

# **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНОЙ СМЕСИ ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА + НОРМАЛЬНЫЙ ДЕКАН ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ И КРИКОНДЕНТЕРМЫ**

И.М. Абдулагатов<sup>\*1-3</sup>, Н.Г. Полихрониди<sup>2</sup>, Р.Г. Батырова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, г. Махачкала

<sup>2</sup> Институт физики ДНЦ РАН, г. Махачкала

<sup>3</sup> Дагестанский государственный университет, г. Махачкала

\*e-mail: [ilmutdina@gmail.com](mailto:ilmutdina@gmail.com)

## **Введение**

Проектирование и эксплуатация месторождений природных углеводородов требуют понимания физических процессов, происходящих в нефтегазовых резервуарах. Как известно, пластовые флюиды, естественным образом формирующиеся из смеси природного газа и сырой нефти, в зависимости от глубины и термобарических условий залегания имеют различный компонентный состав и включают в себя как углеводородные, так и не углеводородные компоненты. Поэтому их состав, а также термодинамические свойства и фазовое поведение при пластовых условиях, т. е. под давлением и при высоких температурах, являются ключевыми исходными параметрами при разработке новых технологий добычи углеводородного сырья.

Тяжелые углеводороды, находящиеся на больших глубинах залегания в паровой фазе, испытывают при снижении давления, в частности в потоке добываемого газа в скважине, обратную (ретроградную) конденсацию. Достаточно сильное снижение давления в при забойной зоне может приводить к выпадению жидкой фазы в порах нефтегазоносных слоев, блокированию путей продвижения газа к скважине и, соответственно, к уменьшению производительности последней. Чтобы контролировать и предсказывать изменения, происходящие в нефтегазовых резервуарах в процессе их разработки, необходимо исследовать фазовое поведение и влияние изменения состава пластового флюида на его свойства.

Фазовое поведение пластовых флюидов в ряде случаев качественно подобно поведению подходящей модельной жидкой бинарной смеси. Поскольку *n*-декан – типичная тяжелая углеводородная компонента нефти, его можно выбрать одним из компонентов модельной бинарной смеси для исследования фазового поведения пластовых флюидов. Вторая, часто встречающаяся – не углеводородная – компонента природного газа – двуокись углерода широко используется при разработке новых технологий вытеснения оста-

точной нефти. Таким образом, термодинамическое поведение бинарной смеси  $\text{CO}_2 + n$ -декан может служить моделью термодинамического поведения более сложных многокомпонентных природных газов. Знание объемных  $PVTx$ -свойств (давление – удельный объем – температура – состав), значения термического коэффициента давления  $(\partial P/\partial T)_V$  и характеристических параметров фазовой границы  $P_S-T_S$  системы  $\text{CO}_2 + n$ -декан необходимо для моделирования процесса разработки нефтегазовых резервуаров и сепарационных процессов. Так, эффективность вытеснения нефти с помощью закачки в пласт сверхкритического  $\text{CO}_2$  зависит от фазового поведения системы  $\text{CO}_2$  – сырая нефть, особенно вблизи ее критической точки жидкость – пар.

Поэтому при анализе возможности появления ретроградной конденсации и при разработке технологии повышения нефтеотдачи путем закачки в пласт сверхкритического  $\text{CO}_2$  необходимо учитывать критические явления. в газоконденсатных месторождениях. Однако, фундаментальные физические основы термодинамического поведения бинарных систем  $\text{CO}_2 + \text{углеводород}$  в окрестности характеристических точек пограничной кривой жидкость – пар, а именно критической точки, крикондентермы и криконденбары, как и во всей ретроградной области, остаются малоизученными, и поэтому необходимо проведение дальнейших экспериментальных исследований.

В предыдущих работах авторов [1, 2] приведены результаты исследований калорических свойств бинарной смеси  $\text{CO}_2 + n$ -декан, а также дан обзор и выполнен всесторонний анализ ранее опубликованных данных по термическим и калорическим свойствам указанной смеси в критической и сверхкритической областях. Настоящая работа является продолжением экспериментальных исследований, начатых нами в [1, 2]. В предлагаемой работе приводятся результаты изучения  $PVTC_V$ -свойств бинарной смеси  $\text{CO}_2 + n$ -декан при концентрации  $n$ -декана  $x = 0,095$  м.д. в критической, сверхкритической и ретроградной областях.

