

Міністерство освіти і науки України  
Північно-Східний науковий центр НАН України та МОН України  
Національний університет  
«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

# Тези

**72-ої наукової конференції професорів,  
викладачів, наукових працівників,  
аспірантів та студентів університету,  
присвяченої 90-річчю  
Національного університету  
«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»**

**Том 2**

**21 квітня – 15 травня 2020 р.**

Полтава 2020

## **МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВАЖКИХ АЛКАНІВ**

Актуальність роботи полягає у необхідності розроблення нових та удосконалення існуючих методів, які дозволяють прогнозувати і запобігати кристалізації й осадженню важких алканів, що призводить до зниження проникності пласта у призабійній зоні, зменшення внутрішнього діаметру каналів подачі сировини, зміни складу рідкої фази та її реології, росту обсягів капітальних інвестицій та експлуатаційних витрат.

Дефіцит термофізичних даних про комерційно використовувані важкі алкани в області високих температур і тисків заважає розвитку технологій та проведенню необхідних досліджень у цьому діапазоні температур. Широке застосування н-алканів у промисловості вимагає наявності достовірних даних про їхні термодинамічні властивості.

Складнощі з визначення критичних констант важких алканів пояснюються тим, що вже при температурах значно нижчих від критичної, починається їхній термічний розклад і критична точка таких речовин стає недосяжною у квазістатичному процесі. Однак в умовах швидкого нагріву ступінь розкладання вихідної речовини до моменту досягнення може залишатися досить незначним. На практиці миттєве нагрівання зразка термічно нестабільної речовини до критичної температури є неможливим. В реальному експерименті спостерігаються критичні явища, що відповідають рівновазі рідина-пара розбавленого розчину продуктів термічного розкладання та вихідної речовини. Все це ускладнюється відсутністю рівноваги в системі за кількома параметрами. Через уповільнення дифузії поблизу критичної точки в умовах короткочасного експерименту не встигає встановитися повна рівновага між рідиною та парою за всіма компонентами. Крім того, у розчині відсутня хімічна рівновага, адже безперервно йде хімічна реакція термічного розкладання, швидкість якої зростає з ростом температури. У критичному стані різко зростає амплітуда просторових флуктуацій. При швидкому переході системи в область критичної точки речовина перебуває у нерівноважному стані з малою амплітудою флуктуацій, тобто рівновага по взаємодії сусідніх молекул і по ближньому порядку в системі досягається досить швидко, але для довгохвильових флуктуацій рівновага не настає (час є пропорційним квадрату довжини хвилі). Таким чином, критичні властивості термічно нестабільної речовини відповідають деякому гіпотетичному критичному стану, який дана речовина мала б за відсутності

термічного розкладання. Точність визначення критичної температури значно погіршується з ростом числа атомів карбону і може бути гіршою  $\pm 15$  K для n-алканів з числом атомів карбону 36 і більше. Для ряду нормальних алканів тільки перші десять речовин (від метану до декану) є термостабільними. Використавши розроблену нами методику апроксимації експериментальних даних та екстраполяції в температурні області, недоступні з певних причин для експериментального вивчення [1], ми змогли отримати додаткову інформацію про властивості деяких алканів, в тому числі важких, використавши значення координат експериментальних точок на лініях кипіння, почерпнуті із робіт Clare McCabe та Vasileios Papaniannou].

З ростом n розбіжності в результатах нарастають, як і слід було очікувати. Однак тут ми виявили важливу закономірність: всі значення критичних температур, які було одержано в нерівноважних умовах виявилися істотно заниженими. Цікаво, що це стосується і експериментів по визначенню критичних параметрів перехідних металів не залежно від того чи це був метод левітації чи імпульсного нагрівання [1].

Результати наших розрахунків добре вписуються в емпіричну лінію кореляцій, запропоновану Кумаром і Окуно у 2012 році. Зауважимо, є два основних підходи при створенні кореляцій. При першому на базі існуючих експериментальних даних знаходиться аналітичний вираз, що дозволяє здійснювати екстраполяцію в область невідомих значень. У другому випадку використовують результати теоретичних досліджень залежностей критичних характеристик від кількості атомів карбону в молекулі вибраного гомологічного ряду.

Знайдений нами метод, дозволяє з високою точністю екстраполювати дані про паро-рідинну рівновагу речовин, одержані експериментально в низькотемпературній області до критичної точки включно. За допомогою цього методу одержано значення критичної температури перших десяти алканів (метан - декан), які добре узгоджуються з літературними. Здійснено розрахунок критичних температур важких алканів  $C_{13}H_{28}$ ,  $C_{15}H_{30}$ ,  $C_{18}H_{38}$ ,  $C_{20}H_{42}$ ,  $C_{24}H_{50}$ ,  $C_{25}H_{52}$ ,  $C_{30}H_{62}$ ,  $C_{32}H_{66}$ ,  $C_{36}H_{74}$ ,  $C_{60}H_{122}$ . Показано, що всі експерименти по визначенню критичних характеристик, які виконані в сильно нерівноважних умовах із застосуванням імпульсних методів, дають занижені результати.

#### *Література*

1. Лобурець А.Т., Заїка С.О. Збірник наукових праць за матеріалами X Міжнародної науково-практичної конференції / Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки 6-8 грудня 2017 року, Полтава, ПолтНТУ, 2017. – С. 129-134/

2. Лобурець А.Т., Заїка С.О., Ульченко Н.С. Академічна й університетська наука: результати та перспективи : зб. наук. пр. XII Міжнар. наук.-практ. конф., 6 груд. 2019 р. – Полтава : Нац. ун-т імені Юрія Кондратюка, 2019. – С. 111-116.