

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ГЕКСАН-ИЗОПРОПАНОЛ В ДО-, СУБ-, ОКОЛО- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

И.В. Соколов, А.А. Дмитриева, А.А. Степачёва

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

Сверхкритические флюиды широко используются в последние десятилетия для многих химико-технологических процессов. Например, в качестве экстрагентов, для хроматографии, а также как среда для проведения химических реакций. Хотя многие вещества хорошо изучены в сверхкритическом состоянии, для многокомпонентных смесей термодинамические данные и данные фазовых равновесий ограничены или отсутствуют. В данной работе экспериментально получены и изучены фазовые диаграммы системы гексан-пропанол-2 при температурах от 30 до 270 °С. Полученные зависимости могут быть в дальнейшем использованы как для термодинамических расчетов, так и для разработки технологических процессов с использованием данной системы растворителей.

**Ключевые слова:** фазовые диаграммы, гексан, изопропанол.

В последние несколько десятилетий интерес к сверхкритическим флюидам возрос в связи с их применением в различных отраслях химической промышленности. Сверхкритические флюиды проявляют уникальные свойства, сочетающие преимущества жидкостей (например, высокую плотность, способность растворять различные вещества) и газов (например, высокую диффузионную способность). Эти свойства легко контролировать при относительно небольших изменениях температур и давлений [1].

Данные по термодинамике и равновесию однокомпонентных сверхкритических систем широко известны. Для таких систем переход в сверхкритическое состояние происходит при температуре, соответствующей критической точке. При этом переход из газоподобного в жидкоподобное состояние осуществляется, как правило, без образования границы раздела фаз [2].

Для двухкомпонентных систем подобные данные ограничены. Переход в сверхкритическое состояние осуществляется при температуре выше критической точки для наиболее высококипящего компонента. При этом для одного из компонентов возможно возникновение гетерогенных (фазовых) равновесий. Поэтому получение и анализ фазовых диаграмм

таких систем имеет большое значение для разработки технологий с использованием сверхкритических флюидов [2, 3].

Однако, переход в сверхкритическую область во многих технологических процессах не является мгновенным. Компоненты смеси при нагревании проходят через до-, суб-, около- и сверхкритические состояния [3]. Для таких состояний практически отсутствуют данные для многих систем. В данной работе экспериментально получены и изучены фазовые диаграммы системы гексан-пропанол-2 при температурах от 30 до 270 °С.

Эксперименты проводили в стальном термостатируемом реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System, оснащенном датчиком давления с точностью до 0,01 бар и датчиком температуры с точностью до 0,1 °С. Смесь н-гексана (ч.д.а.,  $T_{кр} = 234,7$  °С) и пропанола-2 (ч.д.а.,  $T_{кр} = 235,6$  °С) готовили в объемном соотношении 1:4 – 4:1. Эксперименты проводили в диапазоне температур от 30 до 270 °С. Смесь в определенном объемном соотношении помещали в колбу реактора, реактор герметизировали и трижды продували азотом для удаления воздуха. Затем давление в реакторе полностью сбрасывали до 0 бар. Проводили замеры давления в реакторе при повышении температуры. Эксперименты проводили при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки.

На рисунке 1 представлены кривые изменения давления в реакторе при увеличении температуры для смесей гексан-изопропанол в различных соотношениях.

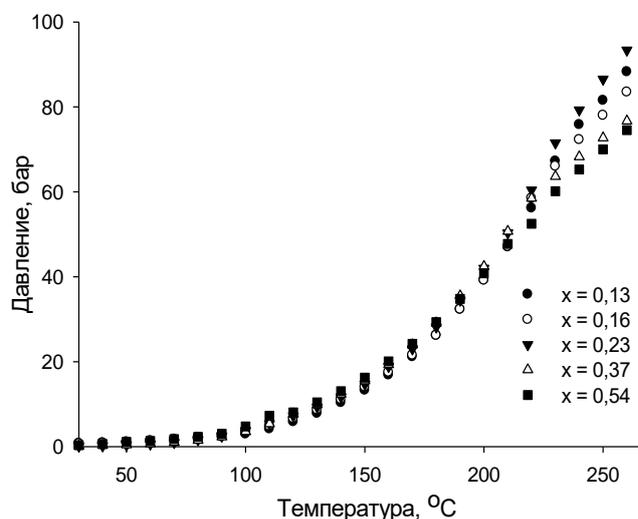


Рис. 1. Кривые давление-температура для смесей гексан-пропанол в различных соотношениях

