacity and liquid-gas coexistence curve of carbon dioxide in the region of the immediate vicinity of the critical point / I.M. Abdulagatov, N.G. Polikhronidi, R.G. Batyrova // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1994. – V.98. – № 8. – P. 1068-1072.
44. Abdulagatov, I.M. Thermodynamic properties of propane in the critical region / I.M. Abdulagatov, L.N. Levina, Z.R. Zakaryaev, O.N. Mamchenkova // The journal of chemical thermodynamics. – 1995. – V.27. – № 12. – P. 1385-1406.
45. Abdulagatov, I.M. Experimental and theoretical studies of the crossover behavior of the specific heat  $C_{v,x}$  of ethane, propane, and their mixture at critical isochores / I.M. Abdulagatov, S.B. Kiselev, L.N. Levina, Z.R. Zakaryaev, O.N. Mamchenkova // International journal of thermophysics. – 1996. – V.17. – P. 423-440.
46. Abdulagatov, I.M. The two-phase specific heat at constant volume of propane in the critical region / I.M. Abdulagatov, L.N. Levina, Z.R. Zakaryaev, O.N. Mamchenkova // Fluid phase equilibria. – 1997. – V.127. – №.1. – P. 205-236.

47. Polikhronidi, N.G. Isochoric heat capacity for toluene near phase transitions and the critical point / N.G. Polikhronidi, I.M. Abdulagatov, J.W. Magee, R.G. Batyrova // *Journal of chemical and engineering data*. – 2001. – V.46. – №.5. – P. 1064-1071.

48. Polikhronidi, N.G. Isochoric heat capacity measurements for light and heavy water near the critical point / N.G. Polikhronidi, I.M. Abdulagatov, J.W. Magee, G.V. Stepanov // *International journal of thermophysics*. – 2001. – V.22. – P. 189-200.

49. Polikhronidi, N.G. Isochoric heat capacity measurements for heavy water near the critical point / N.G. Polikhronidi, I.M. Abdulagatov, J.W. Magee, G.V. Stepanov // *International journal of thermophysics*. – 2002. – V.23. – P. 745-770.

50. Radzhabova, L.M. Experimental study of the isochoric heat capacity of isobutanol in the critical and supercritical regions / L.M. Radzhabova, G.V. Stepanov, I. M. Abdulagatov, K.A. Shakhbanov // *The journal of supercritical fluids*. – 2012. – V.63. – P. 115-132.

51. Rasulov, S.M. Experimental study of the PVT and CVVT properties of n-butanol in the critical region / S.M. Rasulov, L.M. Radzhabova, I.M. Abdulagatov, G.V. Stepanov // *Fluid phase equilibria*. – 2013. – V.337. – P. 323-353.

52. Voronel, A.V. Behavior of the specific heat  $C_v$  of pure substances near the critical point, A.V. Voronel, V.G. Snigirev, Yu.R. Chashkin // *Journal of experimental and theoretical physics*. – 1965. – V.21. – №.3. – P. 653-655.

53. Amirkhanov, Kh.I. Experimental determination of specific heat  $CV$  of carbon dioxide / Kh.I. Amirkhanov, N.G. Polikhronidi, R.G. Batyrova // *Thermal engineering*. – 1971. – V.17. – №.3. – P. 70-72.

54. Amirkhanov, Kh.I. Isochoric thermal capacity of carbon dioxide / Kh.I. Amirkhanov, N.G. Polikhronidi, B.G. Alibekov, R.G. Batyrova // *Thermal engineering*. – 1971. – V.18. – №.12. – P. 59-62.

55. Anisimov, M.A. Critical phenomena in liquids and liquid crystals / M.A. Anisimov // Philadelphia: Gordon and Breach Science Publishers. – 1991. – 431 P.

56. Kiselev, S.B. Equation of state and thermodynamic properties of pure  $D_2O$  and  $D_2O + H_2O$  mixtures in and beyond the critical region / S.B. Kiselev, I. M.

Abdulagatov, A.H. Harvey // International journal of thermophysics. – 1999. – V.20. – P. 563-588.

57. Anisimov, M A. Critical Amplitudes of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in the near vicinity of the critical point / M. A. Anisimov, A. A. Povodyrev, J. P. Roseli, J. V. Sengers, S. B. Kiselev S. B. D. G. Friend // Steam, Water, and Hydrothermal Systems: Physics and Chemistry Meeting the Needs of Industry. Proceedings of 13th international conference on the properties of water and steam / P. R. Tremaine, P. G. Hill, D. E. Irish, P. V. Balakrishnan // Ottawa: NRC Press. – 2000. – P. 339-347.

58. Levelt Sengers, J.M.H. Thermodynamic properties of steam in the critical region / J.M.H. Levelt Sengers, B. Kamgar-Parsi, F.W. Balfour, J.V. Sengers // Journal of physical and chemical reference data. – 1983. – V.12. – P. 1-28.

59. Kiselev, S.B. Spinodal and kinetic boundary of metastable region / S.B. Kiselev, I.G. Kostukova // The journal of chemical physics. – 1993. – V.98. – P. 6455-6464.

60. Ландау, Л.Д. Статистическая физика. Теоретическая физика. Том V. Часть 1 / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // М.: Наука. – 1976. – 584 С.

61. Kadanoff, L.P. Scaling laws for Ising models near T<sub>c</sub> / L.P. Kadanoff // Physics. – 1966. – V.2. – №.6. – P. 263-272.

62. Patashinskii, A.Z. Behavior of ordered systems near the transition point / A.Z. Potashinskii, V.L. Pokrovskii // Journal of experimental and theoretical physics. – 1966. – V.23. – №.2. – P. 292-297.

63. Migdal, A.A. A Diagram technique near the Curie point and the second order phase transition in a Bose liquid / A.A. Migdal // Journal of experimental and theoretical physics. – 1969. – V.28. – №.5. – P. 1036-1044.

64. Polyakov, A.M. Microscopic description of critical phenomena / A.M. Polyakov // Journal of experimental and theoretical physics. – 1969. – V.28. – №.3. – P. 533-539.

65. Паташинский, А.З. Флуктуационная теория фазовых переходов и критических явлений. 2-е издание переработанное / А.З. Паташинский, В.Л. Покровский // М.: Наука. – 1982. – 381 С.

66. Фишер, М.Е. Теория сингулярности в критической точке / М.Е. Фишер // Устойчивость и фазовые переходы / Ф. Дайсон, Э. Монролл, М. Кац, М. Фишер // М.: Мир. – 1973. – С. 245-360.

67. Sengers, J.V. Experimental critical-exponent values for fluids / J.V. Sengers, J.G. Shanks // Journal of statistical physics. – 2009. – V.137. – P. 857-877.

68. Pelissetto, A. Critical phenomena and renormalization-group theory / A. Pelissetto, E. Vicari // Physics reports. – 2002. – V.368. – №.6. – P. 549-727.

69. Wegner, F.J. Corrections to scaling laws / F.J. Wegner // Physical review B. – 1972. – V.5. – №.11. – P. 4529-4536.

70. Ley-Koo, M. Consequences of the renormalization group for the thermodynamics of fluids near the critical point / M. Ley-Koo, M.S. Green // Physical review A. – 1981. – V.23. – №.5. – P. 2650-2659.

71. Saul, D.M. Confluent singularities and the correction-to-scaling exponent for the d=3 fcc Ising model / D.M. Saul, M. Wortis, D. Jasnow // Physical review B. – 1975. – V.11. – №.7. – P. 2571-2578.

72. Camp, W.J. High-temperature series for the susceptibility of the spin-s Ising model: Analysis of confluent singularities / W.J. Camp, J.P. Van Dyke // Physical review B. – 1975. – V.11. – №.7. – P. 2579-2596.

73. Polikhronidi, N.G. Isochoric heat capacity of near- and supercritical benzene and derived thermodynamic properties / N.G. Polikhronidi, R.G. Batyrova, J. Magee, I.M. Abdulagatov // Journal of molecular liquids. – 2020. – V.313. – 113204.

74. Widom, B. New model for the study of liquid – vapor phase transitions / B. Widom, J.S. Rowlinson // The journal of chemical physics. – 1970. – V.52. – P. 1670-1684.

75. Bervillier, C. Estimate of a universal critical-amplitude ratio from its expansion up to / C. Bervillier // Physical review B. – 1986. – V.34. – №.11. – P. 8141-8143.

76. Widom, B. Welch Foundation Conference on Chemical Research XVI. Theoretical Chemistry. Houston, Texas. – 1972. – P. 161.

77. Fisher, M.E. The Yang-Yang anomaly in fluid criticality: experiment and scaling theory / M.E. Fisher, G. Orkoulas // *Physical review letters*. – 2000. – V.85. – №.4. – P. 696-699.
78. Orkoulas, G. The Yang – Yang relation and the specific heats of propane and carbon dioxide / G. Orkoulas, M.E. Fisher, C. Ustün // *The journal of chemical physics*. – 2000. – V.113. – P. 7530-7545.
79. Kim, Y.C. Asymmetric fluid criticality. I. Scaling with pressure mixing / Y.C. Kim, M.E. Fisher, G. Orkoulas // *Physical review E*. – 2003. – V.67. – №.6. – 061506.
80. Orkoulas, G. Precise simulation of criticality in asymmetric fluids / G. Orkoulas, M.E. Fisher, A.Z. Panagiotopoulos // *Physical review E*. – 2001. – V.63. – №.5. – 051507.
81. Wang, J. Nature of vapor-liquid asymmetry in fluid criticality / J. Wang, M.A. Anisimov // *Physical review E*. – 2007. – V.75. – №.5. – 051107.
82. Anisimov, M.A. Nature of asymmetry in fluid criticality / M.A. Anisimov, J. Wang // *Physical review letters*. – 2006. – V.97. – №.2. – 025703.
83. Abdulagatov, I.M. PVT<sub>x</sub> Measurements and crossover equation of state of pure n-hexane and dilute aqueous n-hexane solutions in the critical and supercritical regions / I.M. Abdulagatov, A.R. Bazaev, J.W. Magee, S.B. Kiselev, J.F. Ely // *Industrial and engineering chemistry research*. – 2005. – V.44. – №.6. – P. 1967-1984.
84. Berestov, A.T. Equation of state in the critical region with inclusion of non-asymptotic terms / A.T. Berestov // *Journal of experimental and theoretical physics*. – 1977. – V.45. – №.1. – P. 184-187.
85. Wegner, F.J. Corrections to scaling laws / F.J. Wegner // *Physical review B*. – 1972. – V.5. – №.11. – P. 4529-4536.
86. Wyczalkowska, A. Thermodynamic properties of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in the critical region / A. Wyczalkowska, Kh.S. Abdulkadirova, M.A. Anisimov, J.V. Sengers // *The journal of chemical physics*. – 2000. – V.113. – P. 4985-5002.

87. Chen, Z.Y. Global thermodynamic behavior of fluids in the critical region / Z.Y. Chen, A. Abbaci, S. Tang, J.V. Sengers // *Physical review A*. – 1990. – V.42. – №.8. – P. 4470-4484.

88. Luettmer-Strathmann, J. A parametric model for the global thermodynamic behavior of fluids in the critical region / J. Luettmer-Strathmann, S. Tang, J.V. Sengers // *The journal of chemical physics*. – 1992. – V.97. – P. 2705-2717.

89. Wyczalkowska, A. Thermodynamic properties of sulfurhexafluoride in the critical region / A. Wyczalkowska, J.V. Sengers // *The journal of chemical physics*. – 1999. – V.111. – P. 1551-1560.

90. Gross, J. Perturbed-Chain SAFT: An equation of state based on a Perturbation Theory for chain molecules / J. Gross, G. Sadowski // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 40. – P. 1244–1260.

91. Polishuk, I. Standardized critical point-based numerical solution of statistical association fluid theory parameters: the perturbed chain-statistical association fluid theory equation of state revisited / I. Polishuk // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 53. – P. 14127–14141.

92. García, J. Phase equilibria, *PVT* behavior, and critical phenomena in carbon dioxide + n-alkane mixtures using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory approach / J. García, L. Lugo, J. Fernández // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – Vol. 43. – P. 8345–8353.

93. Zhao, C. Review of density measurements and predictions of CO<sub>2</sub>-alkane solutions for enhancing oil recovery/ C. Zhao, D. Lu, K. Chen, Y. Chi, S. Liu, L. Yuan, Y. Zhang, Y. Song // *Energy & Fuels*. – 2021. – Vol. 35. – P. 2914–2935.

