

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.012:016

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ
ДИФЕНИЛ-*n*-ТЕТРАКОЗАН

© 2022 г. С. А. Морозов^а, И. Г. Яковлев^{а,*}, И. К. Гаркушин^а, А. В. Колядо^а, Ю. В. Мощенский^а

^аСамарский государственный технический университет, Самара, 443100, Россия

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

Поступила в редакцию 28.06.2021 г.

После доработки 16.10.2021 г.

Принята к публикации 18.10.2021 г.

Изучены фазовые равновесия “твердое–жидкость” в двухкомпонентной системе дифенил – *n*-тетракозан. Выявлено, что данная система является эвтектической. Для теоретического исследования системы применены уравнение Шредера, методы UNIFAC и UNIFAC Dortmund. Экспериментальные исследования проведены с помощью метода дифференциального термического анализа на установке DSC. Результаты расчетных и экспериментальных исследований представлены в виде *T*–*x*-диаграммы системы. Экспериментально определены координаты эвтектики – температура плавления и состав.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, дифенил, *n*-тетракозан, эвтектика

DOI: 10.31857/S0044453722050223

Исследование систем из органических веществ и построение фазовых диаграмм, установление характера взаимодействия между веществами позволяют определить поведение компонентов в смесях и свойства смесей. Особый интерес представляют низкоплавкие системы, при изучении которых выявляют низкоплавкие невариантные смеси, обладающие хорошей теплопроводностью и теплоемкостью, низкой летучестью, малым коэффициентом объемного расширения при фазовом переходе. Эти свойства необходимы для получения теплоаккумулирующих материалов и теплоносителей для тепловых аккумуляторов и теплообменников [1]. В качестве теплоаккумулирующих веществ используют *n*-алканы, воск, парафин, полиэтиленгликоль и другие различные смеси [2].

Цель данной работы изучение фазовых равновесий в системе дифенил – *n*-тетракозан и определение свойств эвтектического сплава для возможного применения в качестве теплоносителя или теплоаккумулирующего вещества.

Расчеты проводили с применением уравнения Шредера [3], методов UNIFAC и UNIFAC Dortmund. Указанные методы широко применяются при планировании эксперимента и оценки фазовых равновесия в многокомпонентных органических системах, в том числе в зарубежных работах. Среди них можно назвать работу [4], посвященную исследованиям равновесия фаз в жирных кислотах с применением уравнения

Шредера, а также работы [5–9], в которых методы используются UNIFAC и UNIFAC Dortmund. Некоторые исследования равновесия фаз “твердое–жидкость” для систем, содержащих *n*-алканы, приведены в работах [10–12].

Экспериментальные исследования осуществляли с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) с использованием дифференциального сканирующего калориметра теплового потока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является двухкомпонентная система дифенил – *n*-тетракозан (рис. 1). В табл. 1 указаны основные характеристики используемых соединений.

Перед проведением эксперимента методом ДТА были определены температуры фазовых переходов для применяемых соединений. В справочной литературе встречаются разные значения фазовых переходов для индивидуальных соединений. Так, для дифенила опубликовано ~200 различных значений температуры плавления, для фазовых переходов *n*-тетракозана – 35 значений [15]. Диапазон значений по справочным данным и результаты определения методом ДТА для каждого вещества приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, измеренные значения температуры плавления соответствуют диапазону значений, приведенных в справочной литерату-

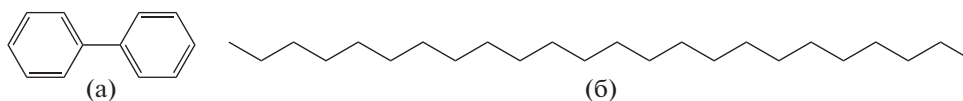


Рис. 1. Структурные формулы молекул: а – дифенил, б – *n*-тетракозан.

ре, в связи с этим чистоту компонентов и точность калибровки можно считать удовлетворительными.

