ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 4, с. 497–502

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.012:013:016.2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМАХ ДИФЕНИЛОКСИД–*н*-ГЕПТАДЕКАН И ДИФЕНИЛ–ДИФЕНИЛОКСИД–*н*-ГЕПТАДЕКАН

© 2019 г. И. Г. Яковлев[a,*], И. К. Гаркушин[a], А. В. Колядо[a]

[a]*Самарский государственный технический университет, Самара, 443100, Россия*

**e-mail: yakovlev.ivan.g@gmail.com*

Поступила в редакцию 19.09.2017 г.

Проведен расчет точек нонвариантных равновесий в системах дифенилоксид–*н*-гептадекан и дифенил–дифенилоксид–*н*-гептадекан методом Шредера–Ле Шателье. По данным расчета было проведено планирование эксперимента и исследование двойной и тройной систем методом ДСК. Определены температуры плавления и составы двойной и тройной эвтектик. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных. Измерены плотность и температура вспышки в открытом тигле.

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия, дифенил, дифенилоксид, н-гептадекан, фазовые равновесия

DOI: 10.1134/S0044453719040319

Условия проведения некоторых высокотемпературных процессов на химических, нефтехимических и других производствах обуславливают невозможность применения прямого нагрева реакционных аппаратов и сопутствующего оборудования. В таком случае для достижения необходимых температур используют высококипящие теплоносители. В роли таких теплоносителей могут выступать индивидуальные органические вещества и их смеси. Для поддержания температуры в диапазоне от 373 до 673 K применяют высококипящие органические соединения, такие как дифенил, дифениловый эфир, нафталин, тетрахлордифенил (арохлор 1428), кремнийорганические соединения, глицерин и др., обладающие низким давлением насыщенных паров [1]. Индивидуальные органические соединения имеют высокие температуры плавления, что приводит к серьезным затруднениям при использовании их в качестве однокомпонентного теплоносителя из-за возможной кристаллизации в теплопередающих контурах химической аппаратуры, что особенно актуально в условиях холодного климата. В связи с этим необходимо предусматривать дополнительный обогрев коммуникаций и аппаратуры. Одним из способов решения проблемы кристаллизации теплоносителя в теплопередающих контурах является применение в качестве теплоносителя двух- и трехкомпонентных смесей органических веществ, обладающих более низкой температурой плавления, чем компоненты, входящие в их состав. На данный момент практическое применение в промышленности нашел двухкомпонентный теплоноситель Даутерм А с температурой плавления около 285.45 K (12.3°C) и плотностью при 298.15 K равной 1056 кг/м^3. Даутерм А представляет собой эвтектический сплав, содержащий 26.5 мас. % дифенила и 73.5 мас. % дифенилоксида (дифениловый эфир) [2].

В настоящее время исследование новых эффективных теплоносителей с более низкой температурой плавления является важной задачей. Введение в теплоноситель Даутерм А третьего компонента, например *н*-алкана, позволит снизить температуру плавления и плотность.

Анализ открытых источников информации выявил отсутствие данных по экспериментальным исследованиям системы дифенилоксид–*н*-гептадекан. Для возможности расчета и дальнейшего изучения трехкомпонентной системы дифенил–дифенилоксид–*н*-гептадекан была изучена система дифенилоксид–*н*-гептадекан и в данной работе приведена экспериментальная фазовая диаграмма.

Кроме температуры плавления и составов эвтектических сплавов для эвтектик изученных систем были исследованы: плотность, энтальпия плавления, температура кипения и температура вспышки в открытом тигле. На основе полученных значений энтальпии плавления была рассчитана энтропия плавления эвтектик.