94. Garrido, J. M. Toward development of a universal CP-PC-SAFT-based modeling framework for predicting thermophysical properties at reservoir conditions: inclusion of surface tensions / J.M. Garrido, I. Polishuk // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2018. – Vol. 57. – P. 8819–8831.

95. Robinson, D. B. The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs (RR-28) / D.B. Robinson, D.-Y. Peng // *Res. Rep. GPA*. – 1978. – P. 1–36.

96. Jaubert, J.-N. The impressive impact of including enthalpy and heat capacity of mixing data when parameterising equations of state. Application to the development of the *E-PPR78* (Enhanced-Predictive-Peng-Robinson-78) model / J.-N. Jaubert, J.-W. Qian, S. Lasala, R. Privat // *Fluid Phase Equilibria*. – 2022. – Vol. 560. – Art.Num. 113456.
97. Cockrell, C. Transition in the supercritical state of matter: Review of experimental evidence / C. Cockrell, V. V. Brazhkin, K. Trachenko // *Physics Reports*. – 2021. – Vol. 941. – P. 1–27.
98. Cockrell, C. Universal interrelation between dynamics and thermodynamics and a dynamically driven "c" transition in fluids / C. Cockrell, V. V. Brazhkin, K. Trachenko // *Physical Review E*. – 2021. – Vol. 104, № 3. – Art.Num. 034108.
99. Cockrell, C. Crossover of dynamical instability and chaos in the supercritical state / C. Cockrell // *Physical Review E*. – 2020. – Vol. 102, № 6. – Art.Num. 062206.
100. Brazhkin, V. V. "Liquid-gas" transition in the supercritical region: fundamental changes in the particle dynamics / V.V. Brazhkin, Y.D. Fomin, A.G. Lyapin, V.N. Ryzhov, E.N. Tsiok, K. Trachenko // *Physical Review Letters*. – 2013. – Vol. 111, № 14. – Art.Num. 145901.
101. Brazhkin, V.V. Widom Line for the liquid – gas transition in Lennard-Jones system / V.V. Brazhkin, Y.D. Fomin, A.G. Lyapin, V.N. Ryzhov, E.N. Tsiok // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – Vol. 115, № 48. – P. 14112–14115.
102. Brazhkin, V.V. Liquid-like and gas-like features of a simple fluid: An insight from theory and simulation / V.V. Brazhkin, Y.D. Fomin, V.N. Ryzhov, E.N. Tsiok, K. Trachenko // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 2018. – Vol. 509. – P. 690–702.
103. Smith, D. Crossover between liquidlike and gaslike behavior in CH<sub>4</sub> at 400 K / D. Smith, M.A. Hakeem, P. Parisiades, H.E. Maynard-Casely, D. Foster, D. Eden and others // *Physical Review E*. – 2017. – Vol. 96, № 5. – Art.Num. 052113.

104. Stoiljković, D.M. Supramolecular particles and phase transitions in supercritical and subcritical states of fluids / D.M. Stoiljković, S.M. Jovanović // Journal of Serbian Chemical Society. – 2022. – Art.Num. 104942.

105. Pipich, V. Densification of supercritical carbon dioxide accompanied by droplet formation when passing the Widom line / V. Pipich, D. Schwahn // Physical Review Letters. – 2018. – Vol. 120, № 14. – Art.Num. 145701.

106. Proctor, J.E. Transition from gas-like to liquid-like behavior in supercritical N<sub>2</sub> / J.E. Proctor, C.G. Pruteanu, I. Morrison, I.F. Crowe, J.S. Loveday // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2019. – Vol. 10, № 21. – P. 6584–6589.

107. Simeoni, G.G. The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behavior in supercritical fluids / G.G. Simeoni, T. Bryk, F.A. Gorelli, M. Krisch, G. Ruocco, M. Santoro, T. Scopigno // Nature Physics. – 2010. – Vol. 6. – P. 503–507.

108. Raju, M. Widom lines in binary mixtures of supercritical fluids / M. Raju, D.T. Banuti, P. C. Ma, M. Ihme // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – Art.Num. 3027.

109. Banuti, D. T. Similarity law for Widom lines and coexistence lines / D. T. Banuti, M. Raju, M. Ihme // Physical Review E. – 2017. – Vol. 95, № 5. – Art.Num. 052120.

110. Mouahid, A. Widom and extrema lines as criteria for optimizing operating conditions in supercritical processes / A. Mouahid, P. Boivin, S. Diaw, E. Badens // The Journal of Supercritical Fluids. – 2022. – Vol. 186. – Art.Num. 105587.

111. Fisher, M.E. Decay of correlations in linear systems / M.E. Fisher, B. Widom // The Journal of Chemical Physics. – 1969. – Vol. 50. – P. 3756–3772.

112. Banuti, D.T. Crossing the Widom-line – supercritical pseudo-boiling / D.T. Banuti // The Journal of Supercritical Fluids. – 2015. – Vol. 98. – P. 12–16.

113. Santoro, M. Structural changes in supercritical fluids at high pressures / M. Santoro, F. Gorelli // Physical Review B. – 2008. – Vol. 77, № 21. – Art.Num. 212103.

114. Sato, T. Structural difference between liquidlike and gaslike phases in supercritical fluid / T. Sato, M. Sugiyama, K. Itoh, K. Mori, T. Fukunaga, M. Misawa and others // *Physical Review E*. – 2008. – Vol. 78, № 5. – Art.Num. 051503.

115. de Jesús, E.N. Widom line of real substances / E. N. de Jesús, J. Torres-Arenas, A. L. Benavides // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 322. – Art.Num. 14529.

116. Guevara-Carrion, G. Diffusion of methane in supercritical carbon dioxide across the Widom line / G. Guevara-Carrion, S. Ancherbak, A. Mialdun, J. Vrabec, V. Shevtsova // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9. – Art.Num. 8466.

117. Morita, T. Structure Study of Supercritical CO<sub>2</sub> near Higher-Order Phase Transition Line by X-ray Diffraction / T. Morita, K. Nishikawa // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – Vol. 101, № 36. – P. 7158–7162.

118. Nishikawa, K. Small-angle X-ray-scattering study of supercritical trifluoromethane / K. Nishikawa, T. Morita // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – Vol. 101, № 8. – P. 1413–1418.

119. Sengers, J. V. *Supercritical Fluids* / J. V. Sengers, E. Kiran, J. M. H. Levelt Sengers // Dordrecht: Kluwer. – 1994. – Vol. 273. – P. 231.

120. Khairutdinov, V.F. New design of the high-pressure optical cell for vapor-liquid equilibrium measurements. Supercritical binary mixture (propane/n-butane) + acetophenone / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, I.S. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, I.M. Abdulagatov // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2020. – Vol. 65, № 7. – P. 3306–3317.

121. Билалов, Т.Р. Фазовое равновесие бинарной системы пропиленгликоль –пропан/бутан / Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров, В.Ф. Хайрутдинов, И.Ш. Хабриев, Ф.Р.Габитов, З.И. Зарипов, А.А. Ганиев, С.Б. Мазанов // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. –2020. – Т. 15, № 2. – С. 79-86.

122. Хайрутдинов, В.Ф. Исследование фазовых равновесий бинарных и тройных систем при высоких давлениях и температурах / В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, И.Ш. Хабриев, И.М. Абдулагатов, И.З. Салихов, М.И. Фарахов //

Современные проблемы теплофизики и энергетики: материалы III международной конференции. Москва, – 2020. – С. 456–457.

123. Khairutdinov, V.F. VLE measurements of biphenyl in supercritical binary mixture of (0.527 propane / 0.473 n-butane) / V.F. Khairutdinov, I.S. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, F.M. Gumerov, I.Z. Salikhov, I. Abdulagatov // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 342. – Art.Num. 117541.

124. Билалов, Т.Р. Фазовое равновесие бинарной системы "вода – пропан/бутан" / Т.Р. Билалов, В.Ф. Хайрутдинов, И.Ш. Хабриев, Ф.М. Гумеров // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т. 17, № 1. – С. 66-75.

125. Хабриев, И.Ш. Фазовое равновесие бинарной системы декалин-диоксид углерода / И.Ш. Хабриев, И.М. Гильмутдинов, Л.Ю. Яруллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т.17, №3. – С. 78-87.

126. Гумеров, Ф.М. Некоторые характеристики термодинамических систем и их влияние на эффективность извлечения ценных компонентов промышленного водного стока ПАО "Казаньоргсинтез" методом сверхкритической флюидной экстракции / Ф.М. Гумеров, З.И. Зарипов, С.В. Мазанов, Р.Р. Накипов, И.Ш. Хабриев, Т.Р. Ахметзянов, В.Ф. Хайрутдинов, А.У. Аетов, Р.А. Усманов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т.17, №4. – С. 78-87.

127. Билалов, Т.Р. Растворимость серы в сверхкритической пропан-бутановой смеси / Т.Р. Билалов, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Т.Р. Ахметзянов, Ф.М. Гумеров // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т.17, №4. – С. 44-53.

128. Салихов, И.З. Исследование характеристик фазового равновесия систем компонент асфальтосмолопарафиновых отложений - пропан/бутановая смесь / И.З. Салихов, В.Ф. Хайрутдинов, И.Ш. Хабриев, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2022. – Т. 78, № 4. – С. 47-50.

129. Габитов, Ф.Р. Патент № 2751301 РФ, Ячейка для исследования фазового равновесия в системе газ-жидкость (варианты) / Ф.Р. Габитов, В.Ф. Хайрутдинов, А.Р. Габитова, Ф.М. Гумеров, И.Ш. Хабриев // Патентообладатель: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Заявка № 2020139298 от 01.12.2020. – Оpubл. 13.07.2021.

130. Яруллин Л.Ю. Патент № 2703613 РФ, Способ измерения растворимости вещества в растворителе, находящемся в сверхкритическом флюидном состоянии» / Л.Ю. Яруллин, Т.Р. Ахметзянов, Р.Ф. Габитов, Н.З. Шакиров, Ф.Д. Юзмухаметов, Р.А. Шарафутдинов, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // Патентообладатель: ФГБОУ ВО КНИТУ – Заявка № 2018142867 от 05.12.2018. – Оpubл. 21.10.2019.

131. Fourie, F. C. N. Considerations for the design of high-pressure phase equilibrium and solubility measurements equipment / F. C. N. Fourie, C. E. Schwarz, J. H. Knoetze // *Supercritical Fluids*. – New York: NOVA Science Publisher, Inc., 2010. – Chapter 6. – P. 451–492.

132. Taylor, B. N. Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results / B. N. Taylor, C. E. Kuyatt // *NIST Technical Note 1297*. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, – 1994.

133. ГОСТ 34100.3.1-2017. Неопределенность измерения.

134. Tobaly, P. High-Pressure Phase Diagrams of Propane + Decahydro naphthalene and Propane + Naphthalene Mixtures / P. Tobaly, P. Marteau // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2004. – Vol. 49. – P. 795–799.

135. Яруллин, Л.Ю. Экспериментальная установка для измерения растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода динамическим методом / Л.Ю. Яруллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, И.З. Салихов, Л.Ю. Сабирова, И.Ш. Хабриев, И.М. Абдулагатов // *Приборы и техника эксперимента*. – 2024. – № 1. – С. 184-191.

136. Хабриев, И.Ш. Растворимость кристаллического трикозана в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}_2$  + соразтворителях / И.Ш. Хабриев, Л.Ю. Сабирова, И.З. Салихов, Л.Ю. Яруллин, В.Ф. Хайрутдинов, Т.Р. Билалов, И.М.

Абдулагатов // Теплофизика и аэромеханика. – 2023. – Т. 30, № 5. – С. 1009-1015.

137. Khabriev, I.Sh. Solubility of crystalline tricosane in supercritical CO<sub>2</sub> and in CO<sub>2</sub> + cosolvents / I.Sh. Khabriev, L.Yu. Sabirova, I.Z. Salikhov, L.Yu. Yarullin, V.F. Khairutdinov, T.R. Bilalov, I.M. Abdulagatov // Thermophysics and Aeromechanics. – 2023. – Vol. 30, № 5. – P. 955-960.

