

УДК 544.344

В.В. Сергеев, Чан Ван Тхань, Ю.Я. Ван-Чин-Сян

РІВНОВАГА РІДИНА–ПАРА В СИСТЕМІ ІЗО-БУТИЛМЕТАКРИЛАТ–ГЕКСАН ЗА АТМОСФЕРНОГО ТИСКУ

Національний університет „Львівська політехніка”

На модифікованому ебуліометрі Свентославського досліджено рівновагу між рідиною та парою в бінарній системі ізо-бутилметакрилат–гексан. На основі експериментальних даних розраховані коефіцієнти апроксимаційних поліномів лінії рідини та пари. Побудована діаграма кипіння системи за атмосферного тиску.

Кислоти акрилового ряду та їх естери знайшли широке застосування у виробництві полімерів з різними експлуатаційними властивостями. Їх використовують при виробництві лаків, емульсій та герметиків, органічного скла, коагулянтів, композитних мембран, мономерних клеїв, у стоматології, косметології, а також як складову оптичних волокон, носіїв інформації, широкоформатних екранів. Тому існує необхідність в одержанні високочистих естерів кислот акрилового ряду. Для підвищення якості готових виробів висуваються відповідні вимоги і до якості сировини. Дослідження рівноваги рідина–пара для систем що містять ізо-бутилметакрилат дозволить оптимізувати процеси розділення для цих систем, що необхідно для виробництва якісних полімерів.

Експериментальна частина

Для здійснення досліджень використовували вихідні речовини виробництва фірми MERK (Німеччина), які додатково очищалися багатократною перегонкою. Вміст домішок в очищених речовинах не перевищував 0,2 мас.%. Дослі-

дження здійснювали на модифікованому ебуліометрі Свентославського [1] 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 залежності співвідношення висот хроматографічних піків від концентрації. Надійність роботи установки перевірена серією дослідів з дослідження рівноваги рідина–пара для системи н-бутанол–бензен. Отримані дані рівноваги рідина–пара відрізнялися від літературних [2] не більше ніж на похибку експерименту.

Для виконання дослідів попередньо готували серію розчинів з концентрацією 20–80% мол. Ізо-бутилметакрилат схильний до полімеризації, особливо при підвищених температурах, тому перед здійсненням експерименту у розчини додавали інгібітор – гідрохінон (в кількості до 0,1 мас.%), що не могло суттєво вплинути на отримані результати.

Результати та їх обговорення

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. Розрахунок проводили з використанням температурної залежності тиску насиченої пари компонентів розчину та значення їх концентрації у рідкій фазі [3].

У табл. 1 надано експериментально визначені та перераховані на тиск 101,3 кПа темпера-

Таблиця 1

Експериментальні дані рівноваги рідина–пара в системі гексан–ізо-бутилметакрилат

Лінія рідини					
x, мол. %	T _{екс} , К	T _{нтк} , К	x, мол. %	T _{екс} , К	T _{нтк} , К
Серія I (P=99,1 кПа)			Серія III (P=98,9 кПа)		
0,8	423,2	424,3	39,4	358,7	359,4
1,1	422,2	423,2	39,5	358,7	359,4
1,4	421,2	422,2	39,6	359,2	359,9
1,4	422,2	423,2	40,2	359,2	359,9
Серія II (P=99,0 кПа)			40,4	359,2	359,9
5,5	406,2	407,2	41,9	358,2	358,9
5,6	406,2	407,2	42,8	359,2	359,9
5,7	408,7	410,2	Серія V (P=98,6 кПа)		
5,8	406,2	407,2	81,3	344,7	345,5
6,0	407,2	408,7	81,7	344,7	345,5
6,5	405,2	406,6	82,2	344,7	345,5
6,7	402,7	404,1	83,2	344,2	345,0
7,2	405,7	406,7	83,5	344,2	345,0
7,3	403,2	404,6	83,5	344,2	345,0
Серія IV (P=98,0 кПа)			84,9	343,7	344,5
52,1	353,2	354,2			
52,1	353,2	354,2	100,0	–	341,8[3]
52,5	353,2	354,2	0,0	–	428,4[3]
Лінія пари					
y, мол. %	T _{екс} , К	T _{нтк} , К	y, мол. %	T _{екс} , К	T _{нтк} , К
Серія I (P=99,1 кПа)			Серія III (P=98,9 кПа)		
9,7	425,7	426,8	82,7	387,2	388,5
13,1	424,2	425,3	84,4	385,7	387,0
14,0	424,2	425,3	85,0	379,7	381,0
14,7	424,2	425,3	88,2	368,2	369,4
15,0	424,2	425,3	88,8	366,2	367,4
16,7	422,7	423,8	88,8	371,2	372,4
18,0	425,2	425,3	89,0	374,7	375,9
Серія II (P=99,0 кПа)			89,7	370,7	371,9
20,4	420,7	421,8	90,9	366,2	367,4
22,5	420,7	421,8	Серія IV (P=98,6 кПа)		
31,8	419,2	420,3	95,6	350,2	351,2
35,6	419,2	420,3	96,3	352,7	353,6
36,1	419,2	420,3	96,4	352,7	353,6
37,1	418,2	419,3	96,5	352,7	353,6
48,2	415,7	416,8	97,8	347,2	348,0
48,9	415,2	416,2	100,0	–	341,8[3]
			0,0	–	428,4[3]

тури кипіння і конденсації для системи ізо-бутилметакрилат–гексан, де: x – вміст гексану у рідкій фазі, %, моль; y – вміст гексану у газовій фазі, %, моль; T_{екс} – експериментально визначена температура кипіння(конденсації) розчину, для тиску вказаного у дужках; T_{нтк} – температура кипіння(конденсації) розчину за тиску 101,3 кПа.