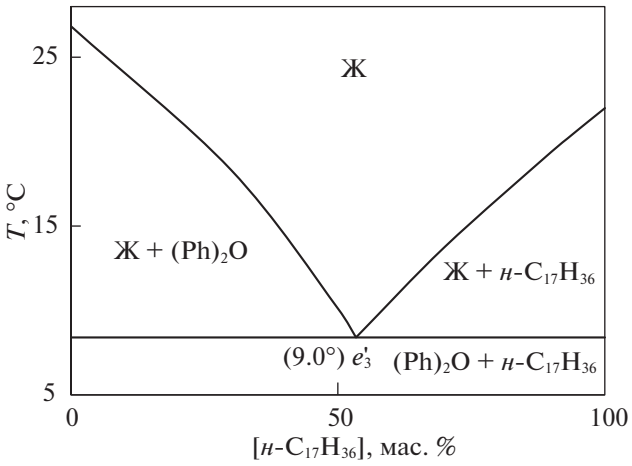

Рис. 1. Расчетная фазовая диаграмма в системе дифенилоксид–*н*-гептадекан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводили с использованием установки на базе среднетемпературного дифференциального сканирующего калориметра теплового потока [3], термостатирование холодных спаев осуществляли с помощью ультратермостата U-10. Точность измерения температуры составляла ±0.25 K, в качестве охлаждающего агента использовали сухой лед. Исследования проводили в диапазоне температур от 233.15 до 343.15 K. Скорость нагрева образцов составляла 4 K/мин. Для исследования использовали образцы массой от 10 до 15 мг. Калибровали установку по реперным веществам [4]. Содержание основного вещества в применяемых реактивах составляло не менее 99 мас. %.

Температуру вспышки определяли в открытом тигле на аппарате ТВО. Температуру измеряли с помощью термометра ТЛ-2 с ценой деления 1 K [5].

Плотность эвтектического состава при 298.15 K определяли пикнометрическим методом в соответствии с требованиями государственного стандарта [6].

Температуру кипения определяли для сплава эвтектического состава, нагревая колбу и регистрируя температуру с помощью термометра с ценой деления 0.5 K.

Для исследования использовали *н*-гептадекан [*н*-$C_{17}H_{36}$] CAS 629-78-7 с содержанием основного вещества 99.0 мас. %, дифениловый эфир [$(Ph)_2O$] CAS 101-84-8 с содержанием основного вещества 99.0 мас. % и дифенил [$(Ph)_2$] CAS 92-52-4 с содержанием основного вещества 99.0 мас. % Исходные вещества заводского изготовления использовали без предварительной очистки.

Все экспериментальные исследования проводили при давлении 0.100 ± 0.002 МПа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет характеристик фазовых равновесий в исследуемых системах осуществляли с помощью уравнений Шредера–Ле Шателье. Коэффициенты активности компонентов в растворе принимали равными 1:

$$\ln x_i = \frac{\Delta_m H_{ij}(T_E - T_{пл,ij})}{RT_{пл,ij}T_E},$$

где x_i – мольная доля компонента; $\Delta_m H_{ij}$ – удельная энтальпия плавления двухкомпонентной эвтектики, Дж/моль; T_E – температура плавления эвтектического состава, K; $T_{пл.\,ij}$ – температура плавления двухкомпонентной эвтектики, K; R – универсальная газовая постоянная, равна 8.314 Дж/(моль K).

Методика построения фазовой диаграммы с использованием уравнения Шредера–Ле Шателье для двухкомпонентных органических систем приведена в работах [7, 8]. Расчет трехкомпонентной системы проводили в два этапа, основываясь на алгоритме расчета двухкомпонентных систем. Первый этап заключался в определении температуры плавления трехкомпонентной эвтектики и соотношения дифенилоксида и *н*-гептадекана в ее составе (расчет политермического разреза PO). Второй этап – расчет разреза $(Ph)_2$ – Z. Так как из расчета разреза PO известна температура плавления эвтектики E, решение уравнения Шредера–Ле Шателье сводится к установлению содержания дифенила в трехкомпонентной эвтектике при известном значении температуры плавления. Найденное значение в мольных долях представляет собой искомую величину содержания дифенила в сплаве эвтектического состава. Соотношение дифенилоксида и *н*-гептадекана в трехкомпонентной эвтектике известно из расчета разреза PO.