Экспериментальные исследования проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра теплового потока (микрокалориметр DSC-500) [17], термостатирование холодных спаев осуществляли с помощью ультратермостата U-10. Точность измерения температуры составляла ±0.25 К. Регистрацию тепловых эффектов осуществляли с помощью ПЭВМ с программным обеспечением DSC Tools 2.0. Исследования проводили в диапазоне температур от 10 до 70°C, используя в качестве охлаждающего агента сухой лед. Образцы нагревали со скоростью 4 К/мин. Постоянную скорость нагрева обеспечивали с помощью программатора, встроенного в микрокалориметр. Данную скорость подбирали экспериментально. Перед началом работы по реперным веществам проверяли точность калибровки. В качестве эталона, не имеющего фазового перехода в изучаемом диапазоне температур, использовали пустой алюминиевый тигель. Температуру плавления определяли с помощью минимума на графике первой производной, взятой от экспериментального пика на кривой ДТА, отвечающей плавлению образца. Максимум на первой производной соответствует точке на экзотермическом пике, через которую в программе DSC Tools 2.0 проводили касательную к стороне экспериментального пика. Данную функцию реализовали в соответствии с рекомендациями ICTAC. Температуру ликвидуса и солидуса определяли одинаково описанным выше способом.

Экспериментальные смеси готовили на основании данных *T*-*x*-диаграммы, полученной по уравнению Шредера. Для исследования использовали образцы массой от 10 до 15 мг, которые готовили гравиметрически на весах AND HR-300, (Japan). Стандартное отклонение взвешивания составляло 0.0002 г.

Для сплава эвтектического состава определяли энтальпию плавления фазового перехода “твердое тело–жидкость”. Энтальпию плавления эвтектического сплава устанавливали с помощью расчета площади пика на термограмме. Для этого предварительно измеряли площадь пика плавления для *n*-октадекана, циклододекана, дифенила и *n*-тетракозана. По результатам измерений составляли градуировочную таблицу, из которой рассчитывали калибровочный коэффициент для определения энтальпии плавления эвтектического сплава (табл. 3).

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Исходные вещества дифенил – *n*-тетракозан различаются не только температурами плавления, но и строением молекул в твердом состоянии. Поэтому можно предполагать полную взаимную растворимость в жидком состоянии компонентов и полную нерастворимость в твердом состоянии. Для расчета положения эвтектики использовали следующие методы: уравнение Шредера и модифицированное уравнение Шредера, включающее коэффициент активности. Уравнение Шредера рассматривает фазовые равновесия в системе в предположении об идеальности растворения, в то время как введение в уравнение коэффициентов активности позволит оценить величину отклонения от идеальности. Перед началом эксперимента коэффициенты активности определяли расчетными методами UNIFAC и UNIFAC Dortmund. Разные варианты метода UNIFAC выбирали в целях сравнения между собой в точности прогнозирования в системах подобного рода, так как данная система ранее изучена не была.

Уравнение Шредера имеет вид:

$$\ln x_i = \frac{\Delta_{пл} H_i (T - T_{пл,i})}{RT_{пл,i} T}, \quad (1)$$

Таблица 1. Основные характеристики применяемых соединений

Вещество	Брутто-формула	Содержание основного вещества	Энтальпия плавления, кДж/моль	Температура кипения, °С	Молярная масса, г/моль
Дифенил	C ₁₂ H ₁₀	Не менее 98%	19.7 [14]	255.95 [13]	154.21 [15]
<i>n</i> -тетракозан	<i>n</i> -C ₂₄ H ₅₀	Не менее 98%	59.31 [16]	391.35 [13]	338.65 [15]

где x_i – мольная доля компонента; $\Delta_{\text{пл}}H_i$ – энтальпия плавления компонента, Дж/моль; $T_{\text{пл},i}$ – температура плавления чистого компонента, К; R – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль К). Энтальпии плавления для дифенила и для *n*-тетракозана приведены в табл. 1.

При расчете по уравнению Шредера раствор считается идеальным, и коэффициент активности компонента принимается равным 1. Данное уравнение можно применить для описания хода ликвидуса системы как со стороны первого, так и со стороны второго компонента. Пересечение кривых ликвидуса дает точку эвтектики. В связи с этим для нахождения эвтектики необходимо решить систему уравнений относительно x_i и T :

$$\begin{cases} \ln x_1 = \frac{\Delta_{\text{пл}}H_1(T_e - T_{\text{пл},1})}{RT_{\text{пл},1}T_e}, \\ \ln x_2 = \frac{\Delta_{\text{пл}}H_2(T_e - T_{\text{пл},2})}{RT_{\text{пл},2}T_e}, \\ 1 = x_1 + x_2, \end{cases} \quad (2)$$

где T_e – температура плавления эвтектического состава, К. Методика построения фазовой диаграммы с использованием уравнения Шредера приведена в работе [3]; T - x -диаграмма системы, приведенная на рис. 2, показывает расчет с помощью системы уравнений (2).

