

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ЖИДКОСТЬ — ПАР И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ИЗОБУТАНОЛ — ДИМЕТИЛКЕТОН, ИЗОБУТАНОЛ — МЕТИЛЭТИЛКЕТОН

© 2011 М. В. Власов, Ю. К. Сунцов

Воронежская государственная технологическая академия, пр-т Революции 19, 394000 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 06.09.2010 г.

Аннотация. Эбуллиометрическим методом при различных давлениях измерены температуры кипения растворов двух бинарных систем. По изотермам давления насыщенного пара рассчитан состав равновесных паровых фаз и избыточные термодинамические функции смешения растворов. Установлена линейная зависимость объемных и рефрактометрических свойств растворов от молекулярной массы компонента и состава систем. Предложены соответствующие корреляционные уравнения. Парожидкостное равновесие систем описано уравнением Вильсона и NRTL (Non Random Two Liquid equation).

Ключевые слова: фазовые равновесия жидкость — пар, избыточные энергии Гиббса, энтальпии, энтропии, мольные объемы, рефракции растворов, уравнения Вильсона и NRTL, изобутанол, метилэтилкетон.

ВВЕДЕНИЕ

Для установления связи физических свойств компонентов с термодинамическими свойствами растворов, образованными этими веществами, наибольшую ценность имеют данные о свойствах бинарных систем, включающих члены гомологического ряда. Методы расчета свойств многокомпонентных систем, существующие сейчас, также базируются на свойствах соответствующих бинарных составляющих [1]. При промышленном получении изобутанола и кетонов часто встречаются растворы, образованные изобутанолом, диметилкетон и метилэтилкетон [2]. Литературные данные о свойствах этих растворов носят фрагментарный характер, так как исследования проводились сугубо в технических целях. Нами исследованы фазовые равновесия жидкость — пар, объемные и рефрактометрические свойства растворов бинарных систем, образованных изобутанолом (общий компонент) с диметилкетон и метилэтилкетон.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные смеси готовились из реактивов марки «ХЧ», обезвоженных по методикам [3] и ректифицированных без доступа воздуха на колонне

«УЧВ». Константы очищенных веществ удовлетворительно совпали с данными [4]. Температуры кипения растворов (T) измерялись эбуллиометрическим методом при пониженных давлениях (P) платиновым термометром сопротивления с точностью ± 0.05 К. Давление насыщенного пара растворов (P) измерялось ртутным манометром с использованием катетометра В-630 с точностью ± 6.66 н/м². Постоянство давления в эбуллиометрах поддерживалось изодромным регулятором с отрицательной обратной связью с точностью ± 6.66 н/м² [5]. Плотность жидких веществ и их растворов измерялась пикнометрическим методом с точностью ± 0.1 кг/м³; показатель преломления — рефрактометром PL1 с точностью измерения ± 0.0001 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе $P = f(T)$ опытных данных построены изотермы давления насыщенного пара $P = f(x)$ растворов систем (рис. 1, рис. 2).

Вид изотерм свидетельствует о зетропности растворов систем. Возрастание концентрации изобутанола и молекулярной массы кетона уменьшат давление насыщенного пара растворов систем (табл. 1).

Таблица 1. Парожидкостное равновесие и термодинамические свойства растворов систем

