ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 3, с. 471–475

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ, ОБРАЗОВАННЫХ *Н*-СПИРТАМИ И *Н*-АЛКИЛЭТАНОАТАМИ

© 2019 г. Ю. К. Сунцов[a,*], Г. Ю. Харченко[a], С. И. Алферова[a]

[a] *Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия*

**e-mail:jsyntsov@mail.ru*

Поступила в редакцию 27.04.2018 г.

Методом эбулиометрии при различных давлениях измерены температуры кипения растворов трехкомпонентных систем, образованных этанолом, *н*-пропанолом, *н*-бутанолом и сложными эфирами этановой кислоты. С использованием уравнений Вильсона и NRTL рассчитаны коэффициенты активности компонентов растворов. Результаты расчетов проверены экспериментально.

Ключевые слова: фазовые равновесия жидкость–пар, уравнения Вильсона и NRTL

DOI: 10.1134/S0044453719030208

При производстве *н*-спиртов и сложных эфиров этановой кислоты необходимо решать задачи по ректификации растворов многокомпонентных систем [1]. Увеличение числа компонентов резко увеличивает объем и сложность исследований равновесия жидкость–пар. В связи с этим понятна актуальность расчета равновесий жидкость–пар многокомпонентных систем по данным о составляющих их бинарных системах. Одними из наиболее распространенных моделей локального состава, используемых для расчета парожидкостного равновесия многокомпонентных систем, являются уравнения Вильсона и NRTL, (Non Random Two Liquid equation) [2]:

$$\ln\gamma_i = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^{n} x_j\lambda_{ij}\right) - \sum_{k=1}^{n}\left[x_k\lambda_{ki}\Big/\sum_{j=1}^{n} x_j\lambda_{kj}\right], \quad (1)$$

где λ_{ij} и др. – параметры парных взаимодействий и

$$\ln\gamma_i = \sum_{j=1}^{n}\tau_{ji}G_{ji}x_j\Big/\sum_{k=1}^{n}x_kG_{ki} + \sum_{j=1}^{n}\left(x_jG_{ij}\Big/\sum_{k=1}^{n}x_kG_{kj}\right)\left(\tau_{ij} - \sum_{l=1}^{n}x_i\tau_{ij}G_{ij}\Big/\sum_{k=1}^{n}G_{kj}x_k\right), \quad (2)$$

где: $\tau_{ij} = C_{ij}/(RT)$; $C_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$; $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$; $G_{ii} = G_{jj} = 1$; $g_{ij} = g_{ji}$; $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$ и для всех i справедливо $a_{ii} = \tau_{ii} = C_{ii} = 0$; g_{ij} – переменные, характеризующие энергию взаимодействия пар i–j; g_{jj} – взаимодействие пар j–j; α_{ij} – параметр, характеризующий степень упорядоченности распределения молекул в растворе. Для растворов многокомпонентной системы достаточно знать только параметры парных взаимодействий, которые определяются по экспериментальным данным для бинарных систем [2]. Ранее были изучены равновесия жидкость–пар бинарных систем, образованных алифатическими спиртами и сложными эфирами органических кислот [3–7]. Значения параметров в уравнениях Вильсона и NRTL для бинарных систем рассчитывались методом нелинейной регрессии [8], представлены в табл 1.

На основе данных табл. 1 по уравнениям (1), (2) рассчитаны коэффициенты активности компонентов растворов: этанол – *н*-бутилэтаноат – *н*-пентилэтаноат; *н*-пропанол – *н*-бутилэтаноат – *н*-пентилэтаноат; этанол – метилэтаноат – этилэтаноат (табл. 2–4). Растворы этих систем часто встречаются при производстве спиртов и сложных эфиров этановой кислоты [1]. Исходные смеси готовились из реактивов марки “х.ч.”, обезвоженных по методикам [9] и ректифицированных (без доступа воздуха) на колонне “у.ч.в.”. Константы очищенных веществ удовлетворительно совпадали с данными [10]. Температуры кипения растворов (T) измерялись эбулиометрическим методом с использованием платинового термометра сопротивления с точностью ±0.05 K. Давление насыщенного пара растворов (P) измерялось ртутным манометром, с использованием катетометра В-630, с точностью ±6.66 Па. Постоянство давления в эбулиометрах поддерживалось изодромным регулятором с отрицательной обратной связью с точностью ±6.66 Па [3]. Известно, что давление насыщенного пара растворов является наиболее чувствительным критерием точности расчетов фазовых равновесий жидкость–пар [2]. Экспериментальные данные и результаты расчетов давления насыщенного пара растворов с ис-