138. Khairutdinov, V. F. VLE measurements of biphenyl in supercritical binary mixture of (0.527 propane / 0.473 n-butane) / V. F. Khairutdinov, I. S. Khabriev, T. R. Akhmetzyanov, F. M. Gumerov, I. Z. Salikhov, I. M. Abdulagatov // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 342. – Art.Num. 117541.

139. Хабриев, И.Ш. Фазовые равновесие бифенила в сверхкритической бинарной смеси пропан/бутан / И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Л.Ю. Яруллин, Т.Р. Ахметзянов, И.З. Салихов, Л.Ю. Сабирова // Сборник тезисов Всероссийской конференции «XXXVIII Сибирский теплофизический семинар». Новосибирск, –2022. – С. 252.

140. Салихов, И.З. Исследование характеристик фазового равновесия систем компонент асфальтосмолопарафиновых отложений - пропан/бутановая смесь / И.З. Салихов, В.Ф. Хайрутдинов, И.Ш. Хабриев, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2022. – Т. 78, № 4. – С. 47-50.

141. Chung, S. T. Multiphase behavior of binary and ternary systems of heavy aromatic hydrocarbons with supercritical carbon dioxide / S. T. Chung, K. S. Shing // Fluid Phase Equilibria. – 1992. – Vol. 81. – P. 321–341.

142. McHugh, M. Solid Solubilities of Naphthalene and Biphenyl in Supercritical Carbon Dioxide / M. McHugh, M. E. Paulaitis // Journal of Chemical and Engineering Data. – 1980. – Vol. 25, № 4. – P. 326–329.

143. Хабриев, И.Ш. Термодинамические характеристики систем участвующих в процессе смешения полимеров с использованием сверхкритических флюидных сред / И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, И.Р. Габитов, Ф.Н. Шамсетдинов, И.М. Абдулагатов // Материалы XVI Российской

конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-16). Махачкала, –2023.

144. Хайрутдинов, В.Ф. Растворимость полимеров в органических растворителях / В.Ф. Хайрутдинов, И.Ш. Хабриев, Р.М. Хузаханов, Ф.М. Гумеров, Л.Ю. Сабирова, С.В. Мазанов // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2021. – Т. 77, № 2. – С. 17-20.

145. Хабриев, И.Ш. Экспериментальное исследование растворимости поликарбоната в метилена хлористом / И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, №20. – С.71-74.

146. Sagdeev, D.I. New design of the falling-body rheoviscometer for high and extra-high viscous liquid measurements. Viscosity of vacuum oils / D.I. Sagdeev, I.R. Gabitov, V.F. Khairutdinov, M.G. Fomina, V.A. Alyaev, R.S. Salmanov, V.S. Minkin, F.M. Gumerov, I.M. Abdulagatov // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2020. – Vol. 65, № 4. – P. 1773–1786.

147. Сагдеев, Д.И. Модернизированная конструкция гидростатического плотномера для измерения плотности высоковязких нефтей / Д.И. Сагдеев, И.М. Абдулагатов, Н.К. Никулин, В.И. Тюлькин // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2019. – Т. 46, № 4. – P. 42-52.

148. Ахметзянов, Т.Р. Диспергирование поликарбоната, допированного квантовыми точками CdS/CdSe, с использованием метода SAS / Т.Р. Ахметзянов, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, №10. – С. 93-96.

149. Хабриев, И.Ш. Экспериментальные исследования по диспергированию парацетамола с применением сверхкритических флюидных технологий для получения лекарственного препарата с улучшенными характеристиками / И.Ш. Хабриев, Т.Р. Ахметзянов, И.И. Набиуллин, В.Ф.

Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, №22. – С.87-90.

150. Хабриев, И.Ш. Экспериментальная установка для диспергирования полимеров и фармпрепаратов методом сверхкритического флюидного антирастворителя / И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17, №3. – С. 248-251.

151. Джаддоа, А.А.А. Использование сверхкритических флюидных технологий для получения наночастиц полистирола / А. А. А. Джаддоа, И. Ш. Хабриев, В. А. Каюмова, В. Ф. Хайрутдинов // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 16. – С. 195-196.

152. Хабриев, И.Ш. Метод SAS при создании эффективных люминесцентных материалов на основе гибридных квантовых точек CdSe/CdS / И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, В.В. Осипова, Ю.Г. Галяметдинов, Ф.М. Гумеров // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т.45. – №2. – С.1-21.

153. Хабриев, И.Ш. Диспергирования парацетамола с использованием метода SAS / И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, З.И. Зарипов, Ф.М. Гумеров, В.А. Петров, Р.М. Хузаханов // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т.48, №11. – С.71-87.

154. Хузаханов, Р.М. Патент № 2789615 С1 РФ, Способ изготовления полимерной композиции / Р.М. Хузаханов, В.Ф. Хайрутдинов, И.Ш. Хабриев, Ф.М. Гумеров, Р.М. Гарипов, А.Н. Ибатуллин // Патентообладатель: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Заявка № 2022111165 от 25.04.2022. – Оpubл. 06.02.2023.

155. Ivanova, A. V. The effect of maleinimides on the properties of a rubber compound based on nitrile butadiene rubber / A. V. Ivanova, V. A. Danilov, O. A. Kolyamshin, N. F. Ushmarin, N. I. Koltsov, A. I. Khasanov // International Polymer Science and Technology. – 2015. – Vol. 42, № 3. – P. T19–T22.

156. ГОСТ 12019-66. Пластмассы. Изготовление образцов для испытания из термопластов. Общие требования.

157. ГОСТ 11262-2017. Пластмассы. Метод испытания на растяжение.

158. Салихов, И.З. Очистка устья нефтяных скважин от аспо с использованием сверхкритических флюидных сред / И.З. Салихов, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, Л.Ю. Яруллин // Материалы XI-й Международной научно-технической конференции «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы – 2022». – 2022. – С. 112–116.

159. Хайрутдинов, В. Ф. Утилизация древесных железнодорожных шпал с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса / В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, И.Ш. Хабриев, Р.Ф. Габитов, М.И. Фарахов, Ф.Р. Габитов, З.И. Зарипов // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24, № 9. – С. 4–10.

160. Гумеров, Ф.М. Некоторые характеристики термодинамических систем и их влияние на эффективность извлечения ценных компонентов промышленного водного стока ПАО "Казаньоргсинтез" методом сверхкритической флюидной экстракции / Ф.М. Гумеров, З.И. Зарипов, С.В. Мазанов, Р.Р. Накипов, И.Ш. Хабриев, Т.Р. Ахметзянов, В.Ф. Хайрутдинов, А.У. Аетов, Р.А. Усманов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т.17, №4. – С. 78-87.

161. Хабриев, И.Ш. Термодинамические основы процесса утилизации АСПО / И.Ш. Хабриев, И.З. Салихов, В.Ф. Хайрутдинов, Л.Ю. Яруллин, Т.Р. Ахметзянов, И.М. Абдулагатов.// Тезисы докладов XII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». – Тверь, 2023. – С. 47–48.

162. Гумеров, Ф.М. Additional condition for the efficiency of the supercritical fluid extraction process / Ф.М. Гумеров, В.Ф. Хайрутдинов, З.И. Зарипов // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55, № 3. – С. 273–285.

163. Roth, M. Krichevskii parameter of heavy n-alkanes in carbon dioxide: comparison of the results from solubility measurements and from supercritical fluid chromatography / M. Roth // Fluid Phase Equilibria. – 2003. – Vol. 212. – P. 1–9.

164. Polikhronidi, N. G. Isochoric heat capacity measurements for a CO<sub>2</sub> + n-decane mixture in the near-critical and supercritical regions / N. G. Polikhronidi, R. G. Batyrova, I. M. Abdulagatov, J. W. Magee, G. V. Stepanov // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2004. – Vol. 33. – P. 209–222.

165. Scheidgen, A. Fluid phase equilibria of binary and ternary carbon dioxide mixtures with heavy volatile organic substances up to 100 MPa. Cosolvency effect, Miscibility windows and holes in the critical surface / A. Scheidgen // *Dissertation*. – Ruhr-Universität Bochum, 1997.

166. Gasem, K. A. M. Equilibrium Phase Compositions, Phase Densities, and Interfacial Tensions for CO<sub>2</sub> + Hydrocarbon Systems 5. CO<sub>2</sub> + n-Tetradecane / K. A. M. Gasem, K. B. Dickson, P. B. Dulcamara, N. Nagarajan, R. L. Robinson // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1989. – Vol. 34. – P. 191–195.

167. Wang, L. S. Measurement and correlation of the diffusion coefficients of carbon dioxide in liquid hydrocarbons under elevated pressures / L. S. Wang, Z. X. Lang, T. M. Guo // *Fluid Phase Equilibria*. – 1996. – Vol. 117. – P. 364–372.

168. Bufkin, B. L. Personal communication / B. L. Bufkin. Oklahoma State University, Stillwater, OK, – 1985.

169. Kariznovi, M. Phase composition and saturated liquid properties in binary and ternary systems containing carbon dioxide, n-decane, and n-tetradecane / M. Kariznovi, H. Nourozieh, J. Abedi // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2013. – Vol. 57. – P. 189–196.

170. Nourozieh, H. Measurement and correlation of saturated liquid properties and gas solubility for decane, tetradecane and their binary mixtures saturated with carbon dioxide / H. Nourozieh, M. Kariznovi, J. Abedi // *Fluid Phase Equilibria*. – 2013. – Vol. 337. – P. 246–254.

171. Laugier, S. Simultaneous determination of vapor-liquid equilibria and volumetric properties of ternary systems with a new experimental apparatus / S. Laugier, D. Richon, H. Renon // *Fluid Phase Equilibria*. – 1990. – Vol. 54. – P. 19–34.

172. Ashcroft, S. J. Effect of Dissolved Gases on the Densities of Hydrocarbons / S. J. Ashcroft, M. B. Isa // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1997. – Vol. 42. – P. 1244–1248.

173. Hottovy, J. D. Three-phase liquid-liquid-vapor equilibria behavior of certain binary CO<sub>2</sub> + n-paraffin systems / J. D. Hottovy, K. D. Luks, J. P. Kohn // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1981. – Vol. 26. – P. 256–258.

174. Van Der Steen, J. The volumetric analysis and prediction of liquid-liquid-vapor equilibria in certain carbon dioxide + n-alkane systems / J. Van Der Steen, T. W. De Loos, J. De Swaan Arons // *Fluid Phase Equilibria*. – 1989. – Vol. 51. – P. 353–356.

175. Foreman, C. M. Partial miscibility behavior of the ternary mixture carbon dioxide + n-tetradecane + methanol / C. M. Foreman, K. D. Luks // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2000. – Vol. 45. – P. 334–337.

176. Frenkel, M. NIST Thermo Data Engine, NIST Standard Reference Database 103b-Pure Compound, Binary Mixtures, and Chemical Reactions, Version 5.0 / M. Frenkel, R. Chirico, V. Diky, C. D. Muzny, A. F. Kazakov, J. W. Magee, I. M. Abdulagatov, J. W. Kang // National Institute of Standards and Technology. Boulder, Colorado-Gaithersburg, MD, – 2010.

177. Kiselev, S. B. An improved parametric crossover model for the thermodynamic properties of fluids in the critical region / S. B. Kiselev, J. V. Sengers // *International Journal of Thermophysics*. – 1993. – Vol. 14. – P. 1–32.

178. Nysewander, C. N. Phase equilibria in hydrocarbon systems: the propane - n-butane system in the critical region / C. N. Nysewander, B. H. Sage, W. N. Lacey // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1940. – Vol. 32. – P. 118–123.

179. Juntarachat, N. Validation of a New Apparatus Using the Dynamic Method for Determining the Critical Properties of Binary Gas/Gas Mixtures / N. Juntarachat, S. Bello, R. Privat, J.-N. Jaubert // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2013. – Vol. 58. – P. 671–676.

180. Barber, J. R. Phase relationships of binary hydrocarbon systems propane-n-butane / J. R. Barber // Masters Thesis. Ohio State University, – 1964.

181. Soo, C. B. Determination of critical properties of pure and multi-component mixtures using a “dynamic–synthetic” apparatus / C. B. Soo, P. Theveneau, C. Christophe, D. Ramjugernath, D. Richon // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2010. – Vol. 55. – P. 545–553.

182. Kay, W. B. Vapor-liquid equilibrium relations of binary systems. Propane-n-alkane systems. n-Butane and n-pentane / W. B. Kay // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1970. – Vol. 15. – P. 46–52.