x , мол, доля	y , мол, доля	P , кПа	$V \times 10^{-5}$, м ³ /моль	μ^E , изобутанол, Дж/моль	μ^E , кетон, Дж/моль	H^E , Дж/моль	G^E , Дж/моль	$R \cdot 10^{-5}$, м ³ /моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9
изобутанол		изобутанол — диметилкетон. $T = 338.15$ К						
1.0000	1.0000	19.65	9.798	0.000		0	0.000	2.2653
0.9000	0.5792	32.00	9.603	4.200	61.30	-709	9.900	2.2003
0.8000	0.3847	43.08	9.408	13.30	9.200	-1 257	12.50	2.1360
0.7000	0.2710	53.67	9.213	26.60	-31.10	-1 627	9.300	2.0725
0.6000	0.1952	64.18	9.018	41.40	-58.90	-1 825	1.300	2.0097
0.5000	0.1404	74.76	8.823	53.20	-73.60	-1 855	-10.20	1.9477
0.4000	0.0983	85.50	8.628	54.90	-75.40	-1 724	-23.30	1.8865
0.3000	0.0648	96.48	8.433	33.60	-64.50	-1 445	-35.10	1.8261
0.2000	0.0376	108.0	8.238	-37.30	-41.80	-1 035	-40.90	1.7664
0.1000	0.0157	120.6	8.043	-235.5	-9.000	-524	-31.64	1.7075
0.0000	0.0000	135.4	7.848		0.000	0	0.000	1.6494
изобутанол		изобутанол — диметилкетон. $T = 328.15$ К						
1.0000	1.0000	12.36	9.696	0.0		0	0.000	—
0.9000	0.5565	20.10	9.499	1.800	-195.8	-715	-17.90	—
0.8000	0.3587	27.74	9.303	2.900	-202.3	-1 270	-38.10	—
0.7000	0.2458	35.42	9.107	2.100	-200.3	-1 647	-58.60	—
0.6000	0.1723	43.21	8.911	-4.000	-189.4	-1 850	-78.10	—
0.5000	0.1205	51.18	8.714	-20.20	-169.9	-1 885	-95.10	—
0.4000	0.0820	59.45	8.518	-54.60	-142.3	-1 758	-107.2	—
0.3000	0.0524	68.06	8.322	-121.3	-107.0	-1 480	-111.3	—
0.2000	0.0294	77.11	8.126	-250.1	-65.10	-1 067	-102.1	—
0.1000	0.0118	86.70	7.930	-530.6	-18.10	-547	-69.40	—
0.0000	0.0000	96.93	7.733		0.000	0	0.000	—

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
изобутанол		изобутанол — диметилкетон. $T = 318.15$ К						
1.0000	1.0000	6.738	9.595	0.000		0	0.000	—
0.9000	0.5063	12.05	9.398	-0.400	-322.8	-709	-32.60	—
0.8000	0.3093	17.49	9.200	-7.500	-282.7	-1 257	-62.60	—
0.7000	0.2038	23.10	9.003	-20.80	-243.0	-1 627	-87.50	—
0.6000	0.1385	28.90	8.806	-42.30	-203.3	-1 825	-106.7	—
0.5000	0.0945	34.89	8.608	-75.00	-163.6	-1 855	-119.3	—
0.4000	0.0630	41.06	8.411	-123.9	-123.9	-1 724	-123.9	—
0.3000	0.0398	47.46	8.214	-198.1	-84.40	-1 445	-118.5	—
0.2000	0.0222	54.06	8.016	-317.4	-45.30	-1 035	-99.70	—
0.1000	0.0091	60.87	7.819	-543.1	-7.100	-524	-60.75	—
0.0000	0.0000	67.78	7.622		0.000	0	0.000	—
изобутанол		изобутанол — метилэтилкетон. $T = 338.15$ К						
1.0000	1.0000	20.71	9.797	0.00		0	0.000	2.2652
0.9000	0.6735	27.74	9.763	26.90	1067	-177	130.9	2.2456
0.8000	0.5121	33.09	9.730	83.20	742.8	-421	215.1	2.2261
0.7000	0.4045	37.61	9.696	155.4	523.3	-681	265.8	2.2066
0.6000	0.3206	41.80	9.662	231.1	381.3	-892	291.2	2.1872
0.5000	0.2507	45.78	9.628	309.3	285.3	-1 006	297.3	2.1679
0.4000	0.1917	49.54	9.594	404.1	208.0	-1 009	286.4	2.1486
0.3000	0.1413	53.00	9.560	543.8	133.6	-905	256.7	2.1294
0.2000	0.0961	56.09	9.526	760.6	62.20	-731	201.9	2.1103
0.1000	0.0502	59.03	9.492	1028	14.30	-495	115.7	2.0912
0.0000	0.0000	62.27	9.458		0.00	1	1.000	2.0722

