

## РІВНОВАГА РІДИНА-ПАРА У СИСТЕМІ МЕТАКРИЛОВА КИСЛОТА-ГЕПТАН ЗА АТМОСФЕРНОГО ТИСКУ

© Сергєєв В.В., Кос Ю.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я., 2010

На модифікованому ебуліометрі Свентославського досліджено рівновагу між рідиною та парою у бінарній системі метакрилова кислота–гептан. На основі експериментальних даних побудовано діаграму кипіння системи за атмосферного тиску та розраховано коефіцієнти активності компонентів.

The vapor-liquid equilibrium for binary system methacrylic acid – heptan has been investigated by ebulliometric methods. The results of experiment have draw diagram of boiling for binary system at atmospheric pressure and calculated activity coefficient of components.

**Постановка проблеми.** Кислоти акрилового ряду і їх ефіри широко застосовуються у виробництві полімерів з різними експлуатаційними властивостями. Дослідження рівноваги рідина-пара для систем, що містять метакрилову кислоту (МАК), дасть змогу оптимізувати процеси розділення, що необхідно для виробництва якісних полімерів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Раніше було опубліковано багато робіт [1–4] присвячених рівновазі рідина-пара для систем що містять метакрилову кислоту. Автори [1] досліджували на циркуляційному приладі конструкції Бушмакіна рівновагу рідина-пара бінарних систем метакрилової кислоти з оцтовою кислотою, ацетоном, метакролеїном, ізопропілбензолом та гептаном. Крім того, в літературі наведено дані рівноваги рідина-пара в системах метакрилова кислота–метанол [2], та метакрилова кислота-вода [3].

**Мета роботи**– створити базу надійних термодинамічних характеристик для сполук акрилового ряду.

**Експериментальна частина.** Вихідні речовини виробництва фірми MERK (Німеччина) додатково очищали багатократною перегонкою, а МАК-перегонкою і перекристалізацією. Вміст домішок в очищених речовинах не перевищував 0,2 % мас. Дослідження проводили на модифікованому ебуліометрі Свентославського [5] з циркуляцією парової фази і об'ємом куба 10 мл. Температуру кипіння вимірювали ртутним термометром з точністю 0,25 К, склад рівноважних фаз визначали хроматографічно, використовуючи наперед побудовану калібрувальну криву. Надійність роботи установки перевірена серією дослідів з дослідження рівноваги рідина-пара для системи бутанол–бензол. Одержані дані рівноваги рідина-пара відрізнялися від літературних [6] не більше ніж на похибку експерименту. Для проведення експериментів готували серію розчинів з концентрацією 20–80 % мол. Оскільки метакрилова кислота схильна до полімеризації, особливо за підвищених температур, – перед проведенням експерименту у розчини додавали інгібітор CuCl (до 0,1% мол.), вплив такої кількості інгібітора на стан рівноваги в системі не перевищував похибки експерименту. Дослідження проводили за атмосферного тиску, який для різних дослідів дещо

відрізнявся. Для узгодження отриманих результатів та побудови діаграми кипіння значення температури кипіння перераховували з тиску, за якого проводився експеримент, на 101,3 кПа, за допомогою температурної залежності тиску насиченої пари чистих компонентів розчину та за відсотковим співвідношенням у рідкій фазі за рівнянням 1:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2} \quad (1)$$

У табл. 1 подано результат вивчення рівноваги між рідиною та парою у системі гептан–метакрилова кислота, де:

x – вміст гептану у рідкій фазі, %, моль;

y – вміст гептану у газовій фазі, %, моль;

T<sub>експ.</sub> – експериментально визначена температура кипіння розчину, К;

T<sub>101,3</sub> – температура кипіння розчину, перерахована на тиск 101,3 кПа.

Таблиця 1

**Експериментальні дані рівноваги рідина–пара системи гептан–метакрилова кислота**

x, мол.%	T <sub>експ.</sub> , К	T <sub>101,3</sub> , К	x, мол.%	T <sub>експ.</sub> , К	T <sub>101,3</sub> , К
Лінія рідини					
100,0	371,5	371,5	42,6	382,5	383,2
83,0	374,9	375,7	32,6	387,6	388,3
82,1	374,8	375,6	26,0	391,6	392,3
80,1	374,1	374,9	22,0	395,5	396,2
80,0	375,4	376,2	20,0	398,2	398,9
73,4	374,7	375,4	20,0	397,1	397,8
68,3	376,4	377,1	18,1	400,2	400,9
68,1	376,4	377,1	11,4	406,6	407,3
62,3	377,2	377,9	11,3	407,0	407,7
42,8	382,0	382,7	11,3	407,1	407,8
42,6	382,3	383,0	0,0	434,2	434,2
Лінія пари					
100,0	371,5	371,5	65,3	404,4	405,1
94,6	374,6	375,4	65,1	403,5	404,3
94,2	377,5	378,3	62,0	406,4	407,1
94,0	376,8	377,6	60,7	406,5	407,3
94,0	376,5	377,3	46,0	415,8	416,5
90,0	381,3	382,1	42,1	418,2	418,9
89,6	381,9	382,7	42,0	416,9	417,6
84,1	387,5	388,3	42,0	417,1	417,8
65,9	402,5	403,2	0,0	434,8	434,8