Перед экспериментальными исследованиями фазовые равновесия в системе дифенилоксид–*н*-гептадекан были рассчитаны с помощью уравнения Шредера–Ле Шателье без учета полиморфного превращения *н*-гептадекана. Расчетная фазовая диаграмма приведена на рис. 1.

Фазовая диаграмма системы $(Ph)_2O$ – *н*-$C_{17}H_{36}$ построена по расчетным данным (рис. 1) и экспериментальным данным 11 составов (табл. 1), и представлена полем однофазного равновесия выше кривой ликвидуса $ae_3b \rightarrow$ Ж и четырьмя двухфазными полями: Ж + $(Ph)_2O$, Ж + β-*н*-$C_{17}H_{36}$, $(Ph)_2O$ + β-*н*-$C_{17}H_{36}$ и $(Ph)_2O$ + α-*н*-$C_{17}H_{36}$ (рис. 2). Для каждого элемента фазовой диаграммы характерны следующие фазовые равновесия:

линия ae_3: Ж ⇆ $(Ph)_2O$ (моновариантное равновесие),

линия e_3b: Ж ⇆ β-*н*-$C_{17}H_{36}$ (моновариантное равновесие),

Таблица 1. Экспериментально изученные составы системы $(Ph)_2O$ – *н*-$C_{17}H_{36}$

Содержание компонентов				*T*, °C		
н-$C_{17}H_{36}$		$(Ph)_2O$		Ликвидуса	Солидуса	Полиморфного перехода
мас. %	мол. %	мас. %	мол. %			
30.0	23.3	70.0	76.7	25.2	13.7	10.5
50.0	41.5	50.0	58.5	21.8	13.7	10.3
60.0	51.5	40.0	48.5	17.0	11.2	10.8
64.0	55.7	36.0	44.3	15.0	12.7	10.1
65.0	56.8	35.0	43.2	13.2	13.2	10.0
66.3	58.2	33.7	41.8	14.8	13.5	9.8
70.0	62.3	30.0	37.7	16.0	13.4	11.0
90.0	86.4	10.0	13.6	21.0	13.6	11.0
93.0	90.4	7.0	9.6	21.6	–	9.9
95.0	93.1	5.0	6.9	21.6	–	10.9
97.0	95.8	3.0	4.2	21.8	–	10.0

точка e_3: Ж ⇆ $(Ph)_2O$ + β-*н*-$C_{17}H_{36}$ (нонвариантное равновесие).

Линии моновариантных равновесий пересекаются в точке e_3 с координатами: температура 13.2°C и содержании *н*-$C_{17}H_{36}$ 56.8 мол. % + $(Ph)_2O$ 43.2 мол. %. Минимальная линия кристаллизации (e_3b) соответствует выпадению из расплава кристаллов β-*н*-$C_{17}H_{36}$.

В солидусе отмечается α/β полиморфный переход *н*-гептадекана. При температуре выше полиморфного перехода α/β-*н*-$C_{17}H_{36}$, в солидусе твердыми фазами являются смесь кристаллов $(Ph)_2O$ + β-*н*-$C_{17}H_{36}$, при температуре ниже полиморфного перехода α/β-*н*-$C_{17}H_{36}$ – смесь кристаллов $(Ph)_2O$ + α-*н*-$C_{17}H_{36}$.

Сравнение экспериментальных и расчетных данных, полученным по системе дифенилоксид–*н*-гептадекан, приведено в табл. 2.

Следовательно, эвтектики в ограняющих двухкомпонентных системах трехкомпонентной системы характеризуются следующими значениями:

– в системе дифенил–дифенилоксид температура плавления эвтектики составляет 285.45 K при содержании дифенила 26.5 мас. % и дифенилоксида 73.5 мас. %, энтальпия плавления эвтектического сплава – 98.2 кДж/кг [2];

– в системе дифенил–*н*-гептадекан температура плавления эвтектики составляет 290.35 K при содержании дифенила 18.7 мас. % и *н*-гептадекана 81.3% мас., энтальпия плавления эвтектического сплава – 117.3 кДж/кг [9];

– в системе дифенилоксид–*н*-гептадекан температура плавления эвтектики – 286.35 K, при содержании дифенилоксида 35.0 мас. % и *н*-гептадекана 65.0 мас. % энтальпия плавления эвтектического сплава – 117.9 кДж/кг.