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
изобутанол		изобутанол — метилэтилкетон. $T = 328.15 \text{ K}$						
1.0000	1.0000	12.46	9.695	0.00		0	0.0	—
0.9000	0.6322	17.76	9.662	25.40	1144	-161	137.3	—
0.8000	0.4673	21.80	9.628	81.40	822.5	-387	229.6	—
0.7000	0.3638	25.18	9.595	156.8	593.8	-631	287.9	—
0.6000	0.2866	28.26	9.562	241.2	435.9	-829	319.1	—
0.5000	0.2241	31.16	9.528	333.6	322.6	-937	328.1	—
0.4000	0.1719	33.88	9.495	446.6	230.5	-940	316.9	—
0.3000	0.1274	36.36	9.462	605.5	145.6	-844	283.6	—
0.2000	0.0871	38.61	9.429	840.6	68.10	-683	222.6	—
0.1000	0.0459	40.77	9.395	1129.2	16.60	-465	127.8	—
0.0000	0.0000	43.18	9.362		0.0	1	1.0	—
изобутанол		изобутанол — метилэтилкетон. $T = 318.15 \text{ K}$						
1.0000	1.0000	6.80	9.594	0.00		0	0.0	—
0.9000	0.5673	10.80	9.558	26.30	1254	-140	149.1	—
0.8000	0.4015	13.84	9.522	81.70	936.8	-345	252.7	—
0.7000	0.3064	16.36	9.486	161.4	696.2	-569	321.8	—
0.6000	0.2397	18.60	9.450	257.8	516.2	-752	361.2	—
0.5000	0.1876	20.65	9.414	369.9	378.9	-852	374.4	—
0.4000	0.1447	22.56	9.378	506.8	267.1	-856	363.0	—
0.3000	0.1078	24.32	9.341	688.8	169.7	-767	325.4	—
0.2000	0.0742	25.94	9.305	944.1	85.41	-621	257.1	—
0.1000	0.0397	27.53	9.269	1277	25.70	-422	151.8	—
0.0000	0.0000	29.22	9.233		0.00	1	1.0	—

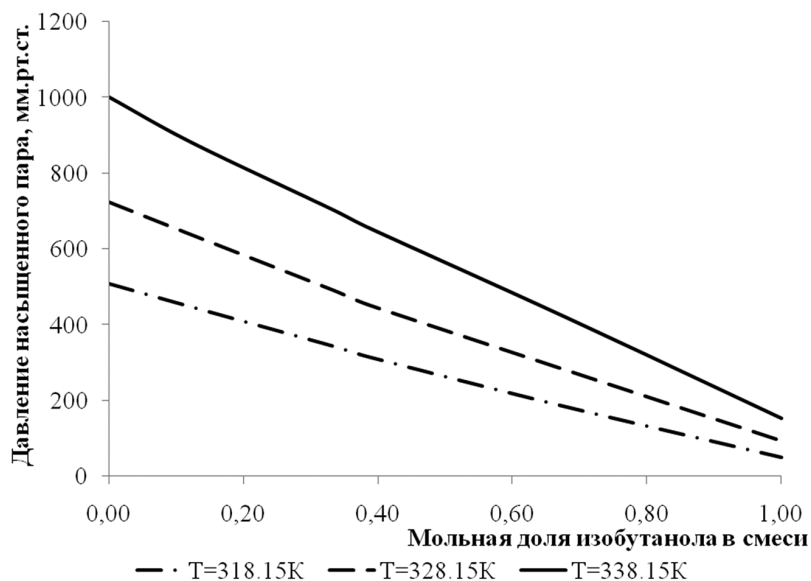


Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара (P) системы изобутанол — диметилкетон от состава растворов систем