Как было отмечено выше, в целях оценки величины межмолекулярного взаимодействия и отклонения равновесия фаз от идеальности, определяли коэффициенты активности компонентов

Таблица 2. Температуры фазовых переходов, полученные для исследуемых соединений (T) в сравнении со справочными данными (ΔT)

Вещество	Фазовый переход	T , °С	ΔT , °С
Дифенил	Твердое → жидкость	71.8	68.4–71.9
<i>n</i> -Тетракозан	$\alpha \rightarrow \beta$	48.1	45.8–48.2
	$\beta \rightarrow \text{Ж}$	50.6	50.4–50.7

Таблица 3. Энтальпии плавления реперных веществ при определении энтальпии плавления эвтектики

Вещество	Энтальпия плавления	
	Дж/г	кДж/моль
<i>n</i> -Октадекан	236.2	60.1
Циклододекан	87.9	14.8
Дифенил	127.7	19.7
<i>n</i> -Тетракозан	169.23	57.3 [16]
Эвтектический сплав дифенил – <i>n</i> -тетракозан	261.5	87.1

в эвтектической смеси. Для этого использовали модифицированное уравнение Шредера с введением в него коэффициента активности:

$$\ln x_i \gamma_i = \frac{\Delta_{\text{пл}}H_i(T_e - T_{\text{пл},i})}{RT_{\text{пл},i}T_e}, \quad (3)$$

где γ_i – коэффициент активности компонента i . Расчет коэффициентов активности по методам

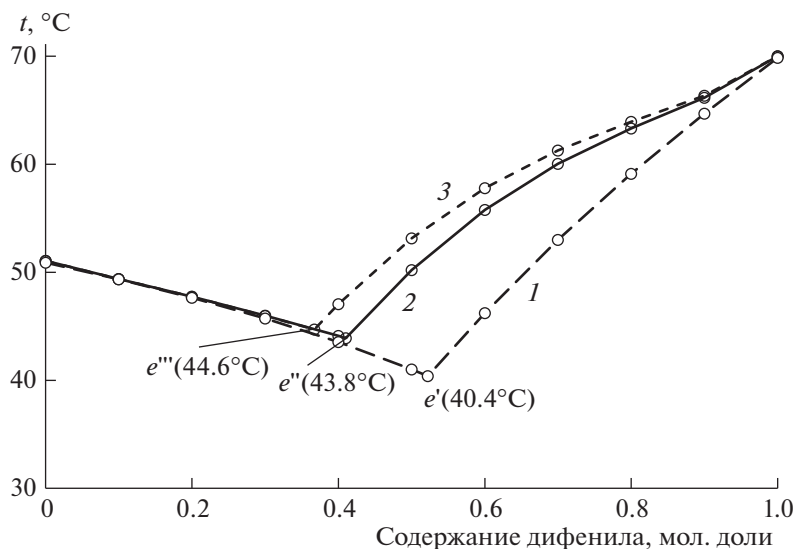


Рис. 2. Диаграммы плавкости системы $(\text{Ph})_2 - n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$, рассчитанные по уравнению Шредера (1) и по методам UNIFAC (2) и UNIFAC Dortmund (3).

Таблица 4. Группы атомов по методу UNIFAC

Компонент	Группа	Количество групп
Дифенил	АСН	12
<i>n</i> -Тетракозан	СН ₃	2
	СН ₂	22

Таблица 5. Группы атомов по методу UNIFAC Dortmund

Компонент	Группа	Количество групп
Дифенил	АСН	10
	АС	2
<i>n</i> -Тетракозан	СН ₃	2
	СН ₂	22

UNIFAC [18, 19] и UNIFAC Dortmund [20] основывается на уравнении:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R, \quad (4)$$

где γ_i^C – комбинаторная часть коэффициента активности, γ_i^R – остаточная часть коэффициента активности; их подробный расчет приведен в [18–20]. Так как метод UNIFAC Dortmund до сих пор дополняется и пересматривается, актуальные значения параметров групп доступны в [21]. Отличия одного метода от другого достаточно существенны и включают в себя разные принципы расчета параметров группового взаимодействия и разные параметры групп, о чем подробно описано в [18–20]. В процессе расчета коэффициента активности по методам UNIFAC соединения необходимо представить как группы атомов. Группы атомов, на которые разбивали изучаемые соединения при расчете, представлены в табл. 4 и 5. Полученные значения коэффициентов активности указанными методами подставляли в уравнение (3) и проводили расчет фазовых равновесий.