В результате расчетов по приведенному алгоритму были определены характеристики трехкомпонентной эвтектики *E*: 40.9% мас. *н*-гептадекана, 12.9 мас. % дифенила и 46/2 мас. % дифенилоксида, температура плавления T_E = 266.25 K (рис. 3).

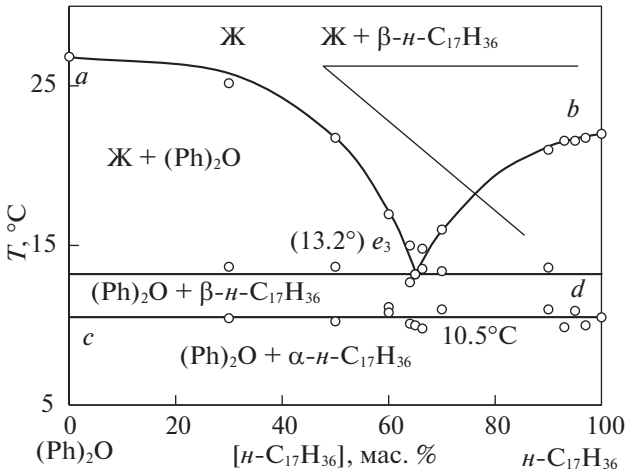

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы дифенилоксид–*н*-гептадекан.

Таблица 2. Сравнение расчетных и экспериментальных данных в системе дифенилоксид – *н*-гептадекан

Метод	[*н*-$C_{17}H_{36}$], мас. %	T_e, K
Расчет методом Шредера – Ле Шателье	53.4	281.55
Эксперимент	65.0 ± 2	286.35 ± 0.25
Среднее относительное отклонение от экспериментальных данных, %	17.8	1.68

Экспериментальные исследования проводили согласно правилам проекционно-термографического метода (ПТГМ) [10]. На концентрационный треугольник нанесены данные по исходным компонентам (температуры плавления), по двухкомпонентным системам (температуры плавления и составы эвтектик e_1, e_2, e_3). Фазовые равновесные состояния для элементов треугольника составов тройной системы приведены в табл. 3. Максимальное поле кристаллизации принадлежит более тугоплавкому компоненту $(Ph)_2$.

В поле кристаллизации дифенила для экспериментального исследования выбран политермический разрез РО [Р: $(Ph)_2$ 30.9 мол. %, $(Ph)_2O$ 69.1 мол. %, О: $(Ph)_2$ 40.0 мол. %, *н*-$C_{17}H_{36}$ 60.0 мол. %]. Двойные эвтектики e_2 и e_3 расположены возле вершины *н*-$C_{17}H_{36}$, поэтому при планировании эксперимента выбраны для изучения на микрокалориметре составы, отвечающие фигуративным точкам 1–5 и $\bar{E}$ (табл. 4).