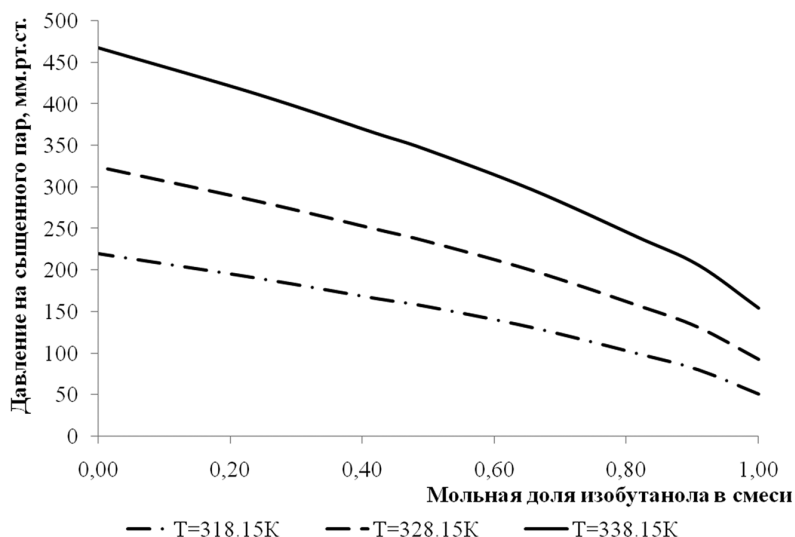


Рис. 2. Зависимость давления насыщенного пара (P) системы изобутанол — метилэтилкетон от состава растворов систем

Построенные изотермы $P = f(x)$ послужили основой для расчета составов равновесных паровых фаз систем. Составы равновесных паровых фаз систем рассчитывались численным интегрированием на ЭВМ уравнения Дюгема — Маргулиса, которое при $T = \text{const}$ и условии идеальности паровой фазы систем приобретает вид [5]:

$$dy = y(1 - y) dp / (y - x) p, \quad (1)$$

где x, y — мольные доли изобутанола в жидкости и паре, p — давление насыщенного пара растворов.

Результаты расчетов показывают, что при ректификации систем изобутанол выступает в роли «хвостового» компонента (паровая фаза систем обеднена изобутанолом). Возрастание молекулярной массы кетона увеличивает содержание изобутанола в паровой фазе систем (табл. 1). Повышение температуры смещает парожидкостное равновесие систем, «обогащая» паровую фазу изобутанолом (компонентом с большей мольной энтальпией испарения), что согласуется с законом

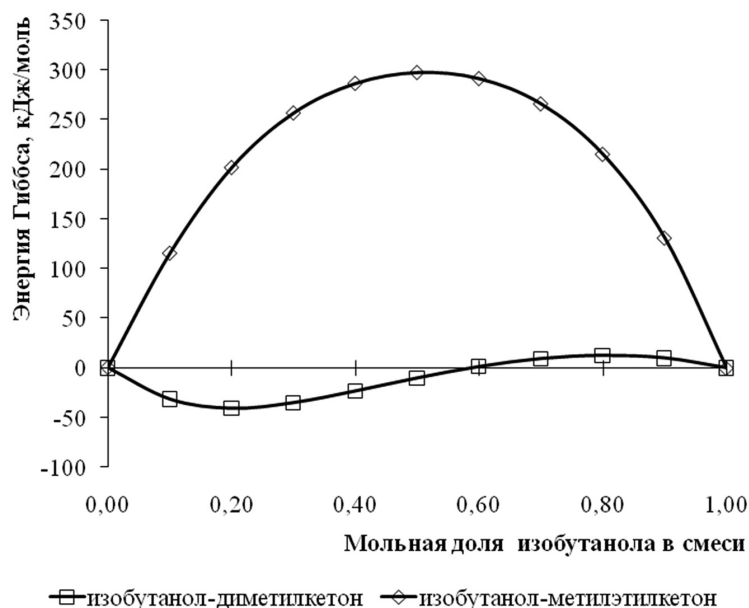


Рис. 3. Зависимость избыточной энергии Гиббса (G^E) от состава растворов систем при 338.15 К

Вревского [1]. По известным термодинамическим соотношениям рассчитаны значения: коэффициентов активности (γ), избыточные химические потенциалы компонентов (μ^E) и избыточные энергии Гиббса (G^E) растворов систем [6]. С увеличением молекулярной массы кетона возрастает положительное отклонение растворов систем от закона Рауля ($\Delta G > 0$) (рис. 3).