Коэффициент активности также можно определить методом из экспериментальных данных по исследованию равновесия фаз в системе. В этом случае из уравнения (3) необходимо выразить коэффициент активности:

$$\ln \gamma_i = \frac{\Delta_{пл} H_i (T_e - T_{пл,i})}{RT_{пл,i} T_e} - \ln x_i. \quad (5)$$

Результаты определения коэффициентов активности расчетными и экспериментальными методами представлены в табл. 6.

Расчетное значение координат эвтектики по уравнению Шредера: температура плавления 40.39°C при содержании компонентов 52.2 мол. % (70.57 мас. %) дифенила и 47.8 мол. % (29.43 мас. %) *n*-тетракозана (рис. 2).

Координаты эвтектики, полученные методом UNIFAC: температура плавления 43.76°C при содержании компонентов 41.0 мол. % (60.41 мас. %) дифенила и 59 мол. % (39.59 мас. %) *n*-тетракозана (рис. 2).

Координаты эвтектики, полученные по методу UNIFAC Dortmund: температура плавления 44.56°C при содержании компонентов 37.0 мол. % (56.01 мас. %) дифенила и 63.0 мол. % (43.99 мас. %) *n*-тетракозана (рис. 2).

Перед планированием эксперимента на аппарате ДСК были исследованы смеси, установленные по результатам планирования методами Шредера, UNIFAC и UNIFAC Dortmund. По результатам исследования на всех кривых ΔT отмечались два термоэффекта, один из которых соответствует температуре ликвидуса. На рис. 3 приведена термограмма сплава, который по методу UNIFAC Dortmund соответствует эвтектике, однако, по результатам эксперимента не является эвтектическим.

В связи с этим, потребовались дополнительные экспериментальные исследования, в результате которых на основании двух граничных и восьми внутренних составов была построена экспериментально T - x -диаграмма двухкомпонентной системы (рис. 4), установлен состав эвтектики, которая представлена двумя однофазными полями: полем жидкости выше ликвидуса и по-

Таблица 6. Сравнение полученных данных по эвтектической смеси

	Эксперимент	Шредер	UNIFAC	UNIFAC Dortmund
Содержание <i>n</i> -тетракозана, мол. доли	91.5	47.8	59.0	63.0
Содержание дифенила, мол. доли	8.5	52.2	41.0	37.0
Температура эвтектики, °С	42.95	40.39	43.76	44.56
Коэффициент активности <i>n</i> -тетракозана в эвтектике	0.6282		1.0426	1.0283
Коэффициент активности дифенила в эвтектике	6.5353		1.3816	1.5741

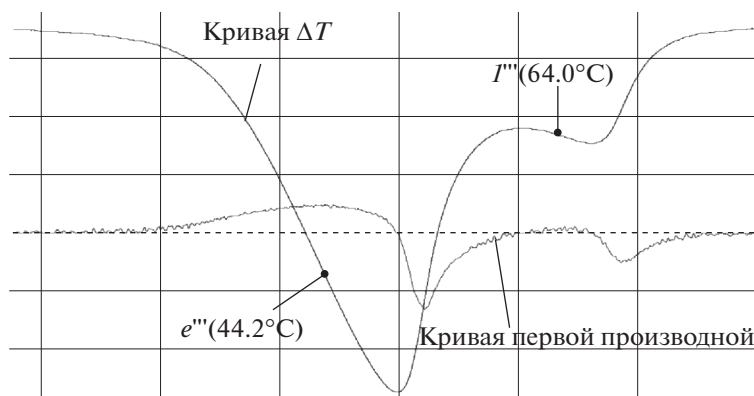


Рис. 3. Кривая ΔT смеси эвтектического состава, рассчитанной по методу UNIFAC Dortmund.