Таблица 1. Коэффициенты бинарного взаимодействия в уравнениях Вильсона и NRTL, рассчитанные на основе данных о равновесиях жидкость–пар при 333 K

№	Название системы	Вильсона		NRTL		
		λ_{12}	λ_{21}	τ_{12}	τ_{21}	α_{12}
1	Этанол–метилэтаноат	1.0217	0.3843	0.8653	0.0579	0.6100
2	Этанол–этилэтаноат	1.1634	0.3478	0.8082	0.0893	0.4136
3	*н*-Пропанол–*н*-бутилэтаноат	0.554	0.6619	0.6309	0.2099	0.1843
4	*н*-Пропанол–*н*-пентилэтаноат	0.7009	0.4971	0.6922	0.1534	0.2279
5	*н*-Бутанол–*н*-бутилэтаноат	0.8417	0.7853	1.2273	0.0995	0.6437
6	*н*-Бутанол–*н*-пентилэтаноат	1.2784	0.3753	0.7786	0.4156	0.5790
7	Этанол–*н*-пропанол	1.2733	0.5717	0.3538	–0.1624	0.5922
8	Этанол–*н*-бутанол	1.1110	0.4614	0.1800	–0.405	0.4108
9	*н*-Пропанол–*н*-бутанол	1.1432	0.5018	0.2366	–0.5554	0.3835
10	Метилэтаноат–этилэтаноат	0.5947	1.2385	–0.6750	0.9541	0.2251
11	Метилэтаноат–*н*-бутилэтаноат	0.7757	1.0220	–0.2718	0.5030	0.1691
12	Метилэтаноат–*н*-пентилэтаноат	1.4612	0.4697	–1.0126	1.2410	0.0012
13	Этилэтаноат–*н*-бутилэтаноат	0.7359	1.3584	–1.9355	1.7305	0.6576
14	Этилэтаноат–*н*-пентилэтаноат	1.2925	0.7737	–0.3205	0.2889	0.0938
15	*н*-Бутилэтаноат–*н*-пентилэтаноат	0.7365	1.3573	–0.7838	0.7300	0.1758

Примечание. Коэффициенты ориентированы на первый компонент бинарной системы.

пользованием уравнений (1), (2) приведены в табл. 2–4.

Анализом данных табл. 2–4 установлено, что значения коэффициента активности *н*-спирта, рассчитанные по моделям Вильсона (1) и NRTL (2), возрастают с уменьшением его концентрации в растворах:

1) так для растворов системы этанол (I) – метилэтаноат(II) – этилэтаноат (III) имеем при $x_1 = 0.8379$, $\gamma_1 = 1.0314$ – возрастает до $\gamma_1 = 1.5141$ при $x_1 = 0.1581$;

2) для системы *н*-пропанол (I) – бутилэтаноат(II) – *н*-пентилэтаноат(III) имеем при $x_1 = 0.8266$, $\gamma_1 = 1.0289$ – возрастает до $\gamma_1 = 2.2247$ при $x_1 = 0.0600$;

3) для системы *н*-бутанол (I) – *н*-бутилэтаноат (II) – *н*-пентилэтаноат(III) имеем при $x_1 = 0.9061$, $\gamma_1 = 1.0077$ – возрастает до $\gamma_1 = 1.4142$ при $x_1 = 0.0524$.

Аналогичные изменения значений коэффициентов активности компонентов в растворах систем наблюдаются для метилэтаноат, этилэтаноат, *н*-бутилэтаноат и *н*-пентилэтаноат. При уменьшении концентрации компонента (метилэтаноата, этилэтаноата, *н*-бутилэтаноата и *н*-пентилэтаноата) в растворах систем значения их коэффициентов активности возрастают (таб. 2–4). Отметим, что для растворов этанол(I) – метилэтаноат(II) – этилэтаноат(III) содержащих метилэтаноат(II) и этилэтаноат(III) в близких концентрациях, наблюдается доминирование значений коэффициента активности метилэтаноата (табл. 2). В случае растворов систем *н*-пропанол(I)–*н*-бутилэтаноат(II)–*н*- пентилэтаноат(III) и бутанол(I) – *н*-бутилэтаноат(II) – *н*-пентилэтаноат (III) содержащих *н*-бутилэтаноат и *н*-пентилэтаноат в близких концентрациях значения коэффициентов активности для сложных эфиров находятся на одном уровне (табл. 3, 4).