Для системы изобутанол — диметилкетон в интервале концентраций 0—0,6 мол. долей изобутанола наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, а в интервале 0,6—1 мол. долей изобутанола — положительные отклонения. Это может быть объяснено образованием ассоциатов молекулами изобутанола, образующих водородные связи [7]. Образование ассоциатов молекулами изобутанола облегчает переход молекул кетона в паровую фазу, что приводит к положительным отклонениям от закона Рауля. Увеличение размеров молекул метилэтилкетона (для системы изобутанол — метилэтилкетон) затрудняет их внедрение в ассоциаты молекул изобутанола, что объясняет большее положительное отклонение системы от закона Рауля. Экстремум на изотермах $G^E = f(x)$ также смещен в область большего содержания изобутанола, молекулы которого способны образовывать водородные связи. Предполагают, что энтальпия испарения (H^E) характеризует межмолекулярные взаимодействия в растворах [7]. Значения H^E рассчитывали по данным о температурной зависимости коэффициентов активности растворов систем по уравнению:

$$H^E = -RT^2 \left[x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{x_2} + (1 - x_1) \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{x_1} \right], \quad (2)$$

где γ_1, γ_2 — коэффициенты активности изобутанола и кетона соответственно, x_1 — мольная доля изобутанола в смеси, R — газовая постоянная. Точность расчета $H^E \approx \pm 1$ Дж/моль. В растворах систем наблюдаются экзотермические эффекты смешения, величина которых уменьшается с возрастанием молярной массы кетона в смеси (рис. 4).

Значения избыточной «связанной энергии» растворов систем, рассчитанные по уравнению Гиббса, также уменьшаются ($TS^E < 0$) с увеличением молекулярной массы кетона (рис. 5). В соответствии с общепринятыми воззрениями, уменьшение значений энтропии указывает на возрастание молекулярного порядка в растворах систем [7]. Увеличение размеров молекул метилэтилкетона (для системы изобутанол — метилэтилкетон) затрудняет их внедрение в ассоциаты молекул изобутанола, предотвращая их разрушение. Отметим, что изотермы $H^E = f(x)$ симбатно повторяют ход изотерм $TS^E = f(x)$ (рис. 2, 3), что связано (на наш взгляд) с подобием структур растворов систем [8].

Преобладанием энтальпийной составляющей в уравнении Гиббса над энтропийной ($-\Delta H > -\Delta S$) связано с появлением отрицательных отклонений от закона Рауля в исследуемых системах. Для технических целей предпочтительно описать парожидкостное равновесие уравнением. Это позволяет осуществлять оперативный контроль технологиче-

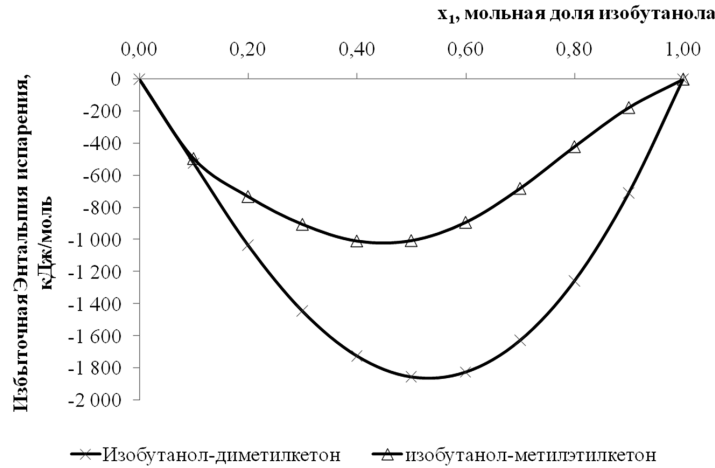


Рис. 4. Зависимость избыточной энтальпии (H^E) от состава растворов систем при 338.15 К