183. Khairutdinov, V. F Solubility of naphthaline in supercritical binary solvent propane + n-butane mixture / V. F. Khairutdinov, I. Sh. Khabriev, R. M. Khuzakhanov, F. M. Gumerov, L. Yu. Sabirova, S. V. Mazanov // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2020. – Vol. 156. – P. 104628.

184. Schmitt, W. J. Solubility of Monofunctional Organic Solids in Chemically Diverse Supercritical Fluids / W. J. Schmitt, R. C. Reid // *Chemical Engineering Communications*. – 1988. – Vol. 64. – P. 155.

185. Eustaquio-Rincón, R. Solubility of n-octadecane in supercritical carbon dioxide at 310, 313, 333, and 353 K, in the range 10–20 MPa / R. Eustaquio-Rincón, A. Trejo // *Fluid Phase Equilibria*. – 2001. – Vol. 185. – P. 231-239.

186. Dimitrelis, D. Solubilities of n-octadecane, phenanthrene, and n-octadecane/phenanthrene mixtures in supercritical propane at 390 and 420 K and pressures to 60 bar / D. Dimitrelis, J. M. Prausnitz // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1989. – Vol. 34. – P. 286-291.

187. Khabriev, I.Sh. Phase Equilibrium in an Octadecane – Propane/n-Butane System / I.Sh. Khabriev, V.F. Khairutdinov, T.R. Akhmetzyanov, L.Yu. Yarullin, I.M. Abdulagatov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2024. – Vol. 98, №. 4. – P. 531 – 537.

188. Lemmon, E. W. NIST Standard Reference Database 23, NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, REFPROP, version 10.0 / E. W. Lemmon, M. L. Huber, M. O. McLinden // National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD, – 2018.

189. Khairutdinov, V.F. Measurements and modeling of the VLE properties of n-hexadecane in supercritical binary propane + n-butane solvent / V.F. Khairutdinov,

F.M. Gumerov, I.S. Khabriev, M.I. Farakhov, I.Z. Salikhov, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov // *Fluid Phase Equilibria*. – 2020. – Vol. 510. – Art.Num. 112502.

190. van Konynenburg, P.H. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures / P.H. van Konynenburg, R. L. Scott // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 1980. – Vol. 298. – P. 495–540.

191. Khairutdinov, V.F. Measurements of Isothermal Vapor–Liquid Equilibrium and Critical Point-Based Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory Phase Behavior Modeling of the Propane + Phenol and Tetracosane + Propane / n-Butane Mixtures / V.F. Khairutdinov, I.S. Khabriev, F.M. Gumerov, T.R. Akhmetzyanov, L.Yu. Yarullin, L.Yu. Sabirova, I. Polishuk, I. Abdulagatov // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2022. – Vol. 68, № 1. – P. 138–150.

192. Pinto, R.T.P. Strategies for recovering phenol from wastewater: thermodynamic evaluation and environmental concerns / R.T.P. Pinto, L. Lintomen, L.F.L. Luz Jr., M.R. Wolf-Maciel // *Fluid Phase Equilibria*. – 2005. – Vol. 228–229. – P. 447–457.

193. Schmelzer, J. Prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria in phenol + hydrocarbon systems / J. Schmelzer, S.O. Obst, K. Sühnel // *Fluid Phase Equilibria*. – 1991. – Vol. 69. – P. 193–207.

194. Julian, G.G. Solubilities of Phenol and Pyrocatechol in Supercritical Carbon Dioxide / G.G. Julian, M.J. Molina, F. Rodriguez, F. Mirada // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2001. – Vol. 46, № 4. – P. 918–921.

195. Van Leer, R.A. Solubilities of phenol and chlorinated phenols in supercritical carbon dioxide / R.A. Van Leer, M.E. Paulaitis // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1980. – Vol. 25, № 3. – P. 257–259.

196. Van Leer, R.A. Solubilities of phenol and chlorinated phenols in supercritical carbon dioxide / R.A. Van Leer, M.E. Paulaitis // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1980. – Vol. 25, № 3. – P. 259–263.

197. Kang, S.P. Clathrate phase behavior of the phenol-methane, phenol-carbon dioxide and phenol-nitrogen systems / S.P. Kang, J.-H. Yoon, H. Lee // *Fluid Phase Equilibria*. – 1997. – Vol. 137. – P. 265–273.

198. Dwia, M. Y. Solubility of Acetophenone in Supercritical Carbon Dioxide / M. Y. Dwia, J. Juliana, J. N. Putroa, A. T. Nugraha, Y.-H. Ju, N. Indraswatia, S. Ismadjia // *Open Chemical Engineering Journal*. – 2016. – Vol. 10. – P. 18–28.

199. Brunner, E. Fluid mixtures at high pressures: Phase behavior and critical phenomena for binary mixtures of water with aromatic hydrocarbons / E. Brunner, M.C. Thies, G.M. Schneider // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2006. – Vol. 39, № 2. – P. 160–173.

200. Lenoir, J.Y. Gas chromatographic determination of Henry's constants of 12 gases in 19 solvents / J.Y. Lenoir, P. Renault, H. Renon // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1971. – Vol. 16. – P. 340–342.

201. Zhang, J. Phase behaviors, density, and isothermal compressibility of styrene + CO<sub>2</sub>, ethylbenzene + CO<sub>2</sub>, and ethylbenzene + styrene + CO<sub>2</sub> systems / J. Zhang, L. Gao, X. Zhang, B. Zong, T. Jiang, B. Han // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2005. – Vol. 50. – P. 1818–1822.

202. Bamberger, A. High-pressure vapour-liquid equilibria in binary mixtures of carbon dioxide and benzene compounds: experimental data for mixtures with ethylbenzene, isopropylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, ethenylbenzene and isopropenylbenzene, and their correlation with the generalized Bender and Skjold-Jorgensen's group contribution equation of state / A. Bamberger, J. Schmelzer, D. Walther, G. Maurer // *Fluid Phase Equilibria*. – 1994. – Vol. 97. – P. 167–189.

203. Mohamed, R.S. High pressure phase behavior in systems containing CO<sub>2</sub> and heavier compounds with similar vapor pressures / R.S. Mohamed, G.D. Holder // *Fluid Phase Equilibria*. – 1987. – Vol. 32. – P. 295–317.

204. Tan, C.S. Vapor-liquid equilibria for the systems carbon dioxide-ethylbenzene and carbon dioxide-styrene / C.S. Tan, S.J. Yarn, J.H. Hsu // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1991. – Vol. 36. – P. 23–25.

205. Khabriev, I.Sh. Experimental and modeling study of isothermal VLE properties of the supercritical C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + benzylamine mixture / I.Sh. Khabriev, V.F. Khairutdinov, T.R. Akhmetzyanov, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2024. – Vol. 163. – P. 105624.

206. Lenoir, J.-Y. Gas Chromatographic Determination of Henry's Constants of 12 Gases in 19 Solvents / J.-Y. Lenoir, Ph. Renault, H. Renon // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1971. – Vol. 16. – P. 340–342.

207. Lühring, P. Gas Solubilities (H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO) in Organic Liquids at 293.2 K / P. Lühring, A. Schumpe // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1989. – Vol. 34. – P. 250–252.

208. Prasad, T.E.V. Activity coefficients and excess Gibbs free energy of binary mixtures of N,N-dimethyl formamide with selected compounds at 95.5 kPa / T.E.V. Prasad, A.A.S. Reddy, S. Kailash, D.H.L. Prasad // *Fluid Phase Equilibria*. – 2008. – Vol. 273. – P. 52–58.

209. Khairutdinov, V.F. Experimental Study and Modeling of the Isothermal VLE Properties of the Supercritical C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + Aniline Mixture at High Temperatures and High Pressures / V. F. Khairutdinov, I. S. Khabriev, T. R. Akhmetzyanov, A. U. Aetov, I. Polishuk, I. Abdulagatov // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2023. – Vol. 62, № 51. – P. 22103–22114.

210. Khairutdinov, V.F. Solubility of o-toluidine in supercritical carbon dioxide at high-temperatures and high-pressures / V.F. Khairutdinov, I.Sh. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, I.R. Gabitov, A. Hernández, I.M. Abdulagatov // *Fluid Phase Equilibria*. – 2024. – Vol. 582. – Art.Num. 114088.

211. Khabriev, I. Sh. Partial molar and microstructural properties of binary propane + o-toluidine system near the critical point of pure solvent based on the VLE measurements and modeling with CP-PC-SAFT and mg-SAFT equation of states / I. Sh. Khabriev, V. F. Khairutdinov, T. R. Akhmetzyanov, I. Gabitov, I. Polishuk, I. M. Abdulagatov // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2025. – Vol. 201. – Art.Num. 107395.

212. Hernández, A. Modeling Vapor – Liquid Equilibria and Surface Tension of Carboxylic Acids + Water Mixtures Using Peng – Robinson Equation of State and Gradient Theory / A. Hernández // *International Journal of Thermophysics*. – 2021. – Vol. 42. – P. 1–27.

213. Schneider, G. M. *Chemical Thermodynamics* / G. M. Schneider // *Special Periodic Report*, Chemical Society, London. – 1978. – Vol. 2. – Chap. 4.

214. Cui, J. Liquid viscosity, interfacial tension, thermal diffusivity and mutual diffusivity of n-tetradecane with dissolved carbon dioxide / J. Cui, J. Wu, Sh. Bi // *Fluid Phase Equilibria*. – 2021. – Vol. 534. – Art.Num. 112951.

215. Kunz, O. The GERG-2004, Wide-range equation of state for natural gases and other mixtures / O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner, M. Jaeschke // *GERG Technical Monograph*. VDI Verlag GmbH, – 2007.

216. Gross, J. Application of the perturbed-chain SAFT equation of state to associating systems / J. Gross, G. Sadowski // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2002. – Vol. 41. – P. 5510–5515.

217. Daubert, T.E. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals. Data compilation / T.E. Daubert, R.P. Danner // *Taylor & Francis: Bristol, PA*, – 2004.

218. Moine, E. I-PC-SAFT: An industrialized version of the volume-translated PC-SAFT equation of state for pure components, resulting from experience acquired all through the years on the parameterization of SAFT-type and cubic models / E. Moine, A. Piña-Martinez, J.-N. Jaubert, B. Sirjean, R. Privat // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58, № 45. – P. 20815–20827.

219. Jaubert, J.-N. VLE predictions with the Peng – Robinson equation of state and temperature dependent  $k_{ij}$  calculated through a group contribution method / J.-N. Jaubert, F. Mutelet // *Fluid Phase Equilibria*. – 2004. – Vol. 224, № 2. – P. 285–304.

220. Nguyen Huynh, D. Predicting the phase behavior of alcohols, aromatic alcohols, and their mixtures using the modified Group-Contribution Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory / D. Nguyen Huynh, S.T.K. Tran, C.T.Q. Mai // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58. – P. 16963–16977.

221. Yu, M.L. Correlation of liquid-liquid phase equilibria using the SAFT equation of state / M.L. Yu, Y.P. Chen // *Fluid Phase Equilibria*. – 1994. – Vol. 94. – P. 149–165.

222. Nikitin, E.D. Vapor-liquid critical properties of phenol and (C8 to C10) phenylalkanols / E.D. Nikitin, A.P. Popov, Y.G. Yatluk // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2007. – Vol. 52. – P. 315–317.

223. Ambrose, D. Critical Temperatures of some phenols and other organic compounds / D. Ambrose // Transactions of the Faraday Society. – 1963. – Vol. 59. – P. 1988–1993.

224. Radice, G. Experimental determination of critical temperatures / G. Radice // Ph. D. Thesis. University of Geneva, Switzerland, – 1899.

225. Gmehling, J. Data compiled in document "Phenol Vapor Pressure" / J. Gmehling // Springer Materials. – 2014.

226. Frenkel, M. Thermodynamic properties of organic compounds and their mixtures. Densities of phenols, aldehydes, ketones, carboxylic acids, amines, nitriles, and nitrohydrocarbons / M. Frenkel, K.N. Marsh // Landolt-Börnstein-Group IV. Physical Chemistry. – Springer Nature, 2002. – Vol. 8I. – 448 P.

227. Cunha, D.L. Experimental densities and speeds of sound of substituted phenols and their modeling with the Prigogine–Flory–Patterson model / D.L. Cunha, J.A.P. Coutinho, J.L. Daridon, R.A. Reis, M.L.L. Paredes // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2013. – Vol. 58. – P. 2925–2931.