При відборі проб для аналізу складу фаз відбулося незначне порушення стану рівноваги. При відборі проби з кубової рідини (збагаченої важкокиплячим компонентом) температура кипіння системи зменшувалася, і навпаки – після забирання частини дистилату (збагаченого легкокиплячим компонентом) температура кипіння системи збільшувалася. Одночасно відбирати пробу для визначення складу обох рівноважних фаз є доволі складно – тому аналіз фаз виконували послідовно, фіксуючи температуру кипіння, яка при цьому встановилася.

При безпосередньому визначенні 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 при одній температурі. Такі дані є важливими не лише при перевірці отриманих результатів на термодинамічну узгодженість, а також необхідні при технологічних розрахунках. Тому для отримання ізотермічних характеристик рівноваги рідина–пара експериментальні значення на лініях рідини та пари апроксимували поліномами вигляду:

$$T = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 + a_5x^5,$$

де T – температура, К; a_i – коефіцієнти поліному; x – вміст гексану, мол. %.

Коефіцієнти апроксимаційних поліномів, що описують лінії рідини та пари на діаграмі кипіння системи гексан–ізо-бутилметакрилат наведені у табл. 2.

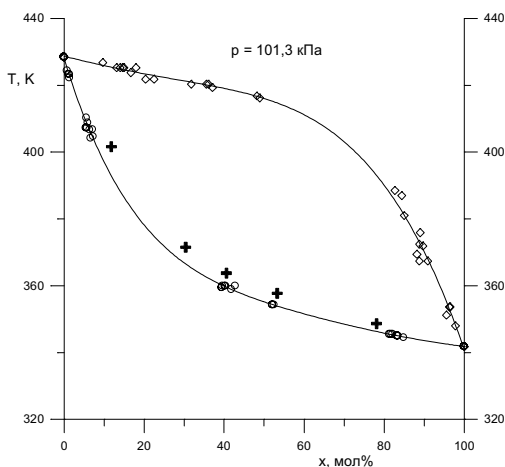
Ступінь поліному вибирали, виходячи з середнього квадратичного відхилення S_n між експериментальними точками та значеннями, розрахованими за поліномом. Вважали, що при значенні відхилення, співмірному з похибкою експерименту поліном добре описує експериментальні точки. Така процедура також є корисною для виявлення випадкових похибок вимірювання [1].

На рисунку надано діаграму кипіння дослідженої системи за атмосферного тиску. На діаграмі позначені точки кипіння та конденсації дослідженої системи, лініями позначені значення розраховані за поліномами. Також на діаграмі кипіння поставлені точки отримані тензіметричним методом [4], співпадіння даних отрима-

Коефіцієнти поліномів, що описують лінії рідини та пари

	a_0	a_1	$a_2 \cdot 10^2$	$a_3 \cdot 10^4$	$a_4 \cdot 10^6$	$a_5 \cdot 10^8$	Sn, K
Лінія рідини	428,0	-3,8829	9,00020	-11,5750	7,5393	-1,9432	0,86
Лінія пари	428,7	-0,2904	0,05496	0,7237	-1,3650	-	1,95

них різними методами експериментальних даних свідчить про їх достовірність та відсутність систематичних похибок у наших дослідженнях. Деяка розбіжність між даними отриманими різними методами при збільшенні температури виникає в наслідок того, що тензиметричні дослідження виконувались при температурах 295–360 К, а ебуліометричні при 360–410 К тому розбіжність між даними є наслідком неспівпадання температурних інтервалів і екстраполяції даних з одного температурного інтервалу в інший.



Діаграма кипіння системи гексан–ізо-бутилметакрилат:
 \circ – точки лінії рідини (точки кипіння); \square – точки лінії пари (точки конденсації); $+$ – точки лінії рідини отримані тензиметричним методом

Висновки

Отримані експериментальні дані рівноваги рідина–пара дозволили побудувати діаграму кипіння системи ізо-бутилметакрилат–гексан за атмосферного тиску та розрахувати коефіцієнти поліномів, що описують лінію рідини і лінію пари. Отримана діаграма кипіння дає можливість оптимізувати процеси розділення дослідженої системи, що необхідно для одержання чистих індивідуальних сполук.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Сергеев В.В.* Термодинамічні властивості алкіларолеїнів та рівновага рідина–пара в розчинах акрилових сполук: Автореф. дис...канд. хім. наук: 02.00.04 / Львівск. держ. ун-т. – Львів, 1997. – 16 с.
2. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром: справочное пособие в 2 т. / Ред. Кондратьева М.Н. – М.-Л.: Наука, 1966. – 250 с.
3. *Сергеев В.В.* Хімічна термодинаміка сполук акрилового ряду: Автореф. дис...д-ра. хім. наук: 02.00.04 / Львівск. нац. ун-т. – Львів, 2013. – 33 с.
4. *Термодинамічні властивості кисневмісних органічних сполук / Ван-Чин-Сян Ю.Я., Собечко І.Б., Дібрівний В.М. та ін. – Довідник. – Львів: Вид-во нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2012. – 141 с.*

Надійшла до редакції 2.01.2014