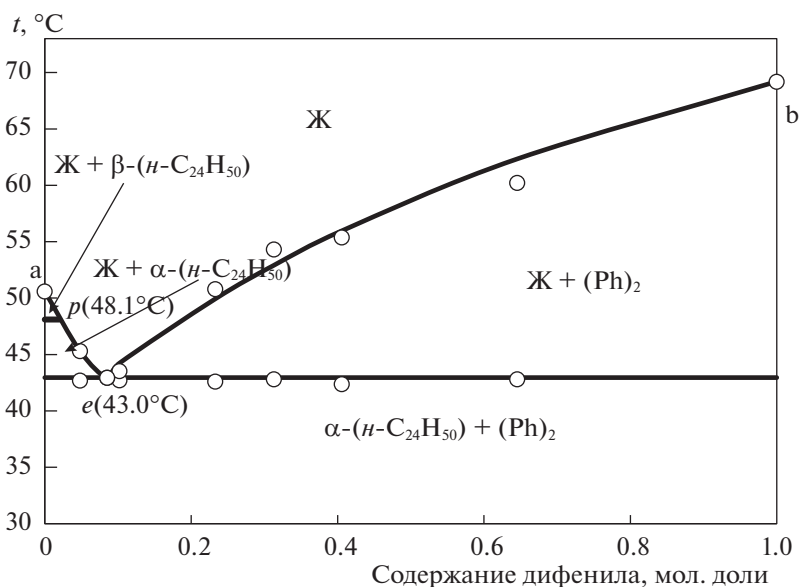


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы $(\text{Ph})_2 - n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$, построенная по результатам эксперимента.

лем твердых фаз $\alpha\text{-(}n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}) + (\text{Ph})_2$ в солидусе, а также тремя двухфазными полями: $\text{Ж} + \alpha\text{-(}n\text{-C}_{24}\text{H}_{50})$, $\text{Ж} + \beta\text{-(}n\text{-C}_{24}\text{H}_{50})$, $\text{Ж} + (\text{Ph})_2$. Ликвидус системы представлен тремя кривыми моновариантных равновесий – ap , pe и be . Кривые pe и be пересекаются в двойной эвтектике с температурой плавления 42.95°C и содержанием дифенила 8.5 мол. % (17 мас. %) и n -тетракозана 91.5 мол. % (83 мас. %) (рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для каждого элемента фазовой диаграммы (рис. 4, 5) характерны следующие фазовые реакции:

линия ap : $\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha\text{-(}n\text{-C}_{24}\text{H}_{50})$ (моновариантное равновесие),

линия pe : $\text{Ж} \rightleftharpoons \beta\text{-(}n\text{-C}_{24}\text{H}_{50})$ (моновариантное равновесие),

линия eb : $\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{Ph})_2$ (моновариантное равновесие),

точка e : $\text{Ж} \rightleftharpoons \beta\text{-(}n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}) + (\text{Ph})_2$ (инвариантное равновесие).

В табл. 6 приведены сравнительные данные для эвтектической смеси системы. Отклонения расчетных данных состава эвтектики и температуры плавления от экспериментальных данных указывают на наличие в системе взаимодействий между молекулами.

Как видно из табл. 6, все три метода демонстрируют значительное отклонение состава эвтектики от результатов эксперимента, что может свидетельствовать о сильном межмолекулярном взаимодействии в этой системе. В то же время

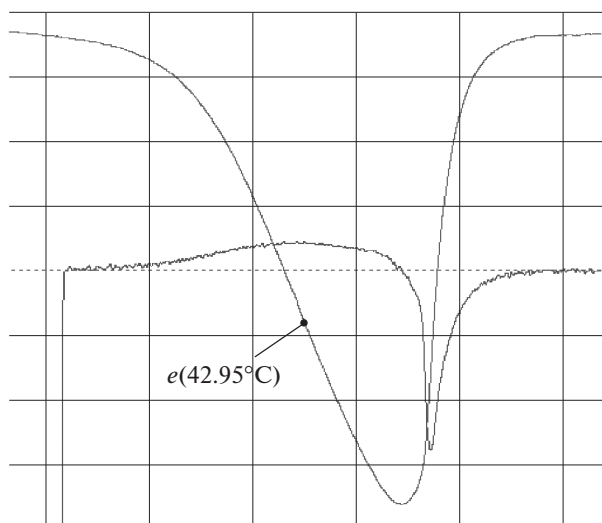


Рис. 5. Кривая ΔT эвтектики, установленной по результатам эксперимента.