### Экспериментальная часть

Изучение  $P\rho T$ -свойств (давление – плотность – температура) бинарной смеси  $\text{CO}_2 + n$ -декан и, в частности, нахождение значений термического коэффициента давления – производной  $(\partial P/\partial T)_V$  на изохорах были выполнены на установке, на которой ранее проводились измерения изохорной теплоемкости указанной смеси [1, 2]. Эта установка пред-

ставляет собой усовершенствованный вариант адиабатной калориметрической установки [3–5], в которой калориметр одновременно выполняет функцию пьезометра постоянного объема. Схема установки, методика эксперимента и оценка погрешности измерений  $P$  и  $T$ -величин, термического коэффициента давления  $(\partial P/\partial T)_V$  и изохорной теплоемкости исследуемой системы  $C_V$  подробно описаны в наших предыдущих публикациях [6–12].

Для измерений давления и термического коэффициента давления к калориметру-пьезометру подключали индивидуально градуированный тензопреобразователь «Курант–ДИ», а через мембранный разделитель – грузопоршневой манометр МП-600 (кл.0,05). Контрольная калибровка тензопреобразователя проводилась по воде и двуокиси углерода непосредственно на экспериментальной установке. Максимальное расхождение с данными [13] на линии насыщения составляло: по давлению – 0.2%, по производной  $(\partial P/\partial T)_V$  – около 0.04%. Температура и ее приращение измерялись платиновым термометром сопротивления. Погрешность измерения температуры не превышала 15 мК, приращение температуры  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$  К.

Измерения давления  $P$  и термического коэффициента давления  $(\partial P/\partial T)_V$  в исследуемой смеси выполнялись по квазиизохорам в двухфазном и однофазном состояниях. Измерения проводились методом непрерывного изменения температуры одновременно с измерениями изохорной теплоемкости. Первоначально калориметрическая система выводилась в заданную рабочую температурную область, где с помощью высокоточных регуляторов температуры и охранных экранов подбирался необходимый режим работы. Затем в стационарных условиях грузопоршневым манометром производилось измерение давления в калориметре-пьезометре, а термометром сопротивления измерялась температура. Далее включением специального нагревателя, расположенного внутри калориметра-пьезометра, системе задавался температурный ход. Скорость изменения температуры подбиралась так, чтобы обеспечить квазиравновесность процесса измерений. В зависимости от исследуемой области скорость нагрева менялась от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $10^{-3}$  К/с. При этом при изменении температуры адиабатический режим автоматически поддерживался на установленном уровне. Весь цикл измерений, от вывода системы в рабочий режим до окончания главного периода калориметрической ступени, проводился при непрерывном перемешивании исследуемой смеси с частотой  $\sim 1$  Гц. Для минимизации возможного нарушения адиабатичности системы температурный интервал калориметрической ступени, как правило, составлял менее 1.0–1.5 К. Вблизи пограничных кривых измерения проводились с

меньшей скоростью для более точного определения положения фазовых переходов. Текущие значения температуры и давления синхронно записывались на ленте самописца КСПП-4. Измерения приращения давления ( $\Delta P$ ) проводились тензопреобразователем «Курант ДИ» с температурным шагом  $\Delta T = 0.05\text{--}0.10$  К. Отношение приращения давления к приращению температуры за фиксированный промежуток времени (интервал измерения) принималось за величину производной давления от температуры  $(\partial P/\partial T)_V$ . Подобная процедура нахождения термического коэффициента давления применима при скоростях изменения температуры не более  $3 \cdot 10^{-4}$  К/с. Высокая точность определения в эксперименте значения производной  $(\partial P/\partial T)_V$  обусловлена непрерывностью изменения и контроля температуры и давления, а также их линейностью на небольших температурных интервалах (от 1.0 до 1.5 К), на которых обычно выполняется серия из 7–12 измерений. Поскольку приращения температуры ( $\Delta T$ ) и давления ( $\Delta P$ ) измеряются на порядок с более высокой точностью, чем их абсолютные значения  $T$  и  $P$ , ошибка в определении значения производной  $(\partial P/\partial T)_V$  в зависимости от величины температурного шага в 0.05–0.10 К составляет не более 0.12–1.5%. Плотность исследуемой смеси  $\rho$  определялась с погрешностью 0.05 %, а концентрация  $x$  – с погрешностью  $5 \cdot 10^{-5}$  м.д.