228. Preuss, H. Determination of the VLE in the systems butane-phenol and butane-phenol-tetrahydronaphthalene / H. Preuss, K. Moerke // FIZ Report. – 1986. – Art.Num. 5201.

229. Schmelzer, J. Isothermal vapor-liquid equilibria in binary mixtures containing hydrocarbons (nonane, decane, dodecane, butylbenzene, or 2-methylnaphthalene) and phenol or cresols (2-methylphenol or 3-methylphenol) at 373 to 453 K / J. Schmelzer, H. Niederbroeker, S. Partzsch, R. Voekler, R. Meinhardt // Int. Elect. J. Phys. Chem. Data. 1996. – Vol. 2. – P. 153–162.

230. Zhang, G. Measurement and correlation of solubility of carbon monoxide and other gases solubility in phenol / G. Zhang, Y. Wu, P. Ma, G. Wu, D. Li // Journal of Chemical Industry and Engineering. – 2005. – Vol. 56. – P. 2039–2045.

231. Dahal, R. Liquid–liquid equilibria in binary and ternary systems of phenol +hydrocarbons (n–dodecane or n–hexadecane) and water + phenol+ hydrocarbons (n–dodecane or n–hexadecane) at temperatures between 298K and 353 K / R. Dahal, P. Uusi-Kyyny, J. P. Pokki, V. Alopaeus // Fluid Phase Equilibria. – 2022. – Vol. 556. – Art.Num. 113402.

232. Książczak, A. Liquid-liquid equilibrium in binary polar aromatic + hydrocarbon systems / A. Książczak, J. J. Kosiński // *Fluid Phase Equilibria*. – 1990. – Vol. 59. – P. 291–308.

233. Vondráček, R. On binary systems of phenol with some hydrocarbons / R. Vondráček // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1937. – Vol. 9. – P. 168–175.

234. Matsuda, H. Measurement and correlation of mutual solubilities for high-viscosity binary systems: aniline + methylcyclohexane, phenol + heptane, phenol + octane, and glycerol+ 1-pentanol / H. Matsuda, M. Fujita, K. Ochi // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2003. – Vol. 48. – P. 1076–1080.

235. Gmehlling, J. Phase equilibria in binary systems formed by phenol with benzene, n-octane, and n-decane / J. Gmehlling // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1982. – Vol. 27. – P. 371–373.

236. Design Institute for Physical Property Research/AIChE. Design Institute for Physical Properties, Sponsored by AIChE. (2005; 2008; 2009; 2010; 2011; 2012; 2015; 2016; 2017; 2018; 2019; 2020). DIPPR Project 801 - Full Version. Design Institute for Physical Property Research/AIChE. [https:// app. knovel. com/hotlink/ toc/id: kpDIPPRPF7/dippr-project-801-full/dippr-project-801-full](https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpDIPPRPF7/dippr-project-801-full/dippr-project-801-full).

237. Neruchev, Yu.A. Investigation of ultrasonic velocity in organic liquids on the saturation curve / Yu. A. Neruchev, M.F. Bolotnikov, V.V. Zotov // *High Temperature*. – 2005. – Vol. 43. – P. 266–309.

238. Huxoll, F. Thermodynamic properties of biogenic amines and their solutions / F. Huxoll, M. Heyng, I. V. Andreeva, S.P. Verevkin, G. Sadowski // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2021. – Vol. 66, № 7. – P. 2822–2831.

239. Joback, K.G. Estimation of pure-component properties from group contributions / K.G. Joback, R.C. Reid // *Chemical Engineering Communications*. – 1987. – Vol. 57. – P. 233–243.

240. Huang, S.H. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules / S.H. Huang, M. Radosz // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1990. – Vol. 29. – P. 2284–2294.

241. Riedel, L. Eine Neue Universelle Dampfdruck-formal / L. Riedel // *Chemie Ingenieur Technik*. – 1954. – Vol. 26. – P. 83.

242. Panda, S. Measurement and Correlation for Acoustic, Transport, Refractive, and High-Temperature Volumetric Data of Substituted Benzylamines / S. Panda, D. Singh, G. Sharma, A. Basaiahgari, R. L. Gardas // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2017. – Vol. 62. – P. 1189–1197.

243. Bakshi, A. Blending of a CO<sub>2</sub> Absorber (Morpholine) with Some Organic Solvents (Benzyl Alcohol, Benzylamine, and Aniline): Transport, Acoustic, and Volumetric Approach / A. Bakshi, C. Sharma, U. Syal, S. Devi, M. Sharma // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2022. – Vol. 67. – P. 2201–2214.

244. Kemp, J.D. Hindered Rotation of the Methyl Groups in Propane. Pressure, Heats of Fusion and Vaporization of Propane. The Heat Capacity, Vapor Entropy and Density of the Gas / J.D. Kemp, C.J. Egan // *Journal of the American Chemical Society*. – 1938. – Vol. 60. – P. 1521–1525.

245. Goodwin, R.D. Specific Heats of Saturated and Compressed Liquid Propane / R.D. Goodwin // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. – 1978. – Vol. 83. – P. 449–458.

246. Perkins, R.A. Thermodynamic Properties of Propane. II. Molar Heat Capacity at Constant Volume from (85 to 345) K with Pressures to 35 MPa / R.A. Perkins, J.C. Sanchez Ochoa, J.W. Magee // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2009. – Vol. 54. – P. 3192–3201.

247. Kitajima, H. Isochoric Heat Capacities of Propane+Isobutane Mixtures at Temperatures from 280 to 420 K and at Pressures to 30 MPa / H. Kitajima, N. Kagawa, S. Tsuruno, K. Watanabe // *International Journal of Thermophysics*. – 2005. – Vol. 26. – P. 1733–1742.

248. Garrick, F.J. The vapor pressures of diphenyl and of aniline / F.J. Garrick, R.W. Gray // *Transactions of the Faraday Society*. – 1927. – Vol. 23. – P. 560–563.

249. Ramsay, W. A method for obtaining constant temperatures / W. Ramsay, S. Young // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. – 1885. – Vol. 47. – P. 640–657.

250. Krevor, D.H. Vapor-liquid equilibrium data for the binary systems aniline/meta-cresol and ethyl propionate/propanoic acid / D.H. Krevor, S.O. Maixner, J.M. Prausnitz // *AIChE Symposium Series*. – 1985. – Vol. 81. – P. 65–73.

251. Steele, W.V. Vapor pressure, heat capacity, and density along the saturation line: measurements for benzenamine, butylbenzene, sec-butylbenzene, tertbutylbenzene, 2,2-dimethylbutanoic acid, tridecafluoroheptanoic acid, 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, and 1-chloro-2-propanol / W.V. Steele, R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2002. – Vol. 47. – P. 648–666.

252. Röck, H. Messung sehr kleiner Anilindampfdrucke / H. Röck // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1955. – Vol. 4. – P. 242–245.

253. Palepu, R. Thermodynamic and transport properties of o-chlorophenol with aniline and n-alkylanilines / R. Palepu, J. Oliver, D. Campbell // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1985. – Vol. 30. – P. 355–360.

254. Nikam, P.S. Excess molar volumes and deviations in viscosity of binary mixtures of N,N-dimethylformamide with aniline and benzonitrile at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K / P.S. Nikam, S.J. Kharat // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2003. – Vol. 48. – P. 972–976.

255. Nain, A.K. Densities and volumetric properties of binary mixtures of aniline with 1-propanol, 2-propanol, 2-methyl-1-propanol, and 2-methyl-2-propanol at temperatures from 293.15 to 318.15 K / A.K. Nain // *International Journal of Thermophysics*. – 2007. – Vol. 28. – P. 1228–1244.

256. Su, L. Volumetric properties of dichloromethane with aniline or nitrobenzene at different temperatures: A theoretical and experimental study / L. Su, H. Wang // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2009. – Vol. 41. – P. 315–322.

257. Oswal, S.L. Thermodynamic and acoustic properties of binary mixtures of oxolane with aniline and substituted anilines at 303.15, 313.15, and 323.15 K / S.L. Oswal, V. Pandiyan, B. Krishnakumar, P. Vasantharani // *Thermochimica Acta*. – 2010. – Vol. 507–508. – P. 27–34.

258. Alonso, I. Thermodynamics of ketone + amine mixtures. Part III. Volumetric and speed of sound data at (293.15, 298.15, and 303.15) K for 2-butanone

+ aniline, + N-methylaniline, or + pyridine systems / I. Alonso, I. Mozo, I.G. de la Fuente, J.A. Gonzalez, J.C. Cobos // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2010. – Vol. 55. – P. 5400–5405.

259. Easteal, A.J.  $p$ ,  $V$ ,  $T$  and derived thermodynamic data for toluene, trichloromethane, dichloromethane, acetonitrile, aniline, and n-dodecane / A.J. Easteal, L.A. Woolf // *International Journal of Thermophysics*. – 1985. – Vol. 6. – P. 331–351.

260. Takagi, T. Ultrasonic speeds and thermodynamics for (toluene + o-xylene) and (toluene + aniline) under high pressures / T. Takagi, H. Teranishi // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1985. – Vol. 17. – P. 1057–1062.

261. Nguyen Huynh, D. Application of GC-SAFT EOS to polycyclic aromatic hydrocarbons / D. Nguyen Huynh, M. Benamira, J.-P. Passarello, P. Tobaly, J.-C. de Hemptinne // *Fluid Phase Equilibria*. – 2007. – Vol. 254. – P. 60–66.

262. Twu, C.H. Thermodynamics of polyatomic fluid mixtures---II: polar, quadrupolar and octopolar molecules / C.H. Twu, K.E. Gubbins // *Chemical Engineering Science*. – 1978. – Vol. 33. – P. 879–887.

263. Jog, P.K. Application of dipolar chain theory to the phase behavior of polar fluids and mixtures / P.K. Jog, S.G. Sauer, J. Blaesing, W.G. Chapman // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2001. – Vol. 40. – P. 4641–4648.

264. Nguyen Huynh, D. Modeling the fluid phase behavior of amines, aromatic amines and their mixtures using the modified group-contribution PC-SAFT / D. Nguyen Huynh, T.-X. Nguyen-Thi // *Fluid Phase Equilibria*. – 2022. – Vol. 551. – P. 113274.

265. Steele, W.V. The thermodynamic properties of 2-Methylaniline and trans-(R, S)-Decahydroquinoline / W.V. Steele, R.D. Chirico, A. Nguyen, S.E. Knipmeyer // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1994. – Vol. 26. – P. 515–544.

266. Glazer, F. Untersuchungen über dampfdruckkurven und kritische daten einiger technisch wichtiger organischer substanzen / F. Glazer, H. Rüländ // *Chemie-Ingenieur-Technik*. – 1957. – Vol. 29. – P. 772–775.

267. Emelyanenko, V.N. Enthalpies of 205 / V.N. Emelyanenko, S.P. Verevkin // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – Vol. 109. – P. 3960–3966.
268. Babb, E.S. Isotherms of ethylene and propane to 10 000 bar / E.S. Babb, S.L. Robertson // *Journal of Chemical Physics*. – 1970. – Vol. 53. – P. 1097–1099.
269. Bingham, E.C. The fluidities and volumes of some nitrogenous organic compounds / E.C. Bingham, H.S. Klooster, W.G. Kleinspehn // *Journal of Physical Chemistry*. – 1920. – Vol. 24. – P. 1–20.
270. Buehler, C.A. A study of molecular organic compounds. IV. the molecular organic compounds of phenol, their parachors and refractivities / C.A. Buehler, J.H. Wood, D.C. Hull, E.C. Erwin // *Journal of the American Chemical Society*. – 1932. – Vol. 54. – P. 2398–2405.
271. Timmermans, J. Étude des constantes physiques de vingt composés organiques / J. Timmermans, M. Hennaut-Roland // *Journal de Chimie Physique*. – 1935. – Vol. 32. – P. 589–612.
272. Niepmann, R. Thermodynamic properties of propane and n-Butane 2. speeds of sound in the liquid up to 60 MPa / R. Niepmann // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1984. – Vol. 16. – P. 851–860.
273. Guseinov, S.O. Study of the density and dynamic viscosity of o-methylaniline at different temperatures and pressures / S.O. Guseinov, B.I. Farzaliev, Y.M. Naziev // *Neft i Gaz*. – 1979. – Vol. 22. – P. 52.
274. Guseinov, S.O. Investigation of the isobaric heat capacity of meta- and ortho-toluidine over a wide interval of varying temperature and pressure / S.O. Guseinov, A.A. Mirzaliev, S.G. Shakhmuradov // *Neft i Gaz*. – 1988. – Vol. 31. – P. 13–35.
275. Sharma, V.K. Excess heat capacities of binary and ternary mixtures containing 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and anilines / V.K. Sharma, S. Solanki, S. Bhagour // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2014. – Vol. 59. – P. 1852–1864.
276. Cutler, A.J.B. Excess thermodynamic functions for liquid mixtures of methane +propane / A.J.B. Cutler, J.A. Morrison // *Transactions of the Faraday Society*. – 1965. – Vol. 61. – P. 429–442.