температура эвтектики прогнозируется достаточно точно. Максимальное отклонение составило всего 0.81% или 2.56 К (уравнение Шредера).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученная система дифенил–*n*-тетракозан относится к системам эвтектического типа. Экспериментально определенные параметры эвтектики: температура плавления 42.95°C, содержание компонентов – дифенила – 8.5 мол. % (17 мас. %) и *n*-тетракозана – 91 мол. % (83 мас. %).

Расчет ликвидуса системы дифенил–*n*-тетракозан, проведенный по уравнению Шредера, показывает отклонение от данных эксперимента, что свидетельствует о наличии межмолекулярных взаимодействий в изученной системе. Межмолекулярные взаимодействия оценены тремя разными методами посредством коэффициентов активности. Полученные коэффициенты активности для дифенила в эвтектическом сплаве составляют по данным эксперимента 6.5353, по расчету методами UNIFAC – 1.3816, UNIFAC Dortmund – 1.5741.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

БЛАГОДАРНОСТИ

Коллектив авторов выражает благодарность Яковлевой Светлане Игоревне за помощь в подготовке и оформлении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов И.Г., Бадьштов К.М., Бнатов С.А. и др. Топлива, смазочные материалы, технические жид-

кости. Ассортимент и применение: Справочник. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Техинформ, 1999. 596 с.

2. Резницкий Л.А. Обратимое аккумулирование тепла. М.: Наука, 1996. 91 с.

3. Гаркушин И.К., Колядо А.В., Дорохина Е.В. Расчет и исследование фазовых равновесий в двойных системах из органических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 191.

4. Pin Zhao, Qinyan Yue, Hongtao He et al. // Applied Energy. 2014. V. 115. P. 483. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.10.048>

5. Christian L. Silveira, Alessandro C. Galvão, Weber S. Robazza et al. // Fluid Phase Equilibria. 2021. V. 535. P. 112970. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.112970>

6. Mohammad Saeed Afsharian, Aliakbar Paraj // J. Mol. Liq. 2021. V. 333. P. 115926. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115926>

7. Débora Costa do Nascimento, Natália Daniele Dorighello Carareto, Antonio Marinho Barbosa Neto et al. // Fuel. 2020. V. 281. P. 118717. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118717>

8. Fabiele Bernardi, Alessandro C. Galvão, Pedro F. Arce et al. // Fluid Phase Equilibria. 2020. V. 519. P. 112651. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112651>

9. Nayereh Sadat Mousavi, Ascención Romero-Martínez, Luis Felipe Ramírez-Verduzco // Fluid Phase Equilibria. 2020. V. 507. P. 112430. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112430>

10. Yakovlev I.G., Garkushin I.K., Kolyado A.V. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018 г. V. 131. № 1. P. 455–461.

11. Yakovlev I.G., Garkushin I.K. and Kolyado A.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 4. P. 614.

12. Yakovlev. I.G., Garkushin I.K., Kolyado A.V. // Ibid. 2017. V. 91. № 6. P. 1146.

13. Weast R.C., Grasselli J.G. CRC Handbook of Data on Organic Compounds, 2nd Edition, ed(s). CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1989, p. 1.

14. Khimeche K., Dahmani A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2006. V. 84. № 1. P. 47.

15. NIST Chemistry WebBook, SRD 69. <https://webbook.nist.gov/> Дата обращения 14.05.2021.

16. Domanska U., Wyrzykowska-Stankiewicz D. // Thermochim. Acta, 1991. № 179. P. 265.

17. Мощенский Ю.В. // Приборы и техника эксперимента. 2003. Т. 6. С. 143.

18. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар. Л.: Химия, 1989. С. 344.

19. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Пер. с англ. Под ред. Б.И. Соколовой, 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.

20. Weidlich U., Gmehling J. // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. № 26. С. 1372.

21. <http://unifac.ddbst.de/modified-unifac.html>. Дата обращения 21.05.2021.