### Результаты и обсуждение

Измерения  $P\rho T$ -величин и термического коэффициента давления  $(\partial P/\partial T)_V$  бинарной смеси  $\text{CO}_2 + n$ -декан состава 0.095 м.д. декана проводились вдоль фиксированных квазиизохор в критической, сверхкритической и ретроградной областях. Измерения выполнены в интервале плотностей от 85 до 659 кг/м<sup>3</sup> по 19 изохорам в области температур  $T$  от 292 до 567 К и давлении  $P$  до 28 МПа.

На рис. 1 показаны экспериментальные зависимости давления  $P$  от температуры  $T$  на изохорах в двухфазной и однофазной областях, полученные в стационарном режиме. Цифрами от 1 до 19 пронумерованы исследованные изохоры. Как видно из рис. 1, все изохоры в  $(P\text{--}T)$ -переменных, включая критическую, при переходе из двухфазного состояния в однофазное претерпевают излом. Исключением является изохора, проходящая через критическую точку, которая плавно (без излома) пересекает пограничную кривую, подобно критической изохоре для однокомпонентных флюидов. В двухфазной области исследуемой смеси все изохоры, по удельному объему меньше критической, имеют вогнутость

в сторону оси абсцисс ( $T$ ). При этом после перехода через пограничную кривую угол наклона изохоры увеличивается. Для изохор, по удельному объему больше удельного объема крикондентермы угол наклона становится меньше, чем в двухфазном состоянии..

На рис. 2 показана пограничная кривая исследуемой смеси в переменных давление – температура с нанесенными на нее характеристическими точками. Температурный интервал пограничной кривой составляет 174 К, температурный интервал кривой кипения составляет 37.7 К, кривой обратных точек росы – 110.6 К, кривой прямых точек росы – 25 К. Большинство исследованных изохор лежат в области между критической изохорой и изохорой, проходящей через крикондентерму, и, следовательно, охватывают критическую, сверхкритическую и ретроградную области. Для более точного определения положения пограничной кривой (параметров  $P_S$ ,  $\rho_S$ ,  $T_S$ ) и производных  $(\partial P/\partial T)_{VS}$  со стороны двухфазного и однофазного состояний были проведены подробные измерения в непосредственной окрестности кривых кипения и конденсации. Пограничная кривая определялась по положению изломов на термограммах, вследствие скачков изохорной теплоемкости, и изломов барограмм, вследствие скачков производной  $(\partial P/\partial T)_V$ . Момент фазового перехода для фиксированной изохоры также регистрировался высокочувствительным интегральным датчиком адиабатичности, выполненным в виде полупроводникового сферического слоя (закиси меди), окружающего калориметрический сосуд. Благодаря синхронной записи термо- и барограмм и реакции закиси меди на переход из двухфазного в однофазное состояние, т.е. по трем независимым показателям, определение момента фазового перехода – температуры  $T_S$ , плотности  $\rho_S$  и давления  $P_S$  – на кривых кипения и конденсации производилось с достаточно высокой точностью. Полученные значения  $T_S$  и  $P_S$  для каждой из исследованных изохор с плотностью  $\rho_S$  показаны на рис. 2.

Если основным критерием определения критических параметров для однокомпонентных флюидов является максимальное значение температуры и давления на кривой сосуществования в  $(\rho_S-T_S)$ - и  $(\rho_S-P_S)$ -переменных, то для бинарных смесей отсутствие таких простых критериев усложняет задачу их определения.

Обзор и подробный анализ известных работ по определению критической плотности и критической температуры бинарной смеси  $\text{CO}_2 + n$ -декан, а также сравнение наших данных с результатами других авторов [14–16] были приведены в наших предыдущих публикациях по исследованию изохорной теплоемкости [1, 2]. В этих работах критическая плотность  $\rho_C$  и критическая температура  $T_C$  определялись из калориметрических измере-

ний. Исследования изохорной теплоемкости  $C_{VS}$  на пограничных кривых в двухфазном и однофазном состояниях показали, что с приближением к критической точке вдоль кривых кипения и конденсации теплоемкость возрастает. Как показано на рис. 3, максимум изохорной теплоемкости на пограничных кривых ( $C_{VS}-V_S$ ) в двухфазном и однофазном состояниях наблюдаются при критическом удельном объеме  $V_C$ . Аналогично, на зависимостях ( $C_{VS}-T_S$ ) максимумы теплоемкостей приходится на критическую температуру  $T_C$ . На основании, определенных из калориметрических измерений, критической плотности  $\rho_C$  и критической температуры  $T_C$  из термических измерений по кривой фазового равновесия ( $P_S-T_S$ ) определено критическое давление  $P_C$ .