277. Censky, M. Heat Capacities of Hydroxy and Aminoderivatives of Benzene / M. Censky, M. Lipovska, H.-G. Schmidt, V. Ruzicka, G. Wolf // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2001. – Vol. 63. – P. 879–899.

278. Rădulescu, D. Beiträge zur bestimmung der abstufung der polarität des aminstickstoffes in den organischen verbindungen / D. Rădulescu, O. Jula // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1934. – Vol. 26B. – P. 390-393.

279. Xu, X. Addition of the sulfur dioxide group (SO<sub>2</sub>), the oxygen group (O<sub>2</sub>), and the nitric oxide group (NO) to the E-PPR78 Model / X. Xu, R. Privat, J.-N. Jaubert // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 54. – P. 9494–9504.

280. Plee, V. Extension of the E-PPR78 equation of state to predict fluid phase equilibria of natural gases containing carbon monoxide, helium-4 and argon / V. Plee, J.-N. Jaubert, R. Privat, P. Arpentiner // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2015. – Vol. 133. – P. 744–770.

281. Qian, J.-W. Fluid-phase-equilibrium prediction of fluorocompound-containing binary systems with the predictive E-PPR78 model / J.-W. Qian, R. Privat, J.-N. Jaubert, C. Coquelet, D. Ramjugernath // *International Journal of Refrigeration*. – 2017. – Vol. 73. – P. 65–90.

282. Brunner, E. Fluid mixtures at high pressures V. Phase separation and critical phenomena in 18 binary mixtures containing either pyridine or ethanoic acid / E. Brunner // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1987. – Vol. 19. – P. 823–835.

283. Kobe, K.A. Critical Properties and Vapor Pressures of Some Ethers and Heterocyclic Compounds / K.A. Kobe, A.E. Ravicz, S.P. Vohra // *Industrial & Engineering Chemistry. Chemical & Engineering Data Series*. – 1956. – Vol. 1. – P. 50–56.

284. Ambrose, D. The Critical Temperatures of Some Hydrocarbons and Pyridine Bases / D. Ambrose, D.G. Grant // *Transactions of the Faraday Society*. – 1957. – Vol. 53. – P. 771–778.

285. Kreglewski, A. Critical temperatures of the mixtures of acetic acid and pyridine with n-paraffins / A. Kreglewski // *Roczniki Chemii*. – 1957. – Vol. 31. – P. 1001-1005.

286. Chirico, R.D. Thermodynamic properties of pyridine I. Vapor pressures, high-temperature heat capacities, densities, critical properties, derived thermodynamic functions, vibrational assignment, and derivation of recommended values / R.D. Chirico, W.V. Steele, A. Nguyen, T.D. Klots, E. Knipmeyer // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1996. – Vol. 28. – P. 797–818.

287. Khairutdinov, V.F. Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Isothermal VLE Properties of the Binary CO<sub>2</sub> + Pyridine Mixture at High Temperatures and High Pressures / V. Khairutdinov, I. Khabriev, L. Yarullin, I.R. Gabitov, A. Hernández, I.M. Abdulagatov // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2025. – Vol. 70, № 7. – P. 2831–2847.

288. Orakova, S.I. Experimental study of the PVT<sub>x</sub> relationship, L-L-V and L-V phase boundary of n-hexane + water mixtures near the upper and lower critical lines / S.I. Orakova, S.M. Rasulov, I.M. Abdulagatov // *Physics and Chemistry of Liquids*. – 2014. – Vol. 52. – P. 130–198.

289. Hottovy, J.D. Three-phase liquid -- liquid -- vapor equilibria behavior of certain binary carbon dioxide-n-paraffin systems / J. D. Hottovy, K.D. Luks, J.P. Kohn // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1981. – Vol. 26, № 3. – P. 256–258.

290. Fall, D.J. Liquid – liquid – vapor phase equilibria of the binary system carbon dioxide + n-tridecane / D.J. Fall, K.D. Luks // *J. Chem. Eng. Data* – 1985. – Vol. 30, № 1. – P. 276 – 279

291. Vitu, S. Predicting the phase equilibria of CO<sub>2</sub> + hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and kij calculated through a group contribution method) / S. Vitu, R. Privat, J.-N. Jaubert, F. Mutelet // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2008. – Vol. 45, № 1. – P. 1–26.

292. Schneider, G. Phase equilibria in binary fluid systems of hydrocarbons with carbon dioxide, water, and methane / G. Schneider // *Chemical Engineering Progress Symposium Series*. – 1968. – Vol. 65, № 88. – P. 9–15.

293. Enick, R. Critical and three phase behavior in the carbon dioxide/tridecane system / R. Enick, G.D. Holder, B.I. Morsi // *Fluid Phase Equilibria*. – 1985. – Vol. 22, № 2. – P. 209–224.

294. Schneider, G.M. Phasengleichgewichte und kritische Erscheinungen in binären Mischsystemen bis 1500 bar CO<sub>2</sub> mit n-Octan, n-Undecan, n-Tridecan und n-Hexadecan / G.M. Schneider, Z. Alwani, W. Heim, E. Horvath, E.U. Franck // *Chemie Ingenieur Technik*. – 1967. – Vol. 39. – P. 649–656.

295. Krichevskii, I.R. Thermodynamics of critical phenomena in infinitely dilute binary solutions / I.R. Krichevskii // *Russian Journal of Physical Chemistry*. – 1967. – Vol. 41. – P. 1332–1338.

296. Harvey, A.H. Correlation of aqueous Henry's constant from 0°C to the critical point / A.H. Harvey, J. M. H. Levelt Sengers // *AIChE Journal*. – 1990. – Vol. 36. – P. 539–546.

297. Japas, M.L. Gas solubility and Henry's law near the solvents critical point / M.L. Japas, J.M.H. Levelt Sengers // *AIChE Journal*. – 1989. – Vol. 35. – P. 705–713.

298. Harvey, A.H. Supercritical solubility of solids from near-critical dilute mixture theory / A.H. Harvey // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – Vol. 94. – P. 8403–8406.

299. Furuya, T. Krichevskii parameters and the solubility of heavy n-alkanes in supercritical carbon dioxide / T. Furuya, A.S. Teja // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2000. – Vol. 39. – P. 4828–4830.

300. Levelt Sengers, J.M.H. Dilute mixtures and solutions near the critical point / J.M.H. Levelt Sengers // *Fluid Phase Equilibria*. – 1986. – Vol. 30. – P. 31–39.

301. Orr, F.M. Carbon dioxide flooding for enhanced oil recovery: promise and problems / F.M. Orr, J.P. Heller, J.J. Taber // *JAOCs*. – 1982. – Vol. 59. – P. 810A–817A.

302. Levelt Sengers, J.M.H. Solubility near the solvents critical point / J.M.H. Levelt Sengers // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 1991. – Vol. 4. – P. 215–222.

303. Chang, R.F. Behavior of dilute mixtures near the solvent's critical point / R.F. Chang, J.M.H. Levelt Sengers // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – Vol. 90. – P. 5921–5927.

304. Fernández-Prini, R. Chemistry in near-critical fluid / R. Fernández-Prini, M.L. Japas // *Chemical Society Reviews*. – 1994. – Vol. 23. – P. 155–163.

305. Chialvo, A.A. Solute-induced effects on the supercritical and thermodynamics of infinitely dilute mixtures / A.A. Chialvo, P.T. Cummings // *AIChE Journal*. – 1994. – Vol. 40. – P. 1558–1573.

306. O'Connell, J.P. Infinite dilution partial molar volumes of aqueous solutions over wide ranges of conditions / J.P. O'Connell, A.V. Sharygin, R.H. Wood // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1996. – Vol. 35. – P. 2808–2812.

307. Cummings, P.T. Molecular simulation study of solvation structure in supercritical aqueous solutions / P.T. Cummings, A.A. Chialvo // *Chemical Engineering Science*. – 1994. – Vol. 49. – P. 2735–2748.

308. Debenedetti, P.G. Attractive, weakly attractive and repulsive near-critical systems / P.G. Debenedetti, R.S. Mohamed // *The Journal of Chemical Physics*. – 1989. – Vol. 90. – P. 4528–4536.

309. Harvey, A.H. Unified description of infinite-dilution thermodynamic properties of aqueous solutions / A.H. Harvey, J.M.H. Levelt Sengers // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – Vol. 95. – P. 932–937.

310. Japas, M.L. Determination of the Krichevskii function in near-critical dilute solutions of I<sub>2</sub>(s) and CHI<sub>3</sub>(s) / M.L. Japas, J.L. Alvarez, K. Gutkowski, R. Fernandez-Prini // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1998. – Vol. 30. – P. 1603–1615.

311. Gude, M.T. The near-critical phase behavior of dilute mixture / M. T. Gude, A. S. Teja // *Molecular Physics*. – 1994. – Vol. 81. – P. 599–607.

312. Rowlinson, J.S. *Liquids and Liquid Mixtures* / J.S. Rowlinson, F.L. Swinton. 3rd ed. London: Butterworth Scientific, – 1982.

313. Chialvo, A.A. On the Molecular based thermodynamics of dilute solutions along orthobaric conditions / A.A. Chialvo, O.D. Crisalle // *Journal of Molecular Liquids*. – 2023.

314. Skripka, V.G. Liquid-vapor phase equilibrium at low temperatures in binary systems formed by components of natural gas / V.G. Skripka, I.E. Nikitina, L.A. Zhdanovich, A.G. Sirotin, O.A. Ben'yaminovich // *Gazovaya Promyshlennost*. – 1970. – Vol. 15. – P. 35–60.

315. Pollack, N.R. Effect of an aqueous phase on CO<sub>2</sub>/tetradecane and CO<sub>2</sub>/maljamar-crude-oil systems / N.R. Pollack, R.M. Enick, D.J. Mangone, B.I. Morsi // SPE Reservoir Engineering. – 1988. – Vol. 3. – P. 533–541.
316. Hottovy, J.D. Three-phase liquid-liquid-vapor equilibria behavior of certain binary CO<sub>2</sub> + n-paraffin systems / J.D. Hottovy, K.D. Luks, J P. Kohn // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1981. – Vol. 26. – P. 256–258.
317. Camin, D.L. Physical properties of fourteen API research hydrocarbons, C<sub>9</sub> to C<sub>15</sub> / D.L. Camin, F.D. Rossini // The Journal of Physical Chemistry. – 1955. – Vol. 59. – P. 1173–1179.
318. Khairutdinov, V.F. Experimental Study of VLE Properties of n-Tetradecane in the Supercritical Binary Solvent (0.367 Propane / 0.633 n-Butane) / V.F. Khairutdinov, I.S. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, L.Yu. Yarullin, F.R. Gabitov, I.M. Abdulagatov // International Journal of Thermophysics. – 2023. – Vol. 44, № 7. – Art. Num. 114.
319. de Loos, T.W. Supercritical Fluids: Fundamentals for Application / T.W. de Loos // NATO ASI Series E. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, –1994.
320. Levelt Sengers, J.M.H. Thermodynamics of solutions near the solvent's critical point / J.M.H. Levelt Sengers // Supercritical Fluid Technology. Boca Raton, FL: CRC Press, – 1991. – Chap. 1. – P. 1–50.
321. Plyasunov, A.V. Estimation of the Krichevskii parameter for aqueous nonelectrolytes / A.V. Plyasunov, E.L. Shock // The Journal of Supercritical Fluids. – 2001. – Vol. 20. – P. 91–103.
322. Pouillot, F.L.L. Sublimation pressures of n-alkanes from C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> to C<sub>35</sub>H<sub>72</sub> in the temperature range 308–348 K / F.L.L. Pouillot, K. Chandler, C.A. Eckert // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1996. – Vol. 35. – P. 2408–2413.
323. Khairutdinov, V. F. VLE property measurements and PC-SAFT/CP-PC-SAFT/E-PPR78 modeling of the CO<sub>2</sub> + n-tetradecane mixture / V. F. Khairutdinov, F. M. Gumerov, I. S. Khabriev, T. R. Akhmetzyanov, I. Z. Salikhov, I. Polishuk, I. M. Abdulagatov // Fluid Phase Equilibria. – 2022. – Vol. 564. – Art.Num. 113615.