При температурах от 30 °С до температур кипения компонентов (докритическая область) значительных различий в кривых при варьировании состава смеси не наблюдается. Это может быть связано с тем, что при низких температурах гексан и пропанол-2 образуют достаточно однородные смеси, подчиняющиеся правилам фазового равновесия двухкомпонентных систем. При температурах выше точек кипения и до 200 °С (субкритическая область) наблюдаются незначительные различия в полученных кривых для различного состава смеси. Разброс давлений составляет 3-4 бар. Более значительные различия между кривыми наблюдаются в диапазоне температур от 200 °С до критических температур (околокритическая область) и выше критических температур компонентов (сверхкритическая область). В этих областях разброс давлений достигает 20 бар.

Трехмерная фазовая диаграмма в координатах состав – температура – давление представлена на рисунке 2.

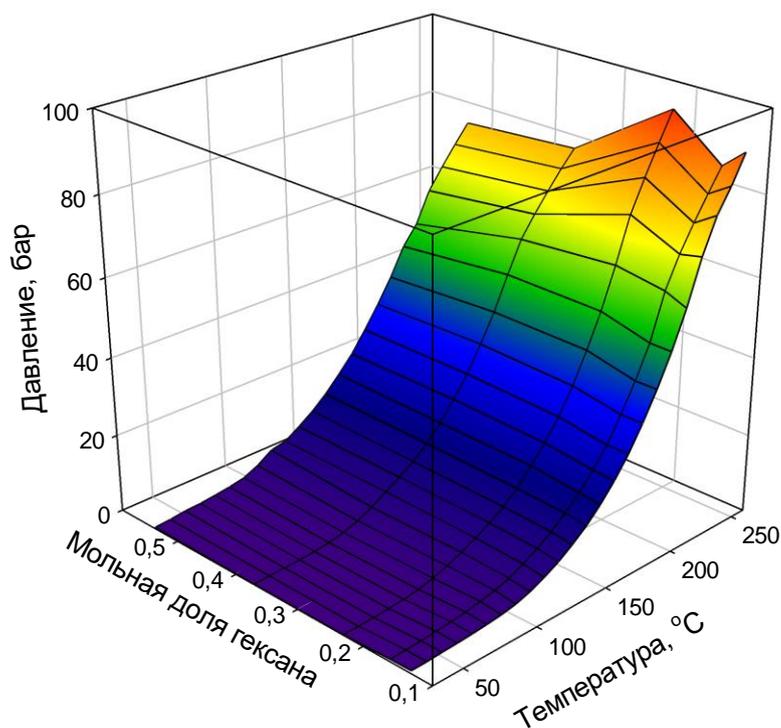


Рис. 2. Трехмерная фазовая диаграмма системы гексан-изопропанол

На основании полученных результатов были построены изотермы и изобары для полученных смесей (Рисунки 3, 4).