Определенные, приведенным выше методом, параметры критической точки бинарной смеси  $\text{CO}_2+\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  различных составов свидетельствуют о наличии аномалии на кривой ( $\rho_S-T_S$ )- зависимости в критической точке. Такую же аномалию кривизны пограничной кривой в окрестности критической точки смеси мы наблюдали при исследовании  $\rho_S(T)$ - зависимости бинарной смеси аммиак – вода [11, 12]. Положение критической точки зависит от состава смеси.

В области насыщенного пара максимальной температурой сосуществования жидкости и пара бинарной системы является крикондентерма, а максимальным давлением – криконденбара. По максимуму пограничной кривой ( $T_S-\rho_S$ ) определена температура и плотность крикондентермы, а по максимуму ( $P_S-T_S$ ) – температура и давление криконденбары. Соответственно, давление крикондентермы ( $P_{КТ}$ ) вычислялось из ( $P_S-T_S$ )-данных, а плотность криконденбары ( $\rho_{КБ}$ ) – из ( $\rho_S-T_S$ )-данных. Полученные значения параметров характеристических точек пограничной кривой исследованной смеси (координаты критической точки, крикондентермы и криконденбары) приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Значения характеристических параметров бинарной смеси  $\text{CO}_2 + n$ -декан (0.0950 м.д. декана)**

$T_C$ , К	$\rho_C$ , кг/м <sup>3</sup>	$P_C$ , МПа	$T_{КТ}$ , К	$\rho_{КТ}$ , кг/м <sup>3</sup>	$P_{КТ}$ , МПа	$T_{КБ}$ , К	$\rho_{КБ}$ , кг/м <sup>3</sup>	$P_{КБ}$ , МПа
377.50	551.0	16.25	488.10	176.71	10.40	425.10	427.90	18.10

С крикондентермой и криконденбарой связано явление ретроградной (обратной) конденсации. Различают изотермическую и изобарическую ретроградную конденсацию

первого и второго типа. Важную роль в определении типа ретроградной конденсации (на рис. 1 и 2 двухфазная область, ограниченная снизу пунктиром) играет положение критической точки относительно крикондентермы и криконденбары. Так, для исследованного состава  $x = 0.095$  м.д. *n*-декана (рис. 2) положение критической точки, крикондентермы и криконденбары определяет изотермическую и изобарическую ретроградную конденсацию первого типа. Первый тип ретроградной конденсации, по классификации Kuenen [17], имеет место, когда при изменении давления по изотерме и при изменении температуры по изобаре смесь из паровой фазы переходит в паровую фазу. В области ретроградной конденсации второго типа происходит переход смеси из жидкой фазы в жидкую фазу по изобаре или по изотерме. Температурный интервал наблюдаемой нами изотермической ретроградной области составляет 110 К, тогда как температурный интервал области изобарической ретроградной конденсации составляет 48 К. Протяженность ретроградной области существенно зависит от состава смеси. При низких концентрациях *n*-декана (как в нашем случае) ретроградная область характеризуется большой протяженностью. Изотермическая ретроградная конденсация первого типа обнаружена во многих смесях.

Одновременно с измерениями давления в каждой серии выполнялись измерения термического коэффициента давления. Производная  $(\partial P / \partial T)_V$  дает качественное представление о поведении давления с изменением температуры на изохорах. На рис. 4 приведены значения производных  $(\partial P / \partial T)_V$  на всех 19 исследованных изохорах. При температуре перехода из двухфазного в однофазное состояние производная  $(\partial P / \partial T)_V$  испытывает скачок, величина которого с ростом удельного объема  $V$  уменьшается и на изохоре, проходящей через крикондентерму, становится равной нулю. В однофазной области производная  $(\partial P / \partial T)_V$  с ростом температуры растет. На изохорах, по удельному объему больших крикондентермы, производная  $(\partial P / \partial T)_V$  в однофазной области с ростом температуры убывает, а величина скачка на пограничной кривой становится отрицательной и убывает с удалением от крикондентермы, возрастая по абсолютной величине. В двухфазной области производная  $(\partial P / \partial T)_V$  с ростом температуры на различных изохорах изменяются по-разному. На докритических изохорах (на рис. 4 изохоры 1, 2, и 3) производная  $(\partial P / \partial T)_V$  с ростом температуры сначала растет, а с приближением к пограничной кривой перестает расти. На изохорах, расположенных между критической изохорой и изохорой, проходящей через крикондентерму, производная  $(\partial P / \partial T)_V$  с ростом температуры уменьшается, а с приближением к температуре перехода резко падает. Это означает, что изменение давления на