324. Abdulagatov, A.I. The critical properties of a binary aqueous and CO<sub>2</sub> containing mixtures and the Krichevskii parameter / A.I. Abdulagatov, G.V. Stepanov, I.M. Abdulagatov // *Supercritical Fluids*. New York: Nova Science Publisher, – 2010. – P. 79–285.

325. Kiselev, S.B. Transport properties of carbon dioxide-ethane and methane + ethane mixtures in the extended critical region / S.B. Kiselev, M.L. Huber // *Fluid Phase Equilibria*. – 1998. – Vol. 142. – P. 253–280.

326. Kiselev, S.B. An improved parametric crossover model for the thermodynamic properties of fluids in the critical region / S.B. Kiselev, J.V. Sengers // *International Journal of Thermophysics*. – 1993. – Vol. 14. – P. 1–32.

327. Kiselev, S.B. Enthalpies, excess volumes, and specific heats of critical and supercritical binary mixtures / S.B. Kiselev, J.C. Rainwater // *The Journal of Chemical Physics*. – 1998. – Vol. 109. – P. 643–657.

328. Khairutdinov, V.F. Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Measurements and PC-SAFT, PR78, and CPA Phase Behavior Modeling of n-tricosane + SC CO<sub>2</sub> Mixtures / V.F. Khairutdinov, I.S. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, L.Y. Yarullin, L.Y. Sabirova, A. Hernandez, I.M. Abdulagatov // *Journal of Molecular Liquids*. – 2023. – Vol. 390. – Art.Num. 123172.

329. Stull, D.R. Vapor pressure of pure substances. Organic and inorganic compounds / D.R. Stull // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1947. – Vol. 39. – P. 517–540.

330. Peters, C.J. Phase equilibria in binary mixtures of near-critical propane and polyaromatic hydrocarbons / C.J. Peters, M.P. Rijkers, J.L. De Roo, A.J. De Swaan // *Fluid Phase Equilibria*. – 1989. – Vol. 52. – P. 373–387.

331. Anisimov, M.A. A general isomorphism approach to thermodynamic and transport properties of binary fluid mixtures near critical points / M.A. Anisimov, E.E. Gorodezkii, V.D. Kulikov, A.A. Povopdyrev, J.V. Sengers // *Physica A*. – 1995. – Vol. 220. – P. 277–324.

332. Anisimov, M.A. Crossover between vapor-liquid and consolute critical phenomena / M.A. Anisimov, E.E. Gorodezkii, V.D. Kulikov, J.V. Sengers // *Physical Review E*. – 1995. – Vol. 51. – P. 1199–1215.

333. Bezgomonova, E.I. Experimental study of the one-, two-, and three-phase isochoric heat capacities of n-hexane + water mixtures near the lower critical line. Part II. Krichevskii Parameter and Thermodynamic and Structural Properties / E.I. Bezgomonova, I.M. Abdulagatov, G.V. Stepanov // *Journal of Molecular Liquids*. – 2012. – Vol. 175. – P. 12–23.

334. Gunningham, G.B. Diphenyl (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). May solve reheating problem / G.B. Gunningham // *Power*. – 1930. – Vol. 72. – P. 374–377.

335. Zhang, J. Phase Behaviors, Density, and Isothermal Compressibility of Styrene + CO<sub>2</sub>, ethylbenzene + CO<sub>2</sub>, and ethylbenzene + styrene + CO<sub>2</sub> systems / J. Zhang, L. Gao, X. Zhang, B. Zong, T. Jiang, B. Han // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2005. – Vol. 50. – P. 1818–1822.

336. Dreisbach, R.R. Vapor pressure-temperature data on some organic compounds / R.R. Dreisbach, S.A. Shrader // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1949. – Vol. 41. – P. 2879–2880.

337. Khairutdinov, V.F. Experimental study and modeling of the isothermal VLE properties of ethylbenzene in supercritical solvents (CO<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) / V.F. Khairutdinov, I.S. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, L.Y. Yarullin, F.R. Gabitov, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2023. – Vol. 203. – P. 106060.

338. Салихов, И.З. Экспериментальное исследование фазового равновесия системы «н-тетрадекан - пропан/бутан» / И.З. Салихов, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, И.М. Абдулагатов // *Научно-технический сборник «Вести газовой науки»*. – 2023. – № 2(54). – С. 171–177.

339. Хабриев, И.Ш. Фазовое равновесие в системе октадекан-пропан/н-бутан / И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Т.Р. Ахметзянов, Л.Ю. Яруллин, И.М. Абдулагатов // *Журнал физической химии*. – 2024. – Т. 98, № 4. – С. 16–23.

340. Khairutdinov, V. F. Isothermal VLE (PТху) measurements and modeling of the high-pressure and high-temperature phase behavior of SC CO<sub>2</sub> + aniline mixture using the PC-SAFT and PR equations of state / V. F. Khairutdinov, I. S.

Khabriev, T. R. Akhmetzyanov, L. Y. Yarullin, A. Hernandez, I. M. Abdulagatov // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2024. – Vol. 207. – Art.Num. 106189.

341. Khabriev, I.Sh. Experimental study of phase-equilibrium properties of binary mixtures of supercritical solvents with the main component of asphaltene - resin paraffin deposits for the preventing and removing inside oil wells / I.Sh. Khabriev, V.F. Khairutdinov, T.R. Akhmetzyanov, I.R. Gabitov, F.N. Shamsetdinov, I.M. Abdulagatov // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2025. – Vol. 225. – Art.Num. 106707.

342. Хайрутдинов, В.Ф. Утилизация древесных железнодорожных шпал с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса / В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, И.Ш. Хабриев, Р.Ф. Габитов, М.И. Фарахов, Ф.Р. Габитов, З.И. Зарипов // *Экология и промышленность России*. – 2020. – Т. 24, № 9. – С. 4–10.

343. Жузе, Т.П. Сжатые газы как растворители / Т. П. Жузе. М.: Наука, – 1974. – 111 с.

344. Sagdeev, D.I. Measurements of the Density and Viscosity of Heavy Oil and Water-in-Oil Emulsions over a Wide Temperature Range / D.I. Sagdeev, V.F. Khairutdinov, M.I. Farakhov, V.A. Alyaev, F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, V.S. Minkin, I.M. Abdulagatov // *International Journal of Thermophysics*. – 2023. – Vol. 44, – P. 7-15.

345. Sattarina, M. New viscosity correlations for dead crude oils / M. Sattarina, H. Modarresi, M. Bayata, M. Teymori // *Petroleum & Coal*. – 2007. – Vol. 49. – P. 33–39.

346. Alomair, O.A viscosity prediction model for Kuwaiti heavy crude oils at elevated temperatures / O. Alomair, A. Elsharkawy, H. Alkandari // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2014. – Vol. 120. – P. 102–110.

347. El-hoshoudy, A.N. New correlations for prediction of viscosity and density of Egyptian oil reservoirs / A.N. El-hoshoudy, A.B. Farag, O.I.M. Ali, M.H. EL-Batanoney, S.E.M. Desouky, M. Ramzi // *Fuel*. – 2013. – Vol. 112. – P. 277–282.

348. Ilyin, S. O. Rheological comparison of light and heavy crude oils / S.O. Ilyin, M.P. Arinina, M.Y. Polyakova, V.G. Kulichikhin, A.Ya. Malkin // *Fuel*. – 2016. – Vol. 186. – P. 157–167.

349. Vogel, H. Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten / H. Vogel // *Physikalische Zeitschrift*. – 1921. – Vol. 22. – P. 645–650.

350. Fulcher, G.S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses / G.S. Fulcher // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1925. – Vol. 8. – P. 339–355.

351. Tammann, G. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperaturebene unterkühlten Flüssigkeiten / G. Tammann, W. Hesse // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 1926. – Vol. 156. – P. 245–251.

352. Andrade, E.N. A Theory of the Viscosity of Liquids-Part I / E.N. Andrade // *Philosophical Magazine*. – 1934. – Vol. 17. – P. 497–511.

353. Callister, W.D. Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach / W.D. Callister, D.G. Rethwisch // 5th ed. Wiley, – 2016. – 960 p.

354. Шварц, О. Переработка пластмасс / О. Шварц, Ф.-В. Эбелинг, Б. Фурт; под ред. А. Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2005. – 320 с.

355. Akkapeddi, M.K. Commercial Polymer Blends / M.K. Akkapeddi // *Polymer Blends Handbook*. – 2014. – P. 1733–1883.

356. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер. 3-е изд. М.: Химия, – 1978. – 544 с.

357. Kazarian, S.G. Polymer Processing with Supercritical Fluids / S.G. Kazarian // *Polymer Science, Ser. C*. – 2000. – Vol. 42, № 1. – P. 78–101.

358. Cardea, S. Supercritical Fluid Processing of Polymers / S. Cardea, E. Reverchon // *Polymers (Basel)*. – 2019. – Vol. 11. – Art.Num. 1551.

359. Kiran, E. Supercritical fluids and polymers / E. Kiran // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2016. – Vol. 110. – P. 126–153.

360. Хабриев, И.Ш. Получение нанокпозиционных материалов на основе термодинамически несовместимых полимеров с применением

сверхкритических флюидных технологий / И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Л.Ю. Яруллин, Ф.М. Гумеров, Л.Ю. Сабирова // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2021. – Т. 77, № 3. – С. 29–33.

361. Khairutdinov, V.F. Solubility of Polymers in Organic Solvents / V.F. Khairutdinov, I.Sh. Khabriev, R.M. Khuzakhanov, F.M. Gumerov, L.Yu. Sabirova, S.V. Mazanov // Doklady Physics. – 2024. – Vol. 69, № 1–3. – P. 16–18.

362. Khairutdinov, V.F. Solubility of naphthalene in supercritical binary solvent propane+n-butane mixture / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, I.S. Khabriev, L.Yu. Yarullin, I.M. Abdulagatov // The Journal of Supercritical Fluids. – 2020. – Vol. 156. – Art.Num. 104628.

363. Хабриев, И.Ш. Кристаллизация полимерных смесей в процессе диспергирования по методу SEDS / И.Ш. Хабриев, М.Н. Патрушева, Р.М. Хузаханов, Ф.М. Гумеров, Р.М. Гарипов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2018. – Т. 13, № 1. – С. 51–63.

364. Khairutdinov, V.F. Thermodynamic principles of the dispersion of polycarbonate by the SAS method / V.F. Khairutdinov, F.R. Gabitov, F.M. Gumerov, B. Le Neindre, E.S. Vorob'ev // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2011. – Vol. 5, № 8. – P. 1228–1239.

365. Lambert, S. M. Crystallization of poly(ethylene terephthalate) induced by carbon dioxide sorption at elevated pressures / S.M. Lambert, M.E. Paulaitis // The Journal of Supercritical Fluids. – 1991. – Vol. 4. – P. 15–23.

366. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. 2-е изд. М.: Наука, – 1972. – 720 с.

367. Khabriev, I.Sh. VLE properties and the critical parameters of ternary mixture of CO<sub>2</sub> + toluene/dichloromethane involved in the SEDS precipitation process / I.S. Khabriev, V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, R.M. Khuzakhanov, R.M. Garipov, I. Abdulagatov // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 337. – Art.Num. 116371.

368. Khairutdinov, V.F. Phase Equilibrium (VLE) Measurements in Ternary Mixture of SC CO<sub>2</sub> + (0.564 Toluene/0.436 Chloroform) Underlying the SEDS

Dispersion Process of Immiscible Polymer Blending / V.F. Khairutdinov, I.S. Khabriev, F.M. Gumerov, R.M. Khuzakhanov, R.M. Garipov, L.Yu. Yarullin, I.M. Abdulagatov // International Journal of Thermophysics. – 2023. – Vol. 44, № 3. – P. 43.