С увеличением молярной массы (размеров молекул) *н*-спирта и сложного эфира значения коэффициента активности *н*-спирта в растворах возрастают:

1) так для системы этанол (I) – метилэтаноат(II) – этилэтаноат (III) имеем при $x_1 = 0.2725$, $\gamma_1 = 1.3883$;

2) для системы *н*-пропанол (I) – бутилэтаноат(II) – *н*-пентилэтаноат(III) имеем при $x_1 = 0.2721$, $\gamma_1 = 1.5866$.

Таблица 2. Коэффициенты активности и давление насыщенного пара растворов этанол (I) – метилэтаноат(II) – *н*-этилэтаноат (III), рассчитанные по модели Вильсона (1) и NRTL (2); $T = 333$ K

№	*x*, мол. доли			γ			*P*, кПа (Опыт)	*P*, кПа (Расчет)	Уравнение
	I	II	III	I	II	III			
1	0.8379	0.0854	0.0767	1.0314	1.7488	1.6683	517.80	489.00	(1)
								395.10	(2)
2	0.6877	0.1680	0.1443	1.0988	1.4151	1.3626	576.80	556.40	(1)
								428.60	(2)
3	0.4129	0.3076	0.2795	1.2825	1.1507	1.1329	636.50	627.90	(1)
								490.30	(2)
4	0.2792	0.5481	0.1726	1.4207	1.0558	1.1372	737.80	728.10	(1)
								601.70	(2)
5	0.2725	0.1847	0.5428	1.3883	1.1714	1.0485	569.00	558.10	(1)
								455.40	(2)
6	0.1780	0.0931	0.7289	1.4725	1.2266	1.0165	522.90	498.50	(1)
								432.90	(2)
7	0.1581	0.4647	0.3772	1.5141	1.0554	1.0809	679.70	682.50	(1)
								571.60	(2)
8	0.1112	0.7415	0.1473	1.6168	1.0123	1.1471	767.80	787.10	(1)
								683.30	(2)
9	0.1106	0.1114	0.7780	1.5332	1.2132	1.0102	504.50	500.60	(1)
								454.20	(2)
10	0.0525	0.0571	0.8904	1.5919	1.2620	1.0025	469.00	458.20	(1)
								424.20	(2)

Обозначения: *x* – состав раствора, γ – коэффициент активности, остальные обозначения см. в табл. 1

Таблица 3. Коэффициенты активности и давление насыщенного пара растворов системы *н*-пропанол(I)–*н*-бутилэтаноат(II)–*н*-пентилэтаноат(III), рассчитанные по модели Вильсона (1) и NRTL (2); $T = 333$ K

№	*x*, мол. доли			γ			*P*, кПа (Опыт)	*P*, кПа (Расчет)	Уравнение
	I	II	III	I	II	III			
1	0.8266	0.1289	0.0444	1.0289	1.7752	1.8845	158.30	149.60	(1)
								139.60	(2)
2	0.5259	0.2357	0.2384	1.2282	1.2416	1.2608	132.70	130.60	(1)
								113.60	(2)
3	0.4681	0.4245	0.1074	1.2781	1.2122	1.1788	135.30	133.10	(1)
								114.00	(2)
4	0.4668	0.0995	0.4337	1.3052	1.1419	1.2017	118.60	120.00	(1)
								104.20	(2)
5	0.3557	0.3254	0.3189	1.4434	1.1034	1.0997	115.30	116.90	(1)
								99.30	(2)
6	0.2721	0.4809	0.2470	1.5866	1.0668	1.0395	110.20	112.10	(1)
								94.70	(2)
7	0.2703	0.2427	0.487	1.6002	1.042	1.0568	100.90	102.70	(1)
								87.00	(2)
8	0.1530	0.4415	0.4055	1.8679	1.0145	1.0034	90.40	92.30	(1)
								80.50	(2)
9	0.0600	0.8857	0.0543	2.2247	1.004	0.9597	83.20	86.40	(1)
								79.90	(2)
10	0.0595	0.0499	0.8906	2.1479	0.9581	1.0027	51.20	54.80	(1)
								49.40	(2)

Обозначения: *x* – состав раствора, γ – коэффициент активности, остальные обозначения см. в табл. 1.