изохоре с ростом температуры замедляется. Область от температуры критической точки до температуры крикондентермы есть область ретроградной конденсации. Кроме этого, обнаружено, что значения производных  $(\partial P/\partial T)_V$  на ряде изохор (4–11 на рис. 4) почти сливаются вблизи пограничной кривой. На изохорах, по удельному объему больших крикондентермы, производная  $(\partial P/\partial T)_V$  остается практически постоянной. Построив изотермы производной  $(\partial P/\partial T)_V$  в двухфазной области, можно определить линию максимальной конденсации (пунктирная линия на рис. 2).

На рис. 5 приведены значения производной  $(\partial P/\partial T)_V$  на пограничной кривой со стороны двухфазной и однофазной областей. Как видно из рисунка, производные  $(\partial P/\partial T)_{VS}$  на кривых кипения и конденсации в двухфазном и однофазном состояниях с ростом температуры убывают до крикондентермы, а затем продолжают убывать с уменьшением температуры.

Характер изменения производных со стороны двухфазного и однофазного состояний с изменением температуры до и после критической точки также меняется. После критической точки изменение производных с температурой по кривой конденсации в двухфазном и однофазном состояниях замедляется, по сравнению с кривой кипения. Возможно, это связано с явлениями ретроградной конденсации.

## Выводы

1. Приведены результаты экспериментального исследования  $PVT$ -свойств, термического коэффициента давления  $(\partial P/\partial T)_V$  и изохорной теплоемкости  $C_V$  для бинарной смеси  $\text{CO}_2 + n\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  состава  $x = 0.095$  м.д  $n$ -декана. по 19 изохорам и по пограничной кривой жидкость – пар.

2. С помощью термо- и барограмм получены значения давления, плотности и температуры  $(P_s, \rho_s, T_s)$  на кривых кипения и конденсации. Найдены параметры критической точки, крикондентермы и криконденбары; детально исследована фазовая диаграмма смеси в области ретроградной конденсации.

3. Определены значения изотермического коэффициента давления на кривых кипения и конденсации. На кривой обратных точек росы с ростом температуры отмечается более замедленное убывание производной  $(\partial P/\partial T)_{VS}$ , по сравнению с кривой кипения.



4. В области ретроградной конденсации обнаружено аномальное уменьшение по изохорам производной  $(\partial P/\partial T)_V$  с приближением к температуре фазового перехода.

5. В  $(\rho_S-T_S)$  обнаружена аномалия кривизны пограничной кривой в критической точке

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №16-08-00536 и №15-08-01030).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Polikhronidi N.G., Batyrova R.G., Abdulagatov I.M., Magee J.W., Stepanov G.V. Isochoric heat capacity measurements for a CO<sub>2</sub>+n-decane mixture in the near-critical and supercritical regions // J. Supercrit. Fluids. – 2004. – Vol. 33. – P. 209–222.
2. Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Batyrova R.G., Stepanov G.V. Isochoric heat capacity of CO<sub>2</sub>+n-decane mixtures in the critical region // Int. J. Thermophys. – 2006. – Vol. 27. – P. 729–759.
3. Амирханов Х.И. А.с. № 77653. Адиабатный калориметр. М. КЛ G01N25/20. Заявл. 18.10.1948; Оpubл. 30.11.1949.
4. Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Алибеков Б.Г. Изохорная теплоемкость воды и водяного пара. – Махачкала: Даг. фил. АН СССР, 1969.
5. Амирханов Х.И., Алибеков Б.Г., Полихрониди Н.Г., Батырова Р.Г. О некоторых особенностях измерений изохорной теплоемкости на линии насыщения // Теплофизические свойства веществ и материалов. – М., 1982. – Вып. 16. – С. 17.
6. Полихрониди Н.Г., Батырова Р.Г. PVT-измерения бинарной системы n-декан – CO<sub>2</sub> // ТВТ. – 1997. – Т. 35. – С. 547–551.
7. Степанов Г.В., Полихрониди Н.Г., Мирская В.А. Методика экспериментального исследования изохорной теплоемкости жидкостей и газов // Методика ГСССД, зарегистрирована ВНИЦ СМВ, № ГСССД МЭ 115–03, 2003.8.
8. Polikhronidi N.G., Batyrova R.G., Abdulagatov I.M. Isochoric heat capacity measurements of nitrogen tetroxide system at temperatures between 410 and 484 K and pressures up to 35 MPa // Fluid Phase Equilib. – 2000. – Vol. 175. – P. 153–174.

9. Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Magee J.W., Batyrova R.G. Isochoric heat capacity for toluene near phase transitions and the critical point // J. Chem. Eng. Data. – 2001. – Vol. 46. – P. 1064–1071.
10. Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Magee J.W., Stepanov G.V. Isochoric heat capacity measurements for an equimolar light and heavy water mixture in the near-critical and supercritical region // Int. J. Thermophys. – 2003. – Vol. 24. – P. 405–428.
11. Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Batyrova R.G., Stepanov G.V. Experimental study of the critical behavior of isochoric heat capacity of aqueous ammonia mixture // Int. J. Thermophys. – 2009. – Vol. 30. – P. 737–781.
12. Polikhronidi N.G., Abdulagatov I.M., Batyrova R.G., Stepanov G.V. PVT-measurements of water – ammonia refrigerant mixture in the critical and supercritical regions // Int. J. Refrig. – 2009. – Vol. 32. – P. 1897–1913.
13. Lemmon E.W., Huber M.L., McLinden M.O. NIST standard reference database 23, NIST reference fluid thermodynamic and transport properties, REFPROP, version 9.1, standard reference data program, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2013.
14. Reamer H.H., Sage B.H. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the *n*-decane – CO<sub>2</sub> system // J. Chem. Eng. Data. – 1963. – Vol. 8. – P. 508–513.
15. Nagarajan N., Robinson R.L. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for CO<sub>2</sub> + hydrocarbon systems. 2. CO<sub>2</sub> + *n*-decane // J. Chem. Eng. Data. – 1986. – Vol. 31. – P. 168–171.
16. Choi E.-J., Yeo S.-D. Critical properties for carbon dioxide + *n*-alkane mixtures using a variable-volume view cell // J. Chem. Eng. Data. – 1998. – Vol. 43. – P. 714–716.
17. Kuenen J.D. Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen. – Leipzig: Barth Verl. 1906.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

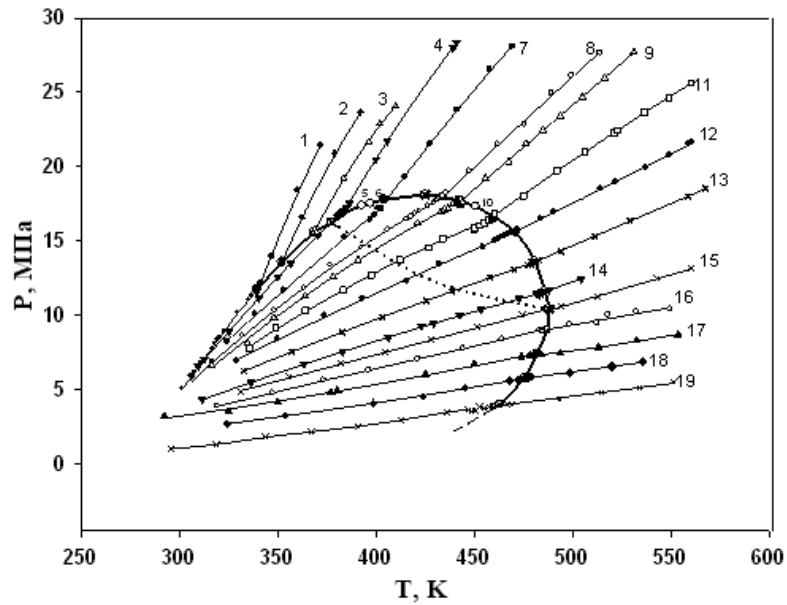


Рис. 1. Зависимость давления от температуры на 19 изохорах в однофазной и двухфазной областях для бинарной смеси  $\text{CO}_2$  + *n*-декан (0.095 м.д. декана). Кружочки – экспериментальные точки. Тонкие сплошные линии – изохоры, соответствующие следующей средней плотности смеси (в единицах  $\text{кг/м}^3$ ): 1 – 658.76; 2 – 622.67; 3 – 574.00; 4 – 534.76; 5 – 509.42; 6 – 497.96; 7 – 477.53; 8 – 398.26; 9 – 374.67; 10 – 349.36; 11 – 320.17; 12 – 281.41; 13 – 241.03; 14 – 201.76; 15 – 176.71; 16 – 155.01; 17 – 131.48; 18 – 110.76; 19 – 87.03. Пограничная кривая (жирная линия) определена по изломам изохор. Пунктиром обозначена нижняя граница ретроградной области