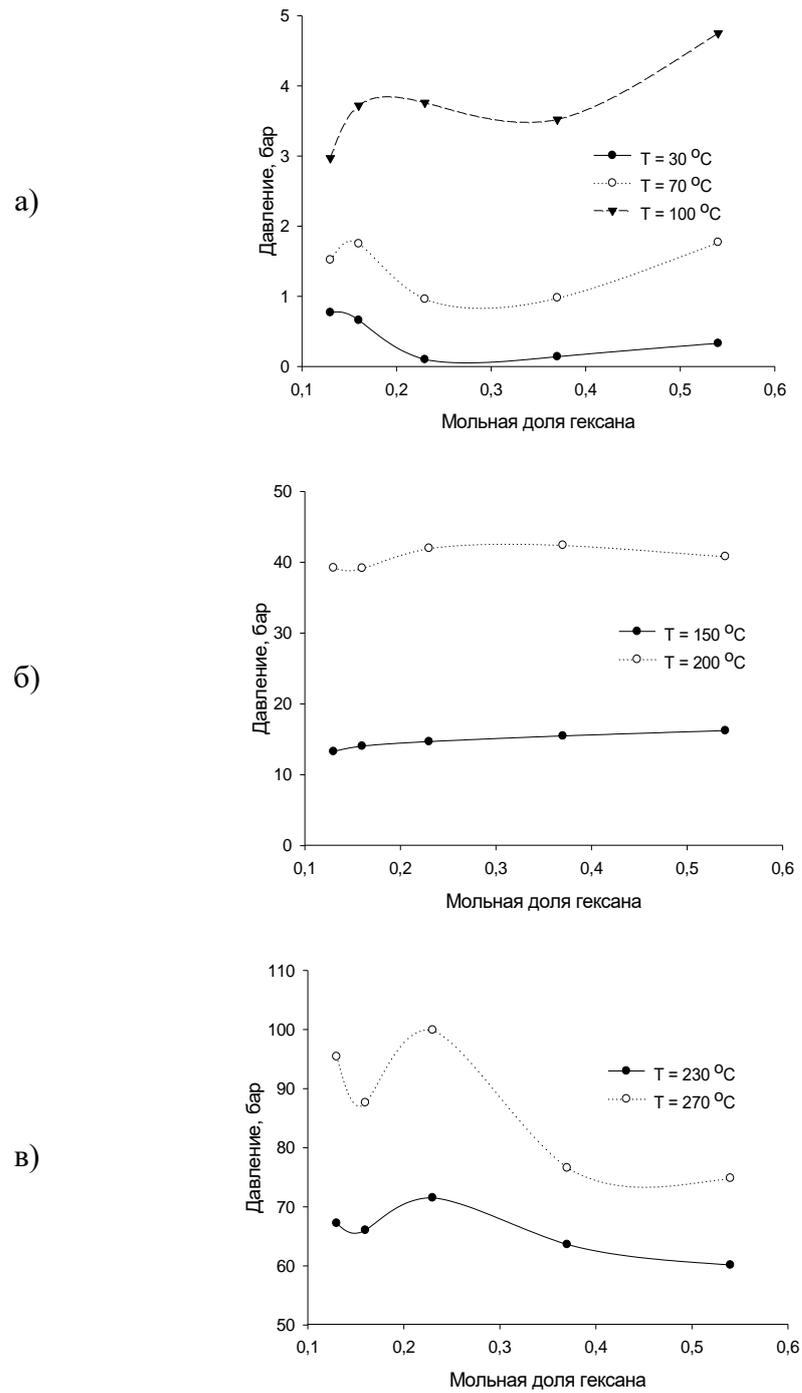


Рис. 3. Изотермы системы гексан-изопропанол в а) докритической, б) субкритической, в) около- и сверхкритической области

На рисунке 3а представлены зависимости давлений насыщенного пара смеси гексан-изопропанол от состава системы в докритической области и при температурах близких к температурам кипения компонентов. Можно отметить, что при температуре 30 и 70 °С характер кривых схож. Для температуры 100 °С кривая давление-состав повторяет кривые, полученные при более низких температурах, но имеет большую кривизну при низких концентрациях гексана. При содержании гексана более 30 мольн. % наблюдается почти линейный характер кривых в докритической области. Для более высоких температур (Рисунок 3б) можно отметить меньшую кривизну полученных зависимостей. В около- и сверхкритической области на кривых давление-состав можно отметить один локальный максимум при 23 мольн. % гексана и два локальных минимума (при 16 и 45 мольн. %).