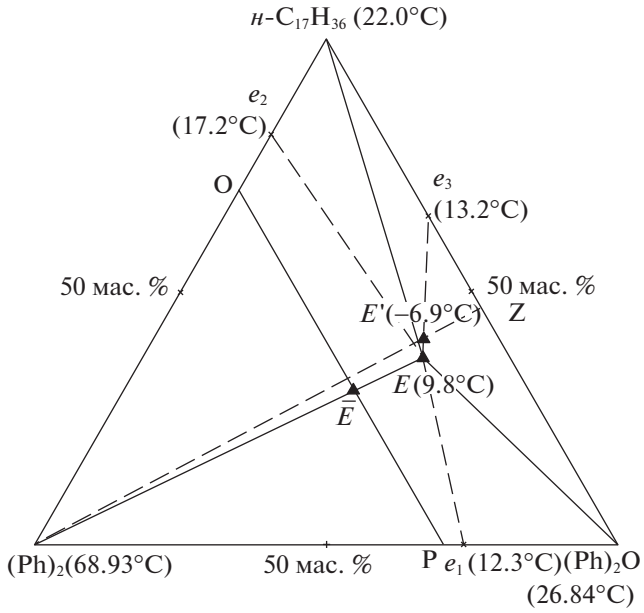

Рис. 3. Фазовый комплекс системы дифенил–дифенилоксид–*н*-гептадекан с расчетными E' и экспериментальными E данными (мас. %).

Из *T*–*x*-диаграммы политермического разреза РО была определена температура плавления E, выявлено направление $\bar{E}$ на эвтектику и установлено соотношение дифенилоксида и *н*-$C_{17}H_{36}$ в ней: $(Ph)_2O$ 57.1 мас. %, *н*-$C_{17}H_{36}$ 42.9 мас. %. *T*–*x*-диаграмма политермического разреза РО показана на рис. 4. Исследование *T*–*x*-диаграммы разреза $(Ph)_2 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$ (рис. 5), исходящего из полюса кристаллизации $(Ph)_2$ и проходящего через направление на эвтектику $\bar{E}$, позволило выявить состав эвтектики E в трехкомпонентной системе. Эвтектический сплав содержит 15.0 мас. % дифенила + 48.5 мас. % дифенилового эфира + + 36.5 мас. % *н*-гептадекана; $t_{пл}$ = 9.8°C (282.95 K).

Сравнение данных, полученных методом Шредера–Ле Шателье и эксперимента, представлено в табл. 5.

Отклонение расчетных данных по температуре плавления и составе эвтектики от экспериментальных свидетельствует о наличии в исследуемой системе межмолекулярного взаимодействия, которое может быть учтено с помощью коэффициентов активности компонентов системы. Существующие расчетные методы определения коэффициентов активности (ASOG, UNIFAC и др.) используют константы взаимодействия групп, определение которых проводят с помощью экспериментальных данных по системам, близким к прогнозируемым. Учитывая, что количество данных по фазовым равновесиям в системах дифенил–дифенилоксид–*н*-алкан достаточно мало, прогнозирование с использованием указанных методов не представляется возможным.

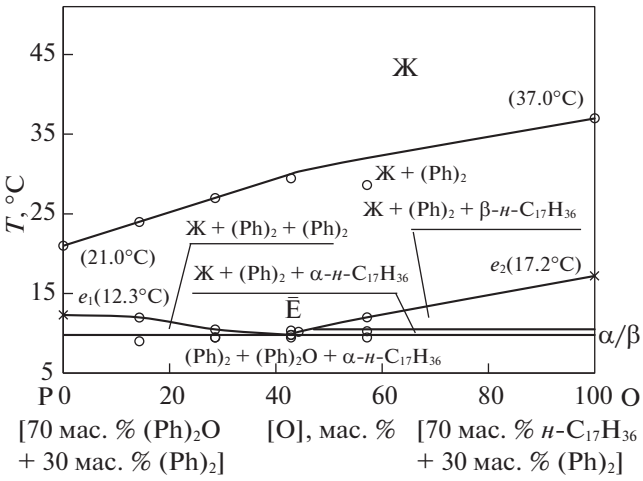

Рис. 4. *T*–*x*-диаграмма разреза РО трехкомпонентной системы дифенил–дифенилоксид–*н*-гептадекан.