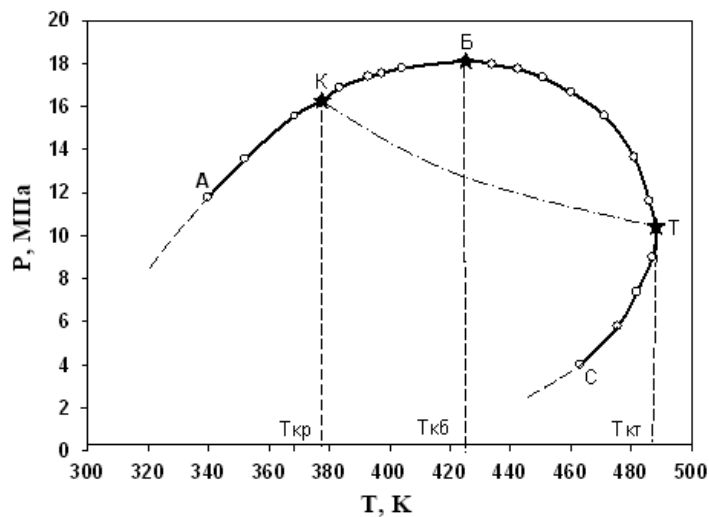


Рис. 2. Пограничная кривая (кривая кипения/конденсации) смеси  $\text{CO}_2$  + *n*-декан (0.095 м.д. декана). Характеристические точки: К – критическая точка; Б – критическая конденсация; Т – критическая конденсация; участок пограничной кривой АК – кривая точек кипения, КБТС – кривая конденсации (или точек росы), КБТ – кривая обратных точек росы, ТС – кривая прямых точек росы

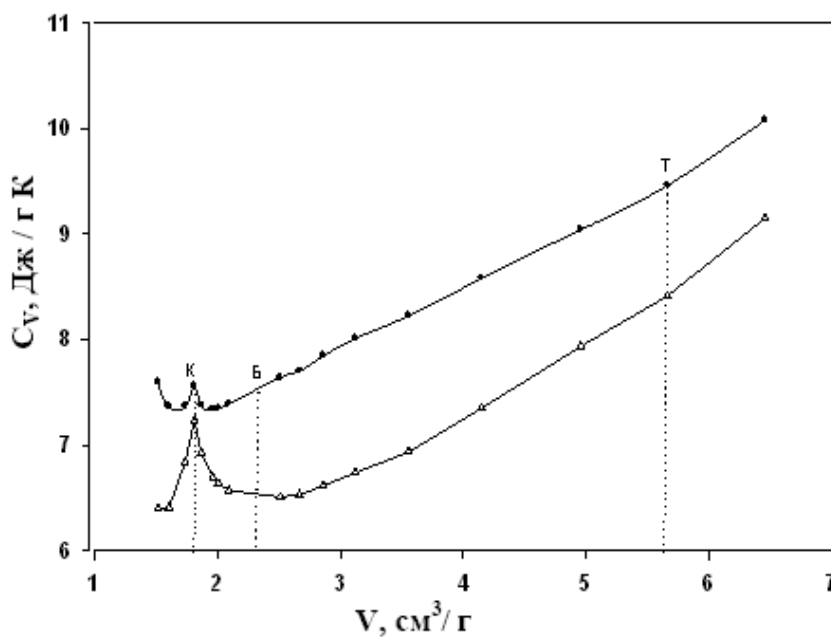


Рис. 3. Изохорная теплоемкость смеси  $\text{CO}_2$  + *n*-декан (0.095 м.д. декана) на пограничной кривой со стороны двухфазной (верхняя кривая) и однофазной областей как функция удельного объема