Таблица 4. Коэффициенты активности и давление насыщенного пара растворов *н*-бутанол(I) – *н*-бутилэтаноат(II) – *н*-пентилэтаноат (III), рассчитанные по модели Вильсона (1) и NRTL (2); $T = 333$ K

№	x, мол. доли			γ			P, кПа (Опыт)	P, кПа (Расчет)	Уравнение
	I	II	III	I	II	III			
1	0.9061	0.0472	0.0468	1.0077	1.3138	1.6439	66.50	63.30	(1)
								61.60	(2)
2	0.7148	0.1463	0.1389	1.0542	1.1348	1.2702	67.00	64.50	(1)
								61.90	(2)
3	0.5208	0.2437	0.2356	1.1258	1.0507	1.1022	68.50	63.70	(1)
								61.20	(2)
4	0.4699	0.1106	0.4195	1.1697	0.9745	1.0843	59.30	57.70	(1)
								56.40	(2)
5	0.2695	0.4828	0.2477	1.2349	1.0176	0.9966	66.80	64.60	(1)
								61.80	(2)
6	0.2671	0.2555	0.4774	1.2556	0.9829	1.0194	57.10	56.00	(1)
								54.20	(2)
7	0.1661	0.1507	0.6832	1.3271	0.9559	1.0086	46.90	48.40	(1)
								47.20	(2)
8	0.1108	0.7890	0.1002	1.3445	1.0054	0.9568	71.10	69.70	(1)
								68.30	(2)
9	0.1104	0.1029	0.7866	1.3683	0.9497	1.0041	42.40	44.40	(1)
								43.50	(2)
10	0.0699	0.8671	0.0630	1.3859	1.0024	0.9544	72.20	70.70	(1)
								70.30	(2)

Обозначения: x – состав раствора, γ – коэффициент активности, остальные обозначения см. в табл. 1.

Дальнейшее увеличение молярной массы (размеров молекул спирта) *н*-бутанола в растворах системы *н*-бутанол(I) – *н*-бутилэтаноат(II) – *н*-пентилэтаноат (III) связано с уменьшением значений его коэффициента активности: при x_1 (*н*-бутанол) = 0.2695, $\gamma_1 = 1.2349$. Ранее, на основании спектральных и рентгенографических исследований установлено наличие водородных связей у молекул *н*-спиртов (энергия ≈30 кДж/моль) [11]. Вероятно, при смешении молекул *н*-спирта с молекулами этилэтаноат, *н*-бутилэтаноат, *н*-пентилэтаноат происходит внедрение молекул сложного эфира в ассоциаты, образованных молекулами спирта. Увеличение молекулярной массы (размеров молекул) сложного эфира усиливает процесс разрушения ассоциатов между молекулами спирта, что уменьшает вклад молекул *н*-спирта в структурировании растворов систем. Для коэффициентов активности компонентов, рассчитанных по модели NRTL, наблюдаются аналогичные зависимости (табл. 2–4). Величина отклонения рассчитанных значений давления ($P_{расч.}$) от соответствующих экспериментальных ($P_{экспер}$) величин для трех компонентных систем составила – по уравнению Вильсона ≈2.5%, – по уравнению NRTL ≈11.9% относительных. Модель Вильсона более точно описывает парожидкостное равновесие трехкомпонентных растворов систем. Полученные результаты расчетов могут быть использованы для дальнейшего совершенствования моделей растворов и методов расчета равновесия жидкость–пар многокомпонентных систем. Эти данные необходимы и для технологических расчетов процессов ректификации в производстве *н*-спиртов и сложных эфиров этановой кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного и нефтехимического синтеза. Изд. 2-е. М.: Химия, 1975. 532 с.
2. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х частях. – М.: Мир, 1989.
3. *Сунцов Ю.К., Куприенко Г.Ю.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 4. С. 378.
4. *Сунцов Ю.К., Харченко Г.Ю., Задорожный В.П.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 131.
5. *Сунцов Ю.К., Харченко Г.Ю.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 951.
6. *Сунцов Ю.К., Горюнов В.А.* // Там же. 2012. Т. 85. № 7. С. 1058.
7. *Сунцов Ю.К., Горюнов В.А., Чуйков А.М., Мещеряков А.В.* // Там же. 2016. Т. 90. № 8. С. 1209.
8. *Эберт Л., Эдерер Х.* Компьютеры. Применение в химии. М.: Мир. 1988. 284 с.
9. *Becker H., Berger W.* u.a. Organikum. VEB Deutscher Verlag der Wissennschaften, Berlin, 1976. 253 c.
10. TCI American Organic Chemical 88/89 Catalog. – Portland.: American Tokyo Kasei, 1988.
11. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.; Belousov V.P., Panov M.Yu. Thermodynamics of Aqueous Solutions of Nonelectrolytes. L. Khimiya. 1983. 532 p. (in Russian).