За відбору проб для аналізу складу фаз виникають неминучі складнощі, пов'язані з порушенням стану рівноваги. Під час зовнішнього втручання рівноважна система реагує згідно з першим законом Коновалова: після відбору проби з кубової рідини (збагаченої важкокиплячим компонентом) температура системи падає, і навпаки, – після забору частини дистилату (збагаченого легкокиплячим компонентом) температура кипіння системи збільшується. Фактично одночасно відбирати пробу для визначення складу обох рівноважних фаз є доволі складно – тому аналіз фази проводили у довільній послідовності, фіксуючи температуру, яка при цьому встановилась.

За безпосереднього визначення складу рідкої і парової фази виникає проблема перевірки взаємної узгодженості експериментальних даних. Незначний зсув рівноваги, що спостерігався у системі під час відбору проби, не дає можливості проаналізувати склад пари і розчину за однієї температури. Такі дані є важливими не лише під час перевірки отриманих результатів на термодинамічну узгодженість, а також необхідні під час технологічних розрахунків. Тому для

одержання ізотермічних характеристик рівноваги рідина-пара експериментальні значення на лінії рідини та пари апроксимували поліномами виду:

$$T = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4, \quad (2)$$

де  $T$  – температура, К;  $a_n$  – коефіцієнти полінома;  $x$  – вміст гептану, %, мол.

Коефіцієнти апроксимаційних поліномів, що описують лінії рідини та пари на діаграмі кипіння системи гептан–метакрилова кислота, наведено у табл. 2.