369. Lavrov, N.A. Polyvinyl chloride-based polymer blends (overview) / N.A. Lavrov, E.V. Belukhichev // Plasticheskie Massy. – 2020. – № 3–4. – P. 55–59.

370. Kuleznev, V.N. Mixtures and Alloys of Polymers; Scientific Foundations and Technologies / V.N. Kuleznev. St. Petersburg, Russia, – 2003.

371. Utracki, L.A. Polymer blends Handbook / L.A. Utracki, A. Wilkie. Springer New York Heidelberg Dordrecht London, – 2003.

372. Francis, J. Chemical modification of blends of poly (vinyl chloride) with linear low density polyethylene / J. Francis, K.E. George, R. Joseph // European Polymer Journal. – 1992. – Vol. 28. – P. 1289–1293.

373. George, K.E. Studies on PVC/LLDPE Blends / K.E. George, D.J. Francis // Journal of Elastomers & Plastics. – 1992. – Vol. 24. – P. 151–166.

374. Fang, Z. In situ crosslinking and its synergism with compatibilization in polyvinyl chloride/polyethylene blends / Z. Fang, C. Xu, S. Bao, Y. Zhao // Polymer. – 1997. – Vol. 38. – P. 131–133.

375. Akovali, G. Mechanical properties and surface energies of low density polyethylene-poly(vinyl chloride) blends / G. Akovali, T.T. Torun, E. Bayramli, N.K. Erin // Polymer. – 1998. – Vol. 39. – P. 1363–1368.

376. Хабриев, И.Ш. Смешение полимерных смесей в процессе диспергирования по методу SEDS / И.Ш. Хабриев, М.Н. Патрушева, В.Ф. Хайрутдинов, Р.М. Хузаханов, Р.М. Хузаханов, Р.М. Гарипов // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 50, № 4. – С. 50–66.

377. Хабриев, И.Ш. Некоторые термодинамические характеристики процесса диспергирования парацетамола по методу SEDS / И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, З.И. Зарипов, Ф.М. Гумеров, В.А. Петров, Р.М. Хузаханов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2017. – Т. 12, № 1. – С. 50–68.

378. Гумеров, Ф.М. Метод сверхкритического флюидного антирастворителя. Некоторые приложения / Ф.М. Гумеров, В.В. Лунин, В.Ф.

Хайрутдинов, И.Ш. Хабриев и др. // Казань: Изд-во Академии наук РТ, – 2018. – 291 с.

379. Tager, A.A. Physical Chemistry of Polymers / A.A. Tager // Moscow: Scientific World, – 2007.

380. Kablov, V.F. Polymer Blends. Thermodynamics, Production, Application / V.F. Kablov, O.M. Novopoltseva // Volzhsky: VolgGTU, –2018.

381. Khairutdinov, V.F. Blending of the Thermodynamically Incompatible Polyvinyl Chloride and High-Pressure Polyethylene Polymers Using a Supercritical Fluid Anti-Solvent Method (SEDS) Dispersion Process / V.F. Khairutdinov, I.S. Khabriev, F.M. Gumerov, R.M. Khuzakhanov, R.M. Garipov, L.Yu. Yarullin, I.M. Abdulgatov // Polymers. – 2023. – Vol. 15, № 9. – Art. Num. 1986.

382. Li, S. Dynamically Vulcanized Nitrile Butadiene Rubber/Ethylene-vinyl Acetate Copolymer Blends Compatibilized by Chlorinated Polyethylene / S. Li, T. Liu, L. Wang, Z. Wang // Journal of Macromolecular Science - Physics. – 2012. – Vol. 52, № 1. – P. 13–21.

383. Radhakrishnan, C.K. Effects of the blend ratio and crosslinking systems on the curing behavior, morphology, and mechanical properties of styrene-butadiene rubber/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends / C.K. Radhakrishnan, A. Sujith, G. Unnikrishnan, S. Thomas // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol. 94. – Art. Num. 827.

384. Bensaada, A. Influence of the association of the EVA and NBR on the characteristics of modified bitumen / A. Bensaada, K. Soudani, S. Haddadi, S. Saoula // AIP Conference Proceedings. – 2015. – Vol. 1653. – Art. Num. 020020.

385. Varghese, H. Morphology, mechanical and viscoelastic behaviour of blends of nitrile rubber and ethylene-vinyl acetate copolymer / H. Varghese, S.S. Bhagawan, S. Thomas // European Polymer Journal. – 1995. – Vol. 31. – P. 957–967.

386. Varghese, H. Transport properties of crosslinked acrylonitrile butadiene rubber/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends / H. Varghese, S.S. Bhagawan, S. Thomas // Journal of Polymer Science B. – 1999. – Vol. 37. – P. 1815–1831.

387. Khairutdinov, V.F. Supercritical fluid media in challenges of substance and material dispersion / V. Khairutdinov, F. Gumerov, I. Khabriev // Journal of Thermal Science. – 2019. – Vol. 28. – P. 519–546.

388. Stoyanov, O.V. The Influence of the Colloidal Structure of Polymer Blend on the Adhesion Strength of Polyolefin Compositions / O.V. Stoyanov, E.V. Sechko, R.M. Khuzakhanov, G.E. Zaikov // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2012. – Vol. 556. – P. 135–157.

389. Khairutdinov, V.F. Effects of the Blend Ratio and Operating Conditions (T and P) on the Thermal and Mechanical Properties of Polymer (EVA-113/Nitrile-Butadiene Rubber) Blends Prepared by Supercritical CO<sub>2</sub> / V. Khairutdinov, I. Khabriev, R. Khuzakhanov, R. Garipov, L. Yarullin, I. Abdulagatov // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2024. – Vol. 69, № 11. – P. 3872–3885.

390. Хабриев, И.Ш. Получение композиционного материала из термодинамически несовместимых полимеров - поликарбоната и полиэтилентерефталата - в процессе диспергирования по методу SEDS / И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Р.М. Хузаханов, Р.М. Гарипов, А.Н. Ибатуллин // Известия высших учебных заведений. Авиационная техника. – 2023. – № 4. – С. 125–131.

391. Хузаханов, Р.М. Применение сверхкритического флюидного диоксида углерода в переработке отходов поликарбоната и полиэтилентерефталата / Р.М. Хузаханов, А.Н. Ибатуллин, **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, А.Р. Хузаханов, Р.М. Гарипов, Т.О. Шинкевич // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 6. – С. 55–59.

392. Хабриев, И.Ш. Смешение термодинамически несовместимых полиэтилена низкого давления и синтетического тройного этилен-пропиленового каучука в процессе диспергирования методом SEDS / И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, Р.М. Хузаханов, Р.М. Гарипов, Л.Ю. Сабирова, И.М. Абдулагатов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2021. – Т. 16, № 2. – С. 73-79.

393. Twe, T.M. Study of the properties of polypropylene modified with ethylene-propylene rubbers / T.M. Twe, D.V. Moreeva, I.Yu. Mamonova // *Plasticheskie Massy*. – 2007. – № 2. – P. 36–39.

394. Novokshonov, V.V. Synergism in mixtures of PP and EPA / V.V. Novokshonov, I.N. Musin, V.I. Kimelblat // *Structure and dynamics of molecular systems: Conference abstracts*. Yoshkar-Ola: Mari State Technical University, –2009. – P. 158.

395. Trofimova, D.D. Influence of conditions for obtaining rubber-based plastics based on rubber crumb and LDPE on their mechanical properties / D.D. Novikov, L.V. Kompaniets, E.V. Rod // *Plasticheskie Massy*. – 2002. – № 1. – P. 38–39.

396. Цветков, В.Н. Структура макромолекул в растворах / В.Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.Я. Френкель // М., «Наука», – 1964. – 719 с.

397. Липатов, Ю.С. Справочник по химии полимеров. / Ю.С. Липатов, А.Е. Нестеров, Т.М. Гриценко, Р.А. Веселовский // «Наукова думка». Киев. – 1971. – 536 с.

398. Morris, W.O. Vapor-liquid equilibria in mixtures containing carbon dioxide, toluene, and 1-methylnaphthalene / W.O. Morris, M.D.J. Donohue // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1985. – Vol. 30. – P. 259–263.

399. Wu, W. Phase boundaries of CO<sub>2</sub> + toluene, CO<sub>2</sub> + acetone, and CO<sub>2</sub> + ethanol at high temperatures and high pressures / W. Wu, J. Ke, M. Poliakoff // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2006. – Vol. 51. – P. 1398–1403.

400. Khairutdinov, V.F. Dispersion of the Thermodynamically Immiscible Polypropylene and Ethylene-Propylene Triple Synthetic Rubber Polymer Blends Using Supercritical SEDS Process: Effect of Operating Parameters / V.F. Khairutdinov, I.S. Khabriev, F.M. Gumerov, R.M. Khuzakhanov, R.M. Garipov, T.R. Akhmetzyanov, A.N. Ibatullin, I.M. Abdulagatov // *Energies*. – 2022. – Vol. 15, № 17. – Art. Num. 6432.

401. van Krevelen, D. Properties of Polymers / D. van Krevelen. // 4th ed. Elsevier, – 2009.

402. Алтунин, А.В. Теплофизические свойства фреонов. Т. 1. Фреоны метанового ряда: Справ. данные / В. З. Геллер, Е. А. Петров и др.; Под ред. С. Л. Ривкина. // М.: Изд-во стандартов, – 1980. – 232 с

403. Gabitov, I.R. Thermal Conductivity of Composite Materials Based on Microspheres and Fiberglass Binded by Styrene-Acrylic Emulsion / I.R. Gabitov, L.Yu. Yarullin, I.S. Khabriev, F.R. Gabitov, A.I. Khasanov, V.F. Khairutdinov, I.M. Abdulagatov // International Journal of Thermophysics. – 2025. – Vol. 46, № 1. – Art. Num. 15.

404. Габитов, Ф.Р. Патент РФ № 2841507 РФ , Способ определения теплофизических свойств веществ при химической реакции» / Ф.Р. Габитов, В.Ф. Хайрутдинов, И.Р. Габитов, И.Ш. Хабриев, Р.Ф. Габитов // Патентообладатель: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Заявка № 2025101609 от 27.01.2025 – Оpubл. 06.06.2025.

405. Габитов, Ф.Р. Патент № 2830045 С1 РФ, Способ определения теплофизических свойств веществ в области фазовых переходов / Ф.Р. Габитов, В.Ф. Хайрутдинов, И.Р. Габитов, И.Ш. Хабриев, Р.Ф. Габитов // Патентообладатель: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Заявка № 2024114418 от 28.05.2024. – Оpubл. 11.11.2024.

406. Хабриев, И.Ш. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023665657 РФ, Моделирование зарождения частиц в процессе сверхкритического флюидного антирастворителя / И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, П.В. Антонова // Правообладатель: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Заявл. 13.07.2023. – Оpubл. 19.07.2023.

407. Хабриев, И.Ш. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023680662, Расчет растворимости вещества в сверхкритических флюидах на основе уравнения состояния Пенга-Робинсона / И.Ш. Хабриев, Т.Р. Билалов, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, М.П. Шлеймович, А.Д. Сабирова, Р.Р. Антипов, Д.А. Лаврухина, Л.Ю. Сабирова,

И.З. Салихов // Правообладатель: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Оpubл. 04.10.2023.

408. Хузаханов, Р.М. Влияние способа смешения на структуру и свойства смесей на основе полиэтилена и сополимеров этилена / Р.М. Хузаханов, А.Н. Ибатуллин, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, А.Р. Хузаханов, Р.М. Гарипов // Российский химический журнал. – 2021. – Т. 65, № 1. – С. 47-55.

409. Хузаханов, Р.М. Морфология частиц полимерных композитов различного строения, полученных с использованием сверхкритических флюидных сред / Р.М. Хузаханов, В.Ф. Хайрутдинов, И.Ш. Хабриев, Ф.М. Гумеров, Р.М. Гарипов, И.М. Абдулагатов // Композиты и наноструктуры. – 2022. – Т. 14, № 4(56). – С. 201-207.

410. Хабриев, И.Ш. Свидетельство о государственной регистрации № 2025621810 РФ, База данных по фазовому равновесию в бинарных системах «пар-жидкость» / И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, А.У. Аетов // Правообладатель: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Заявл. 18.04.2025. – Оpubл. 22.04.2025.