Таблица 3. Фазовые реакции в системе дифенил–дифенилоксид–*н*-гептадекан

Элемент диаграммы	Условия равновесия	Фазовые реакции
$(Ph)_2e_2Ee_1$, поле	Дивариантное	Ж ⇆ $(Ph)_2$
$(Ph)_2Oe_3Ee_1$, поле	Дивариантное	Ж ⇆ $(Ph)_2O$
н-$C_{17}H_{36}e_2Ee_3$, поле	Дивариантное	Ж ⇆ β-*н*-$C_{17}H_{36}$
e_2E, линия	Моновариантное	Ж ⇆ $(Ph)_2$ + β-*н*-$C_{17}H_{36}$
e_3E, линия	Моновариантное	Ж ⇆ $(Ph)_2O$ + β-*н*-$C_{17}H_{36}$
e_1E, линия	Моновариантное	Ж ⇆ $(Ph)_2$ + $(Ph)_2O$
E, точка	Нонвариантное	Ж ⇆ $(Ph)_2$ + $(Ph)_2O$ + β-*н*-$C_{17}H_{36}$

Кроме температуры плавления для сплавов эвтектических составов систем дифенилоксид–*н*-гептадекан и дифенил–дифенилоксид–*н*-гептадекан дополнительно измерили плотность, температуру вспышки в открытом тигле, энтальпию плавления, температуру кипения. Значения энтропии плавления сплавов эвтектических составов исследуемых систем рассчитывали по формуле:

$$\Delta_m S_e = \Delta_m H / T_e,$$

где $\Delta_m S$ – энтропия плавления сплава эвтектического состава, Дж/(моль K); $\Delta_m H$ – энтальпия плавления сплава эвтектического состава, Дж/моль; T_e – температура плавления сплава эвтектического состава, K.

Выбор этих параметров обусловлен значимостью при выборе теплоносителя в процессе расчета теплообменного аппарата.

Таблица 4. Экспериментально изученные составы системы $(Ph)_2$–$(Ph)_2O$–*н*-$C_{17}H_{36}$

Номер фигуративной точки	Компоненты	Состав, мас. %	T, °C
1	$(Ph)_2$	70	t_1 = 9.88
	$(Ph)_2O$	17	t_2 = 10.88
	н-$C_{17}H_{36}$	13	t_3 = 53.29
2	$(Ph)_2$	47	t_1 = 10.61
	$(Ph)_2O$	30	t_2 = 13.73
	н-$C_{17}H_{36}$	23	t_3 = 35.22
3	$(Ph)_2$	30	t_1 = 9.01
	$(Ph)_2O$	60	t_2 = 12.0
	н-$C_{17}H_{36}$	10	t_3 = 24.0
4	$(Ph)_2$	30	t_1 = 9.5
	$(Ph)_2O$	50	t_2 = 10.5
	н-$C_{17}H_{36}$	20	t_3 = 27.0
$\bar{E}$	$(Ph)_2$	30	t_1 = 9.5
	$(Ph)_2O$	40	t_2 = 10.37
	н-$C_{17}H_{36}$	30	t_3 = 29.47
5	$(Ph)_2$	30	t_1 = 9.5
	$(Ph)_2O$	30	t_2 = 10.28
	н-$C_{17}H_{36}$	40	t_3 = 12.01
			t_4 =28.62
E	$(Ph)_2$	15	t_1 = 9.8
	$(Ph)_2O$	48.5	t_2 = 10.96
	н-$C_{17}H_{36}$	36.5	

Таблица 5. Сравнение экспериментальных и расчетных данных в системе дифенил–дифенилоксид–*н*-гептадекан

Метод	[*н*-$C_{17}H_{36}$, %] мас. %	T_e, K
Расчет методом Шредера – Ле Шателье	40.9	266.5
Эксперимент	36.5 ± 2	282.9 ± 0.25
Среднее относительное отклонение от экспериментальных данных	12.1%	5.8%

Таблица 6. Свойства сплава эвтектического состава

Параметр	дифенилоксид – *н*-гептадекан	дифенил – дифенилоксид – *н*-гептадекан
ρ, г/см^3	0.7926 ± 0.0005	0.9323 ± 0.0005
T, K	133 ± 1.00	393.15 ± 1.00
$\Delta_m H$, кДж/кг	117.9 ± 12.0	84.69 ± 6.3
$\Delta_m S$, Дж/(моль K)	86.4	56.1
$T_{кип}$, K	565.65 ± 1.00	537.15 ± 1.00

Обозначения: ρ – плотность при 298.15 K, T – температура вспышки в открытом тигле, $\Delta_m H$ – энтальпия плавления, $\Delta_m S$ – энтропия плавления, $T_{кип}$ – температура кипения.