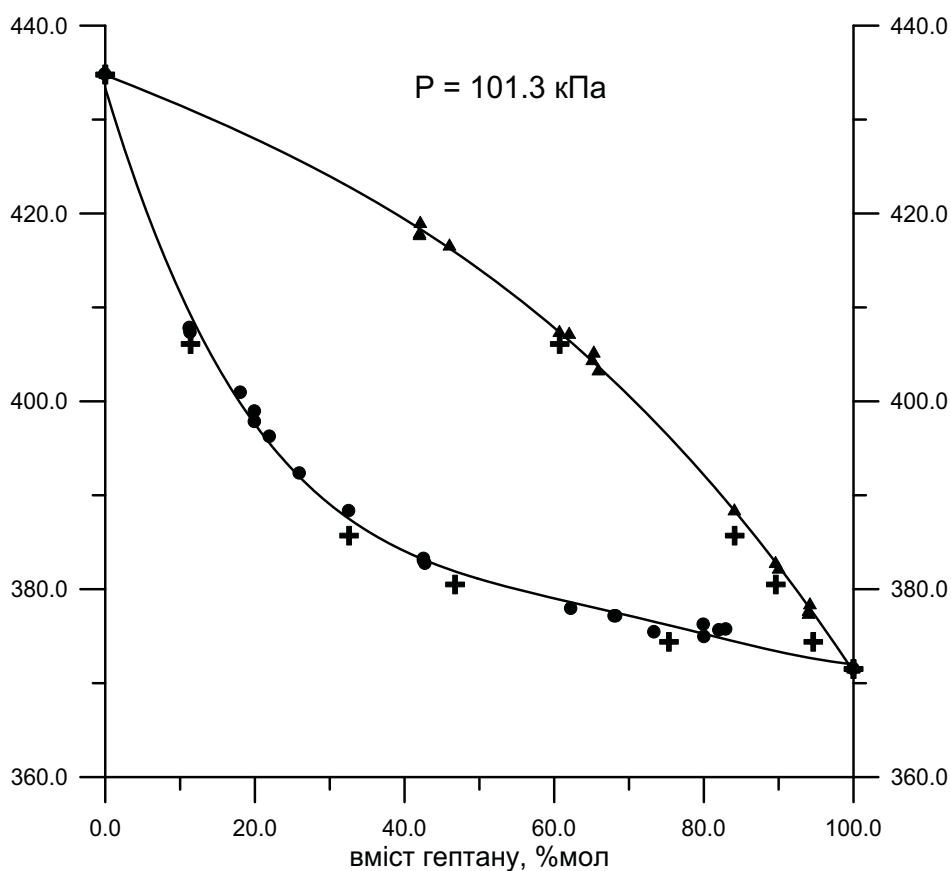
Таблиця 2

**Коефіцієнти поліномів,  
що описують лінії рідини та пари**

	$a_0$	$a_1$	$a_2 \cdot 10^{-4}$	$a_3 \cdot 10^{-4}$	$a_4 \cdot 10^{-6}$	$Sn, K$
Лінія рідини	433,3	-2,657	525,4	-4,911	1,701	0,97
Лінія пари	434,75	-0,3213	-6,022	-0.2518	0	0,63

Ступінь полінома вибирали, враховуючи середнє квадратичне відхилення  $Sn$  між експериментальними точками та значеннями, розрахованими за поліномом. Вважали, що за значення відхилення, співмірного з похибкою експерименту поліном добре описує експериментальні точки. Така процедура також бажана для зменшення ролі випадкових похибок вимірювання під час виявлення загальної залежності [7].

На рисунку показано графічну інтерпретацію рівноважних характеристик у вигляді ізобаричної діаграми кипіння за атмосферного тиску. На діаграмі (●) позначені точки кипіння, (▲) – точки конденсації, лініями позначені значення, розраховані за поліномами. Також на діаграмі кипіння поставлені точки (+) одержані авторами [1], збіги в межах похибки експерименту експериментальних даних свідчить про їх достовірність та термодинамічну узгодженість.



Діаграма кипіння системи гептан–метакрилова кислота за  $P=101,3$  кПа

За допомогою розрахованих за поліномами даних про рівновагу рідина-пара ми розрахували значення коефіцієнтів активності для дослідженої системи

Таблиця 3

**Значення коефіцієнтів активності компонентів системи.**

x, % мол	y, % мол	T, К	$\square_1$	$\square_2$
0	0	433,20	-	1
10,0	54,2	411,51	1,5556	1,0918
20,0	73,8	397,52	1,5480	1,2062
30,0	83,4	388,99	1,4906	1,2358
40,0	88,4	384,01	1,3754	1,2381
50,0	91,3	381,04	1,2429	1,2715
60,0	93,2	378,99	1,1263	1,3587
70,0	94,9	377,15	1,0407	1,4823
80,0	96,8	375,01	0,9934	1,5448
90,0	98,2	373,29	0,9470	1,8031
100	100	371,60	1	-

**Висновки.** Одержані експериментальні дані рівноваги рідина-пара дали змогу побудувати діаграму кипіння системи метакрилова кислота-гептан за атмосферного тиску. На основі цих даних розраховані коефіцієнти активності компонентів системи. За допомогою одержаних даних та розрахованих коефіцієнтів активності можна розраховувати процеси розділення дослідженої системи та прогнозувати реакційну поведінку компонентів системи.

1. Чубаров Г.А., Данов С.М., Балашов А.Л. Равновесие жидкость-пар в бинарных системах, содержащих метакриловую кислоту // Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкасы 10.03.89, N259-хп89. – 9 с.
2. Чубаров Г.А., Данов С.М., Ефремов Р.В. Равновесие жидкость-пар в системах вода-метил-акриловая кислота и метилметакрилат-метилакриловая кислота // Журнал прикладной химии. – 1974. – Т.47, №9. – С. 2130
3. Фролов А.Ф., Логинова М.А., Сапрыкина А.В., Кондакова А.Б. Равновесие жидкость-пар в системе вода-метакриловая кислота // Журнал физической химии. – №10. – 2282(1962)
4. Сергеев В.В., Кос Ю.В., ВанЧин-Сян. Рівновага рідина-пара в системі метакрилова кислота-бензол // Вісник Нац. ун-ту „Львівська політехніка” „Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. – №590. – С.64–67.
5. Свентославский В.В. Азеотропия и полиазеотропия / [Пер. з англ. А. Мозжухина]. – М.: Химия, 1968. – 232 с.
6. Равновесие между жидкостью и паром: Справочное пособие: В 2 т. / [Сост. В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров; ред. М.Н. Кондратьева]. – М.-Л.: Наука, 1966.
7. Сергеев В.В. Термодинамічні властивості алкілакролейнів та рівновага рідина-пара в розчинах акрилових сполук: Автореф. ...канд. хім. наук: 02.00.04 “Фізична хімія”. – Львів, 1997. – 18 с.