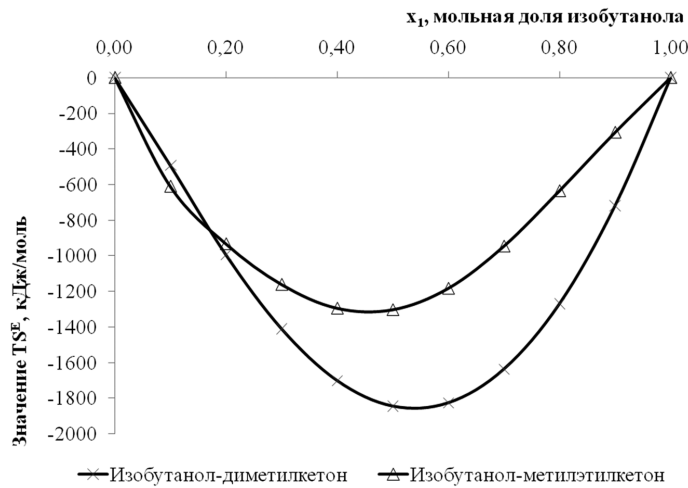


Рис. 5. Зависимость величины TS^E от состава растворов систем при 338.15 К

ских процессов с использованием ЭВМ. Наиболее распространенными моделями локального состава, используемых для описания парожидкостного равновесия многокомпонентных систем, являются уравнения Вильсона (3) и NRTL (4) [1, 6]:

$$\ln \gamma_i = \ln (x_i + x_j \lambda_{ij}) + x_j \left[\frac{\lambda_{ij}}{x_i + x_j \lambda_{ij}} - \frac{\lambda_{ji}}{x_j + x_i \lambda_{ji}} \right], \quad (3)$$

где x_i, x_j — мольные доли компонентов i и j в жидкой фазе, $\lambda_{ij}, \lambda_{ji}$ — коэффициенты уравнения (3).

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\frac{\tau_{ji} G_{ji}^2}{(x_i + x_j G_{ji})^2} + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right], \quad (4)$$

где $\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{ji})/RT$, $\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ij})/RT$, $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$, $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$, (α_{12}) — коэффициент формы, определяющий упорядочение в жидкости. Значения констант в уравнениях (3, 4) находились методом нелинейной регрессии [9], с использованием ЭВМ

и представлены табл. 2.

Оказалось, что вопреки утверждениям автора [12], точность описания равновесия жидкость — пар уравнением Вильсона выше, чем NRTL (табл. 2).

Значения коэффициентов для бинарных систем позволяют рассчитывать парожидкостное равновесие многокомпонентной системы, образованной названными компонентами, с необходимой для технологических целей точностью.

Ранее установлено, что симбатный ход изотерм $H^E = f(x)$ и $TS^E = f(x)$ связан с линейной зависимостью мольных объемов и рефракций растворов систем [10]. Значения мольных рефракций рассчитывались по формуле Лоренц — Лорентца [11] и приведены в табл. 1:

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \times \frac{M}{\rho}, \quad (5)$$

Таблица 2. Коэффициенты уравнений Вильсона и NRTL

Система	Коэффициенты уравнения Вильсона		Среднеквадратичное отклонение R^2
	λ_{ij}	λ_{ji}	
изобутанол — диметилкетон	$\lambda_{ij} = 21.023$	$\lambda_{ji} = 1.6812$	0.0218
изобутанол — метилэтилкетон	$\lambda_{ij} = 13.0728$	$\lambda_{ji} = 1.0117$	0.0384
	Коэффициенты уравнения NRTL		
изобутанол — диметилкетон	$\tau_{ij} = -9.8112$	$\tau_{ji} = -6.2049$	0.0537
изобутанол — метилэтилкетон	$\tau_{ij} = -4.4015$	$\tau_{ji} = -2.8060$	0.1035

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (6)