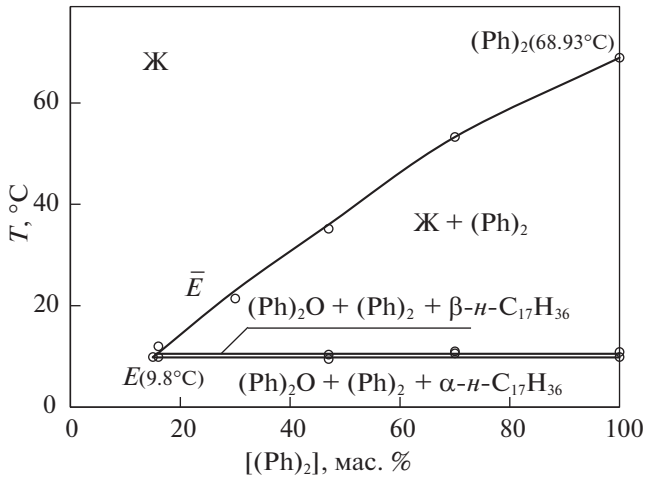

Рис. 5. *T–x*- диаграмма разреза $(Ph)_2 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$ в трехкомпонентной системе дифенил–дифенилоксид–*н*-гептадекан.

Таким образом, изучение фазовых равновесий методом ДТА позволило установить следующие значения температур плавления эвтектик и содержанию компонентов:

в двухкомпонентной системе дифенилоксид–*н*-гептадекан: T_E = 286.35 K, $(Ph)_2O$ – 35.0 мас. % и *н*-$C_{17}H_{36}$ – 65.0 мас. %;

в трехкомпонентной системе дифенил–дифенилоксид–*н*-гептадекан: T_E = 282.95 K, $(Ph)_2$ – 15.0 мас. %, $(Ph)_2O$ – 48.5 мас. % и *н*-$C_{17}H_{36}$ – 36.5 мас. %.

Метод с использованием уравнения Шредера–Ле Шателье может быть использован для предварительного прогнозирования фазовых равновесий в подобных трехкомпонентных органических эвтектических системах.

В соответствии с полученными данными, составы, отвечающие эвтектике в системах дифенилоксид–*н*-гептадекан и дифенил–дифенилоксид–*н*-гептадекан могут быть рекомендованы к использованию в качестве теплоносителя, с температурным диапазоном эксплуатации от 286 до 560 K и от 290 до 537 K соответственно.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Самарского государственного технического университета. Проект № 4.5534.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каган С.З., Чечеткин А.В.* Органические высокотемпературные теплоносители и их применение в промышленности. М.: “Гос. науч.-технич. изд. химич. литер.”, 1951. 172 с.
2. *Чечеткин А.В.* Высокотемпературные теплоносители. М.: Энергия, 1971. 496 с.
3. *Мощенский Ю.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143–144.
4. ASTM E 967-97 “Standard Practice for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers”.
5. ГОСТ 4333-87. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле. М.: ФГУП “СТАНДАРТИНФОРМ”, 2008. 6 с.
6. ГОСТ 18995.1-73. Продукты химические жидкие. Методы определения плотности. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 4 с.
7. *Гаркушин И.К., Колядо А.В., Дорохина Е.В.* Расчет и исследование фазовых равновесий в двойных системах из органических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2011, 191 с.
8. *Гаркушин И.К., Дорохина Е.В., Колядо А.В.* // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 16. № 3. С. 41.
9. *Гаркушин И.К., Колядо А.В., Яковлев И.Г.* // Нефтяная провинция. 2016. № 3. С. 128.
10. *Трунин А.С., Космынин А.С.* Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентной системе. Куйбышев, 1977. 68 с. – Деп. в ВИНИТИ 12.04.77. № 1372–77.