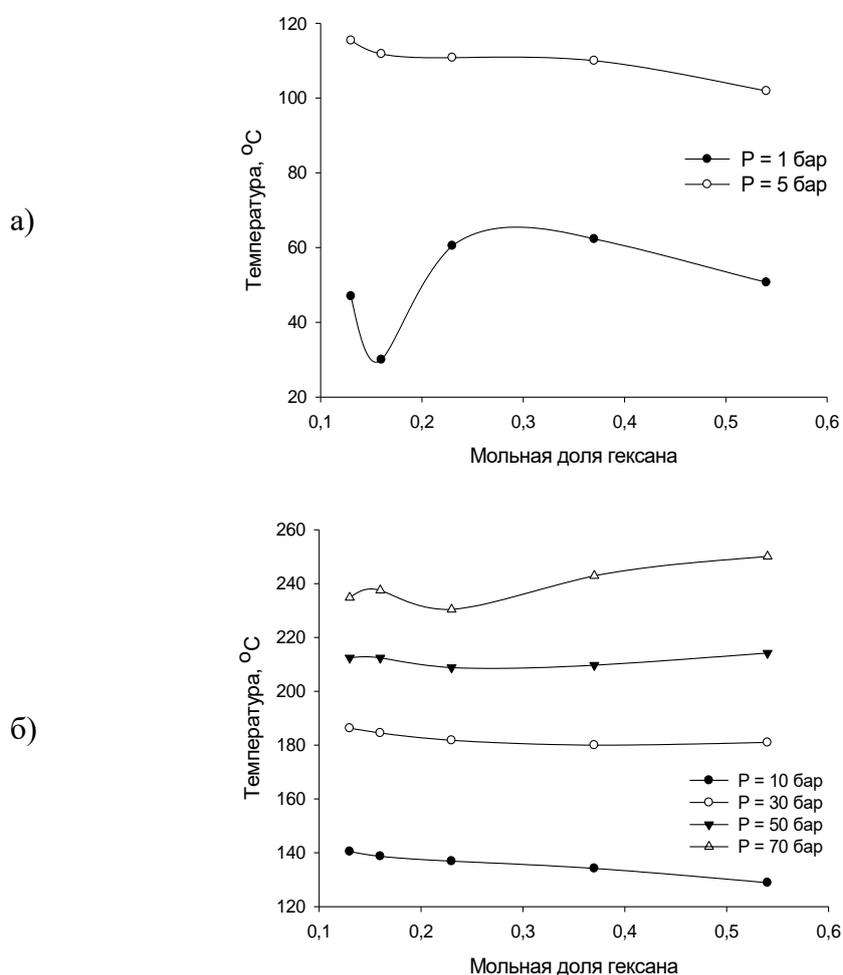


Рис. 4. Изобары системы гексан-изопропанол при а) низких, б) высоких давлениях насыщенного пара

Изобара при давлении 1 бар является фазовой диаграммой, отвечающей температурам кипения смеси (Рисунок 4а). При этом на кривой имеется локальный минимум при 16 мольн. % гексана. Подобная диаграмма отвечает фазовой диаграмме ограниченно смешивающихся жидкостей. При более высоких давлениях зависимости температура-состав носят почти линейный характер, который меняется при давлениях выше 70 бар (Рисунок 4б). На кривой температура-состав при 70 бар можно отметить наличие локального минимума при 23 мольн. % гексана и наличие локального максимума при 16 мольн. % гексана. На основании полученных зависимостей можно предположить, что систему гексан-изопропанол можно отнести к смесям, для которых состояние сверхкритического флюида наблюдается при температурах более низких, чем критическая температура компонентов [3].

Таким образом в данной работе были получены фазовые диаграммы системы гексан-пропанол-2 в до-, суб-, около- и сверхкритической области. Полученные зависимости могут быть в дальнейшем использованы как для термодинамических расчетов, так и для разработки технологических процессов с использованием данной системы растворителей.

### Список литературы

1. Sun P., Hasting J.B., Ishikawa D., Baron A.Q.R., Monaco G. Universal two-component dynamics in supercritical fluids // The Journal of Physical Chemistry B. – 2021. – Vol. 125. – Is. 49. – P. 13494-13501.
2. Simeski F., Ihme M. Supercritical Fluids behave as complex networks // Nature Communications. – 2023. – Vol. 14. – P. 1996-2006.
3. Булейко В.М., Григорьев Б.А., Григорьев Е.Б., Сокотущенко В.Н. Поведение многокомпонентных углеводородных смесей в сверхкритической фазе // Вести газовой науки. – 2019. - № 2. – Т. 39. – С. 168-179.

#### *Об авторах:*

СОКОЛОВ Иван Владимирович – студент 3 курса направления 18.03.01 Химическая технология, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: science@science.tver.ru

ДМИТРИЕВА Анастасия Алексеевна – специалист по УМР, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: anastasia.dm.vip@yandex.ru

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

## **PHASE EQUILIBRIA IN THE HEXANE-ISOPROPANOL SYSTEM IN THE PRE-, SUB-, NEAR- AND SUPERCRITICAL REGIONS**

**I.V. Sokolov, A.A. Dmitrieva, A.A. Stepacheva**

*Tver State Technical University, Tver*

Supercritical fluids have been widely used in recent decades for many chemical engineering processes. For example, they are applied as extractants, for chromatography, and as a medium for chemical reactions. Although many substances have been well studied in the supercritical state, thermodynamic and phase equilibrium data are limited or absent for multicomponent mixtures. In this work, the phase diagrams of the hexane-propanol-2 system at temperatures from 30 to 270 °C are experimentally obtained and studied. The obtained dependences can be further used both for thermodynamic calculations and for the development of technological processes using this solvent system.

**Keywords:** phase diagrams, hexane, isopropanol.

Дата поступления в редакцию: 06.11.2024.

Дата принятия в печать: 11.11.2024.