Система	Температура, К	Коэффициенты уравнения	Величина достоверности аппроксимации R^2
изобутанол — диметилкетон	318.15	$k_1 = 19.734$ $b_1 = 76.217$	0.9999
—	328.15	$k_1 = 19.622$ $b_1 = 77.333$	0.9997
—	338.15	$k_1 = 19.498$ $b_1 = 78.482$	0.9997
изобутанол — метилэтилкетон	318.15	$k_1 = 3.6143$ $b_1 = 92.336$	0.9998
—	328.15	$k_1 = 3.4944$ $b_1 = 93.460$	0.9998
—	338.15	$k_1 = 3.3946$ $b_1 = 94.585$	0.9997

Таблица 4. Коэффициенты уравнения (7)

Система	Температура, К	Коэффициенты уравнения	Величина достоверности аппроксимации R^2
изобутанол — диметилкетон	338.15	$k_2 = 6.1590$ $b_2 = 16.436$	0.9997
изобутанол — метилэтилкетон	338.15	$k_2 = 1.9293$ $b_2 = 20.718$	0.9992

где n_D — показатель преломления, ρ — плотность раствора, M — молярная масса раствора. Для систем изобутанол — диметилкетон и изобутанол — метилэтилкетон молярные объемы и рефракции растворов линейно зависят от состава систем и описаны уравнениями, соответственно:

$$V_m = k_1 x_1 + b_1, \quad (6);$$

$$R_m = k_2 x_1 + b_2, \quad (7),$$

где k_1, k_2, b_1, b_2 — коэффициенты, x_1 — молярная доля изобутанола. Коэффициенты для уравнений (6) и (7) приведены в табл. 3 и 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Положительные отклонения парожидкостного равновесия систем от стандарта идеального раствора связаны с определяющей ролью энтропии смешения растворов. Возрастание молярной массы

кетона (размеров его молекул) в гомологическом ряду усиливает влияние энтропийного фактора, увеличивая отклонение парожидкостного равновесия систем от закона Рауля. Экзотермические эффекты смешения, возникающие в растворах, изменяются симбатно со значениями энтропии, что может быть объяснено идентичностью механизма структурирования растворов. Линейная зависимость мольного объема и рефракций растворов от состава систем также связана с идентичностью механизма структурирования растворов систем. Фазовые равновесия систем описаны уравнениями, что позволяет осуществлять оперативный контроль производственных процессов получения изобутанола и кетонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морачевский А. Г. и др. Термодинамика равновесия жидкость-пар. Л.: Химия, 1989. 344 с.
2. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза. Изд. 2-е. М.: Химия, 1975. 532 с.
3. Органикум. Практикум по органической химии. М.: Мир, 1979. Ч. 1, 2.
4. National Institute of Standards and Technology (NIST) . Search for Species Data by Chemical Formula. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>
5. Сунцов Ю. К. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 625—630.
6. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х частях. М.: «Мир», 1989.
7. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
8. Скрышевский А. Структурный анализ жидкостей. М.: Высшая школа, 1971. 254 с.
9. Эберт Л., Эдерер Х. Компьютеры. Применение в химии. М.: Мир, 1988. 284 с.
10. Сунцов Ю. К., Рябова В. К. // Журн. Вестн. Воронеж. Гос. Универ. 2003. № 2. С. 76—80.
11. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л: ГН-ТИХЛ, 1960. С. 59.
12. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч.1. Пер. с англ. М.:Мир, 1989. 304 с.

Власов Максим Владимирович — аспирант кафедры физической и коллоидной химии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (908) 1322212, e-mail: fatemax@list.ru

Сунцов Юрий Константинович — д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (473) 2553471, e-mail: physchem@vgta.vrn.ru

Vlasov Maksim V. — the post-graduate student of faculty physical and colloid chemistry, Voronezh State Technology Academy; tel.: (908) 1322212, e-mail: fatemax@list.ru

Suntsov Jury K. — grand PhD (chemical sciences), professor, Voronezh State Technological Academy; tel.: (473) 255-3471, e-mail: physchem@vgta.vrn.ru