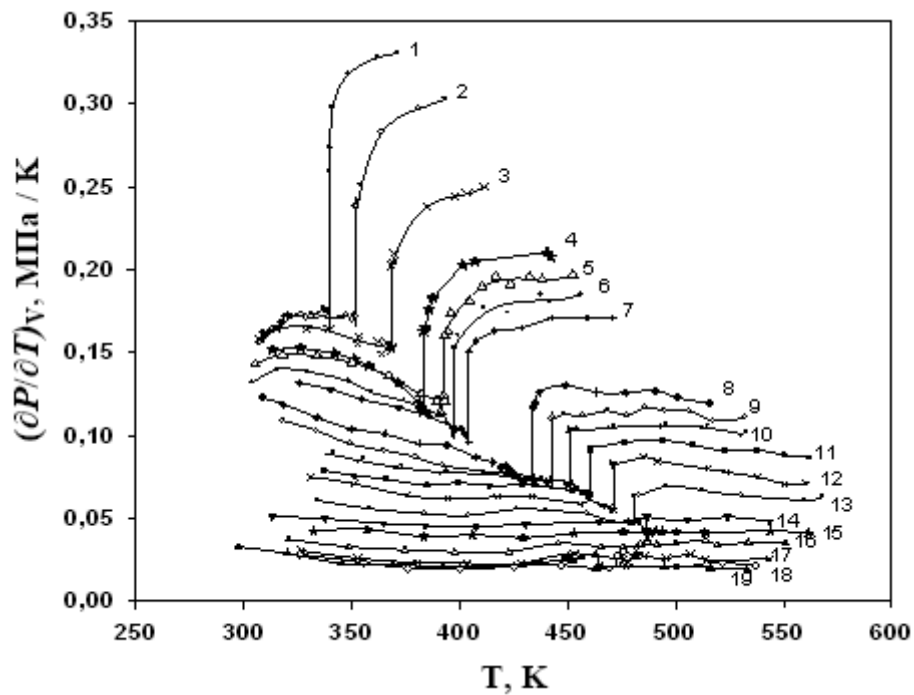


Рис. 4. Значения изохорной производной  $(\partial P/\partial T)_V$  системы  $\text{CO}_2 + n$ -декан (0.095 м.д. декана) на изохорах, изображенных на рис. 1

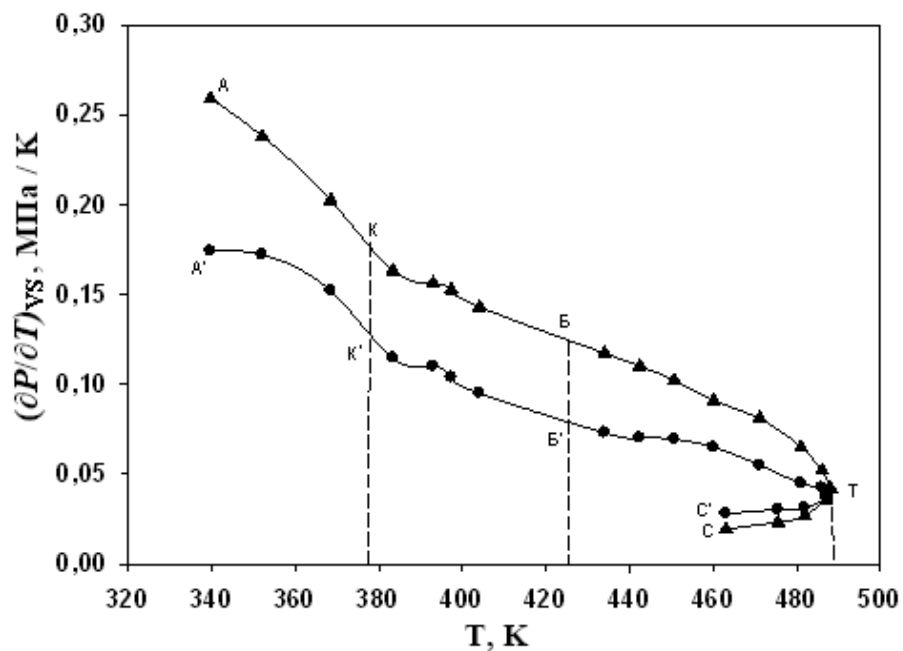


Рис. 5. Значения изохорной производной  $(\partial P/\partial T)_V$  на пограничной кривой бинарной смеси  $\text{CO}_2 + n$ -декан (0.095 м.д. декана) со стороны двухфазной ( $A'C'$ ) и однофазной ( $AC$ ) областей